

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS SULFOBELÍTICOS
SINTETIZADOS A PARTIR DO RESÍDUO DE BAUXITA

Gustavo Mattos Fortes

São Carlos
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS SULFOBELÍTICOS
SINTETIZADOS A PARTIR DO RESÍDUO DE BAUXITA**

Gustavo Mattos Fortes

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F738oc

Fortes, Gustavo Mattos.

Obtenção e caracterização de cimentos sulfobelíticos sintetizados a partir do resíduo de bauxita / Gustavo Mattos Fortes. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

158 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cimento. 2. Cimentos especiais. 3. Cimentos sulfobelíticos. 4. Lama vermelha. 5. Resíduo de bauxita. 6. Sulfoaluminato de cálcio. I. Título.

CDD: 620.135 (20ª)

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais com Ênfase em Cerâmicas e Metais pelo DEMa
Universidade Federal de São Carlos-UFSCar (2010).

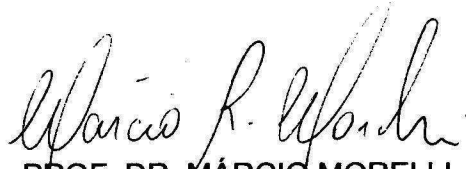
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GUSTAVO MATTOS FORTES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 18 DE MARÇO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. JOSÉ DE ANCHIETA RODRIGUES
ORIENTADOR
PPG-CEM/UFSCAR



PROF. DR. MÁRCIO MORELLI
PPG-CEM/UFSCAR



DR. JORGE GALLO
ALCOA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família, pelos exemplos e ensinamentos, proporcionando o suporte essencial para eu concluir esta dissertação. Em especial agradeço ao meu falecido pai que me ensinou a amar a vida e os seus valores, a minha mãe pelo seu exemplo de força, dedicação e conquista, e a Deus pela minha vida.

Agradeço encarecidamente a orientação do Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues, que se mostrou presente e aberto para discutir e questionar a condução do trabalho, além do grande exemplo pessoal e profissional.

Agradeço também a Rafaela Lourenço e Thiago Balbino pela amizade, trabalho em equipe e colaborações mútuas entre trabalhos. Sou grato também a Mariana Gonçalves Dias e Eric Oliveira pela dedicação e grande colaboração na parte experimental do trabalho, a Sílvia Yamasaki pelo compartilhamento de informações sobre cimentos especiais e a Ana Paula Luz pela realização das análises de termogravimétricas (TG/ATD) no DSC. E também colegas de trabalho e de convívio no Laboratório: Caio, Dan, Marcelo Dezena, Marcelo Montini, Diogo, Eduardo, Tiago Marcolino, Guilherme e Vânia.

Sou muito grato a minha namorada, Raquel, pelo constante apoio, compreensão e suporte emocional durante os tempos mais difíceis.

Agradeço à Alcoa por manter este Projeto de pesquisa junto ao GEMM promovendo com esta parceria o avanço da pesquisa e desenvolvimento.

Como bolsista agradeço a todo fomento concedido pelo CNPq. Também sou grato pela doação de materiais pela Clanap (representante da GCC) e o IPT.

Sou imensamente grato também a UFSCar, ao DEMa e seus professores, assim como ao GEMM, por toda a contribuição e estrutura para minha formação e elaboração deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

A sociedade moderna tem um elevado e crescente padrão de consumo, demandando alta produtividade industrial e gerando enormes volumes de resíduos, resultando em uma conduta que vêm se tornando cada vez mais insustentável. O resíduo de bauxita (RB), também conhecido por lama vermelha, é o resíduo da indústria do alumínio de maior geração que é estocado em grandes depósitos impermeáveis, tornando-se assim o passivo de gerenciamento mais caro para essa indústria. Somente no Brasil a estimativa mínima de geração do RB é de 10,7 milhões de toneladas/ano. Contudo, o RB, apesar de ser alcalino, é composto de finas partículas ricas em óxidos de ferro, alumínio e silício, constituindo assim uma matéria-prima possivelmente interessante para diversas aplicações em produtos cerâmicos tradicionais, sobretudo na construção civil. Dentro desta alternativa, o uso de RB, como matéria-prima, no desenvolvimento de novos cimentos sulfobelíticos para a construção civil se mostra bastante atrativo. Estes cimentos se caracterizam pela fase de sulfoaluminato de cálcio (C_4A_3S), maiores teores de belita ($\beta-C_2S$) e ferroaluminato de cálcio (C_4AF), assim como a ausência de alita (C_3S). Decorrente desta composição estes cimentos têm apresentado vantagens econômico-ambientais e possivelmente até técnicas, quando comparados ao cimento Portland. Dentre estes benefícios, destaca-se a redução de 30% a 62% na emissão de CO_2 -equivalente, tanto pelo menor uso de calcário como pela menor temperatura de queima, trazendo também economia energética ao processo. O clínquer sulfobelítico foi sintetizado empregando as matérias-primas: calcário calcítico, gesso comercial, RB e argila São Simão. Utilizando teores expressivos de RB, de até 11,2%-p; compreendendo a influência da relação Al_2O_3/Fe_2O_3 (A/F); e adições de gesso; para a síntese do cimento sulfobelítico, foi possível desenvolver formulações satisfatórias. Estas formulações de cimento sulfobelítico apresentaram, porosidade aparente e resistência mecânica equivalentes a cimentos Portland comerciais (CPII-Z32 e CPV-ARI), além da formação de produtos de hidratação semelhante ao um cimento de sulfoaluminato de cálcio comercial.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFOBELITIC CEMENTS
MADE WITH RED MUD
ABSTRACT**

The modern society has an elevated and increasingly pattern of consumption, demanding a high industrial productivity and generating enormous residue volumes, resulting in a conduct that is becoming each time more unsustainable. The bauxite residue (BR), also known as red mud, is the residue of biggest generation by the aluminum industry, being stocked in large impermeable deposits, being this way the passive of the highest management cost for this industrial sector. Only in Brazil the minimum estimative of BR generation is of 10.7 million tons/year. Nevertheless, the BR, although alkaline, is composed by fine particles rich in iron, aluminum and silicon oxides, consisting therefore in a raw material of possible interests for many applications in traditional ceramics, mainly in civil construction. In this alternative, the use of BR, as a raw material, in the development of new sulfobelite cements for civil construction shows itself very attractive. These cements are characterized by the calcium sulfoaluminate phase (C_4A_3S), higher contents of belite ($\beta-C_2S$) and calcium ferrialuminate (C_4AF), as well as the absence of alite (C_3S). Due to this composition these cements have been showing economic-environmental, and possibly even technical, advantages over Portland cement. From their benefits, highlights a reduction of 30% to 62% on equivalent CO_2 emissions, as for less limestone used, as well as, lower burning temperature, bringing also energy reduction in the process. The sulfobelite clinker was synthesized using the raw materials: limestone, commercial gypsum, BR and São Simão clay. Using expressive BR content, up to 11.2wt%; understanding the influence of Al_2O_3/Fe_2O_3 (A/F) ratio; and gypsum additions; for the synthesis of sulfobelite cements it was possible to develop satisfactory formulations. These sulfobelite cement formulations presented apparent porosity and mechanical strength equivalent to commercial Portland cement (CPII-Z32 and CPV-ARI), else than the formation of hydration products similar to a commercial calcium sulfoaluminato cement.

PUBLICAÇÕES

FORTES; G. M.; BALBINO, T. G. F.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Avaliação do uso de resíduo de bauxita como aditivo pozolânico no cimento Portland. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE. Junho, 2011.

BALBINO, T. G. F., FORTES; G. M.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Resistência ao ataque ácido de argamassas de cimento Portland produzido com resíduo de bauxita como aditivo pozolânico. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE. Junho, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xv
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. O RB e as dificuldades do seu gerenciamento	3
2.1.1. Produção do alumínio e a geração do RB	3
2.1.2. Características do RB	7
2.1.2.3. Volume de geração	10
2.1.2.4. Implicações ambientais.....	11
2.1.3. Aplicações em prática	14
2.2. Cimentos para a Construção Civil.....	15
2.2.1. Constituintes	17
2.2.2. Cimento Portland	28
2.2.3. Cimentos Sulfobelíticos.....	43
3. Materiais e Métodos	59
3.1. Materiais	59
3.1.1. Matérias-primas	59
3.1.2. Materiais Complementares	64
3.2. Preparo do cimento.....	65
3.2.1. Condições de Queima.....	67
3.2.2. Adição de gesso.....	69
3.3. Caracterizações	71
4. Resultados e Discussões.....	77
4.1. Desenvolvimento de Formulações e Procedimentos	77

4.1.1.	Formulação estequiométrica	77
4.1.2.	Formulação com excesso de gesso	79
4.1.3.	Redução na temperatura de clínquerização	82
4.1.4.	Investigação da relação A/F	89
4.1.5.	Estudo da adição de gesso	101
4.1.6.	Considerações sobre o desenvolvimento das formulações..	105
4.2.	Caracterização dos cimentos	105
4.2.1.	Clínqueres e cimentos	106
4.2.2.	Pastas de cimento hidratadas	118
4.2.3.	Argamassas.....	129
4.2.4.	Aprimorando os cimentos sulfobelíticos	137
4.2.5.	Considerações sobre a caracterização dos cimentos	142
5.	Conclusões.....	145
6.	Sugestões para trabalhos futuros.....	147
7.	Referências Bibliográficas	149
8.	Apêndice A	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química (%-p), em óxidos, e perda ao fogo (PF), do RB gerado em diferentes países, regiões e lotes (WANG et al., 2005; PENG et al., 2005; HALÁSZ et al., 2005; KOMNITSAS et al., 2004; TSARKIRIDIS et al., 2004; DÍAZ et al., 2004; FREITAS, 2003; PAN et al., 2003; GENÇ et al., 2003; GONG; YANG, 2000; (KUMAR, 1998; SENAPATI, 1998; apud AGRAWAL, 2004); LOPEZ et al., 1998; OCHSENKIIHN-PETROPULU et al., 1996; ALVES, 1992; NAKAMURA et al., 1969; apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007; VANGELATOS; ANGELOPOULOS; BOUFONOS, 2009; RIBEIRO; MORELLI, 2008; MONTINI et al., 2009).	9
Tabela 2.2. Composição das fases normatizadas para 100%.....	27
Tabela 2.3. Faixas da proporção de fases presentes no clínquer Portland (TENÓRIO et al., 2003).	29
Tabela 2.4. Tipos de cimento Portland e proporções de adições (KIHARA; CENTURIONE, 2005).....	34
Tabela 2.5. Faixas de composição dos cimentos sulfobelíticos (ODLER, 2000).	44
Tabela 2.6. Efeito da composição de cimentos sulfobelíticos no desenvolvimento de resistência a compressão (MEHTA, 1980 apud ODLER, 2000).....	50
Tabela 3.1. Composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Os teores marcados com () não foram verificados.	60
Tabela 4.1. Composição química em base de óxidos da mistura inicial e proporção das fases previstas de se formarem com base na estequiometria das correspondentes reações.	78
Tabela 4.2. Formulação em termos das matérias-primas para gerar a Formulação Ajustada ao RB.....	78
Tabela 4.3. Proporção das matérias-primas para gerar as misturas com excesso de gesso.....	80

Tabela 4.4. Composição química, em base óxido das formulações: F1, F2 e F3, com excesso de gesso.	80
Tabela 4.5. Proporção das matérias-primas para gerar as misturas com variações de razão A/F.	83
Tabela 4.6. Composição química, em base óxido das formulações com variações de razão A/F.	84
Tabela 4.7. Composição de fases (%-p) obtida nos clínqueres sulfobelíticos, por análise de Rietveld.....	87
Tabela 4.8. Composição de fases calculada segundo as equações modificadas de Bogue (%-p) para os clínqueres sulfobelíticos.	88
Tabela 4.9. Quantidade de gesso (%-p) a ser adicionada para favorecer a adequada hidratação das fases, dos clínqueres FR e F3.	88
Tabela 4.10. Resistência a compressão uniaxial e porosidade aparente em 7 dias de cura das argamassas.	89
Tabela 4.11. Quadro de pesagem das misturas com diferentes valores de A/F.	89
Tabela 4.12. Composição química, em base óxido das formulações com diferentes valores de A/F.	90
Tabela 4.13. Composição de fases por DRX-Rietveld dos clínqueres F3-15, F3-18 e F3-21, para queima em 1230°C, por 0,5h.	92
Tabela 4.14. Adição de gesso calculada pela Equação 4.2 (proposta) para cada clínquer.....	94
Tabela 4.15. Quantificação das fases dos clínqueres F3-15 e F3-21 da queima e quantificação anterior (fundo cinza) e da queima e quantificação nova (fundo branco).....	102
Tabela 4.16. Adição de gesso para formar os cimentos: F3-15L e F3-21L (Equação da Literatura) e F3-15P e F3-21P (Equação Proposta).	102
Tabela 4.17. Quadro de pesagem das matérias-primas para a síntese do clínqueres sulfobelíticos.....	106
Tabela 4.18. Composição química, em base óxido das formulações.	107
Tabela 4.19. Quantificação das fases dos clínqueres sulfobelíticos sintetizados.	110

Tabela 4.20. Quantificação das fases dos cimentos sulfobelíticos sintetizados (F3-15, F3-18a, F3-21), de um cimento CSA e de dois cimentos Portland (CP-II-Z32 e CP-V-ARI).....	112
Tabela 4.21. Valores de D10, D50, D90 e área superficial específica obtidos das distribuições de tamanho de partículas dos cimentos analisados, correspondentes as distribuições apresentadas nas Figuras 4.22 a 4.27.	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquemática do processo Bayer (HUDSON, 1987).	4
Figura 2.2. Bauxita sobre trilhos de transporte (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2011).....	5
Figura 2.3. Ilustração de uma cuba eletrolítica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2011).....	7
Figura 2.4. Parte de uma projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases ternário CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ , que representa a amplitude de substituição do Fe ⁺³ por Al ⁺³ na solução sólida denominada de C4AF.	21
Figura 2.5. Formação dos produtos de hidratação do cimento Portland com o tempo (KIHARA; CENTURIONE, 2005)..	26
Figura 2.6. Processo via seca de fabricação de cimento Portland (OFFICEMEN, 1998 apud MARINGOLO, 2001).	30
Figura 2.7. Transformações de fase para a produção de clínquer, mostrando a proporção mássica das fases, com o aumento da temperatura e o correspondente local pelo perfil do sistema de calcinação, no decorrer do tempo (WOLTER, 1995 apud MARINGOLO, 2001).	32
Figura 2.8. Localização das fábricas de cimento no Brasil (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).	41
Figura 2.9. Participação das regiões brasileiras na produção de cimento Portland em 2010.	41
Figura 2.10. Participação dos estados brasileiros na produção de cimento Portland em 2010.	42
Figura 2.11. Produção brasileira de cada tipo de cimento Portland em 2010..	42
Figura 2.12. Quantidade de publicações de artigos e de depósito de patentes sobre cimentos sulfobelíticos no período de 2000 a junho 2011 (2011*).	58
Figura 3.1. Difratoograma de raios X do RB com as fases identificadas, conforme a legenda: Mu - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (Muscovita); Sd - Na ₈ (AlSi ₄ O ₄) ₆ Cl ₂ (Sodalita); Ch - CaAl ₂ SiO ₄ (OH) ₄ (Chantalita); Gb -	

Al(OH) ₃ (Gipsita); H - Fe ₂ O ₃ (Hematita); Q - SiO ₂ (Quartzo); An - TiO ₂ (Anatase).	61
Figura 3.2. Difratoograma de raios X do calcário calcítico com as fases identificadas, conforme a legenda: C - CaCO ₃ (Calcita).....	62
Figura 3.3. Difratoograma de raios X da Argila São Simão com as fases identificadas, conforme a legenda: Mu - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (Muscovita); K - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (Caulinita); Q - SiO ₂ (Quartzo).	62
Figura 3.4. Difratoograma de raios X do gesso comercial da marca Fortaleza com as fases identificadas, conforme a legenda: Ba - CaSO ₄ .½H ₂ O (Bassanita); D - (Ca,Mg)CO ₃ (Dolomita); A - CaSO ₄ (Anidrita).....	63
Figura 3.5. Difratoograma de raios X do gesso comercial da marca Juntalider com as fases identificadas, conforme a legenda: G - CaSO ₄ .2H ₂ O (Gipsita); Ba - CaSO ₄ .½H ₂ O (Bassanita); D - (Ca,Mg)CO ₃ (Dolomita); A - CaSO ₄ (Anidrita).....	63
Figura 3.6. Curva de distribuição granulométrica acumulada da areia, mostrando em tracejado os limites exigidos pela norma e a linha sólida a areia utilizada.	65
Figura 3.7. Fluxograma esquematizando a síntese dos cimentos sulfobelíticos. Nas caixas, os materiais em cada etapa e entre estas estão marcadas as ações.	66
Figura 3.8. Clínquer prensado no cadinho de ZAS após a queima a 1250°C. .	67
Figura 3.9. Pelotização da mistura para a queima de clínquerização.	68
Figura 3.10. Clínquer sulfobelítico em bandeja de ZAS após a queima.....	68
Figura 3.11. Curva de queima otimizada para a formação do clínquer sulfobelítico	69
Figura 3.12. Misturador de bancada utilizado para misturar as argamassas. .	71
Figura 3.13. Esquema do plano experimental de caracterização dos clínqueres e cimentos sintetizados.	72
Figura 4.1. Clínqueres das misturas F1, F2 e F3 queimados a 1250°C por 0,5 horas.	81
Figura 4.2. DRX do clínquer F3, que contém 17,5%-p de gesso comercial em uma queima a 1250°C por 3 tempos de queima: 0,5h (F3_5), 1,0h (F3_10)	

- e 1,5h (F3_15). As fases são identificadas, conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **M** - C12A7 (Mayenite); **S** - C2F (Srebrodolskite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β -C2S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre)..... 82
- Figura 4.3. DRX da formulação F3-15, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β -C2S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre). 85
- Figura 4.4. DRX da formulação F3-18, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **L** - β -C2S (Belita); **M** - C12A7 (Mayenite); **S** - C2F (Srebrodolskite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - CaO (CaO livre)..... 85
- Figura 4.5. DRX da formulação FR, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **M** - C12A7 (Mayenite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β -C2S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre). 86
- Figura 4.6. Intensidade relativa do pico principal do C4A3S em função da temperatura máxima de clínquerização, para queimas de 0,5h. 87
- Figura 4.7. DRX dos clínqueres F3-15, F3-18 e F3-21; preparados a 1230°C, por 0,5h. As fases são identificadas conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **L** - β -C2S (Belita); **M** - C12A7 (Mayenite); **S** - C2F (Srebrodolskite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - CaO (CaO livre)..... 91
- Figura 4.8. Teor (por Rietveld) das principais fases dos clínqueres em função da razão Al_2O_3/Fe_2O_3 , (A/F)..... 93
- Figura 4.9. Resistência a compressão uniaxial das argamassas feitas com os cimentos sintetizados (F3-15, F3-18 e F3-21) e comerciais curadas por 7 e 28 dias..... 96
- Figura 4.10. Porosidade aparente das argamassas feitas com os cimentos sintetizados e comerciais curadas por 7 e 28 dias. 97

- Figura 4.11. Resistência mecânica em função da porosidade aparente das argamassas feitas com os cimentos sintetizados e comerciais curadas por 7 e 28 dias.98
- Figura 4.12. DRX do clínquer F3-15 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **L** - β-C₂S (Belita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **G** - CSH₂ (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C₂F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita)...99
- Figura 4.13. DRX do clínquer F3-18 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **L** - β-C₂S (Belita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **G** - CSH₂ (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C₂F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita)...99
- Figura 4.14. DRX do clínquer F3-21 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **L** - β-C₂S (Belita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **G** - CSH₂ (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C₂F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita)..100
- Figura 4.15. Resistência a compressão uniaxial mecânica e porosidade aparente de argamassas curadas por 7 dias, das formulações F3-15 e F3-21.103
- Figura 4.16. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) das pastas hidratadas por 7 dias, com os cimentos F3-15 e F3-21.104
- Figura 4.17. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) das pastas hidratadas por 28 dias, com os cimentos F3-15 e F3-21.104
- Figura 4.18. Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases CaO-SiO₂-Al₂O₃ com a composição dos clínqueres posicionadas.....108
- Figura 4.19. Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, mas mostrando somente a região do CaO-CA-C₂F com a composição dos clínqueres posicionadas. Este diagrama trata-se de um trecho escaleno do diagrama de óxidos puros CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃,

- assim sua conversão para a representação equilátera causa distorções nas escalas de cada lado do triângulo. 109
- Figura 4.20. DRX dos clínqueres sulfobelíticos sintetizados, com as fases identificadas conforme a legenda: **B** - C4AF (Brownmillerite); **L** - β -C2S (Belita); **M** - C12A7 (Mayenite); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **S** - C2F (Srebrodolskite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - C (Lime). 110
- Figura 4.21. DRX dos cimentos sulfobelíticos sintetizados, de um cimento CSA e de dois cimentos Portland (CP-II-Z32 e CP-V-ARI). A legenda das fases segue: **G** - CSH₂ (Gipsita); **B** - C4AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **L** - β -C2S (Belita); **R** - C3S (Alita); **Y** - C4A3S (Yeelimite); **S** - C2F (Srebrodolskite); **A** - CS (Anidrita); **Q** - SiO₂ (Quartzo); **D** - (Ca,Mg)CO₃ (Dolomita); **3** - C3A (aluminato tricálcico); **C** - CaCO₃ (Calcita); **P** - CH (Portlandita). 111
- Figura 4.22. Distribuição de tamanho de partículas discreta e acumulada do cimento CP-II-Z32. 114
- Figura 4.23. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento CP-V-ARI. 115
- Figura 4.24. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento CSA. 115
- Figura 4.25. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-15. 115
- Figura 4.26. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-18a. 116
- Figura 4.27. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-21. 116
- Figura 4.28. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CP-II-Z32. A legenda das fases segue: **E** - C6AS3H32 (Etringita); **G** - CSH₂ (Gipsita); **B** - C4AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **Q** - SiO₂ (Quartzo); **R** - C3S (Alita); **L** - β -C2S (Belita); **3** - C3A (aluminato tricálcico). 118
- Figura 4.29. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CP-V-ARI. A legenda das fases segue: **E** - C6AS3H32 (Etringita);

G - CSH₂ (Gipsita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **R** - C₃S (Alita); **L** - β-C₂S (Belita); **3** - C₃A (aluminato tricálcico)..... 119

Figura 4.30. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CSA. A legenda das fases segue: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **Ms** - C₄ASH₁₆ (Monossulfato); **G** - CSH₂ (Gipsita); **P** - CH (Portlandita); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β-C₂S (Belita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **M** - C₁₂A₇ (Mayenita). 119

Figura 4.31. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-15. A legenda das fases segue: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **G** - CSH₂ (Gipsita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - β-C₂S (Belita); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - (Ca,Mg)CO₃ (Dolomita); **S** - C₂F (Srebrodolskite)..... 120

Figura 4.32. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-18a. A legenda das fases segue: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **G** - CSH₂ (Gipsita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - β-C₂S (Belita); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - (Ca,Mg)CO₃ (Dolomita); **S** - C₂F (Srebrodolskite)..... 121

Figura 4.33. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-21. A legenda das fases segue: **E** - C₆AS₃H₃₂ (Etringita); **G** - CSH₂ (Gipsita); **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Ba** - CSH_{1/2} (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - β-C₂S (Belita); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - (Ca,Mg)CO₃ (Dolomita); **S** - C₂F (Srebrodolskite)..... 121

Figura 4.34. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CP-II-Z32 em diferentes idades de cura..... 124

Figura 4.35. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CP-V-ARI em diferentes idades de cura. 124

Figura 4.36. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CSA em diferentes idades de cura..... 125

Figura 4.37. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-15 em diferentes idades de cura..... 125

- Figura 4.38. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-18a em diferentes idades de cura. 126
- Figura 4.39. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-21 em diferentes idades de cura. 126
- Figura 4.40. Perda de massa de 30 a 400°C das pastas cimentícias dos cimentos analisados em diferentes idades de cura. 129
- Figura 4.41. Desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos analisados, medido por resistência à compressão uniaxial de argamassas curadas em diferentes idades..... 130
- Figura 4.42. Porosidade aparente de argamassas, preparadas com os cimentos analisados, com o tempo de cura. 131
- Figura 4.43. Micrografia por MEV de argamassas de CP-V-ARI curado por 7 dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) a distribuição de agregados e poros; (b) trincas em poros; (c) trinca na matriz cimentícia e o gel C-S-H; (d) trinca na matriz cimentícia com etringita e gel C-S-H combinados; (e) cristal hexagonal bem definido de portlandita; (f) mesma região observada anteriormente, mas no modo BSE (*Back-Scattered Electron*) confirma a natureza do cristal de portlandita..... 132
- Figura 4.44. Micrografia por MEV de argamassas de CSA curado por 7 dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) a distribuição de agregados e poros; (b) trincas em poros; (c) trincas na matriz cimentícia e cristais de etringita em formação; (d) trinca na matriz com etringita bem formada; (e) trincas na matriz cimentícia com cristais de etringita bem formada de morfologia acicular e orientação aleatória; (f) mesmo local anterior, mas no modo BSE (*Back-Scattered Electron*), indicando, pela tonalidade mais escura, baixo teor ou ausência de Fe⁺³ nas agulhas de etringita. 134
- Figura 4.45. Micrografia por MEV de argamassas de F3-18a curado por 7(a-b) e 90 (c-f) dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) interior de um poro com trincas; (b) hidratos formados com morfologia de plaquetas, mas também alguns indícios de formação

de etringita acicular; (c) poro com trincas cheio de agulhas de etringita; (d) aumento no mesmo poro da imagem anterior, mostrando a grande formação de agulhas de etringita que se agrupam em feixes em uma direção preferencial radial ao poro; (e) grandes cristais bem formados de etringita acicular, com um pouco mais de aleatoriedade em sua orientação espacial, mas ainda com agrupamento de feixes de orientação preferencial; (f) da mesma região que a imagem anterior, mas vista no modo BSE (*Back-Scattered Electron*), indicando, pela tonalidade mais clara, um teor considerável de Fe⁺³ nas agulhas de etringita. 136

- Figura 4.46. Imagens mostrando as trincas na base de corpos de resistência mecânica do F3-18a curados por 90 dias. 138
- Figura 4.47. Imagens de estéreo microscópio da argamassa F3-18a curada por 90 dias. (a) a base e (b) o topo do corpo de prova. 138
- Figura 4.48. DRX do material raspado da base e do topo de corpo de prova F3-18a curado por 90 dias. Indicação dos picos principais da Etringita (**E**) e da Gipsita (**G**). 139
- Figura 4.49. Desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos F3-18a e CSA, medido por resistência à compressão uniaxial de argamassas curadas em diferentes idades. 140
- Figura 4.50. Redução da porosidade aparente de argamassas, preparadas com os cimentos F3-18a e CSA, com o tempo de cura. 141

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Símbolo	Fórmula química empírica	Nome usual	Nomenclatura da fase*	Símbolo para DRX
A	Al_2O_3	Alumina (óxido de alumínio)	—	—
C	CaO	Calcia (Óxido de cálcio)	Lime	Li
H	H_2O	Água (óxido de hidrogênio)	—	—
F	Fe_2O_3	Ferrita (óxido de ferro)	Hematite	H
S	SiO_2	Sílica (óxido de silício)	Quartz	Q
S	SO_3	Sulfato (óxido de enxofre)	—	—
M	MgO	Magnésia (óxido de magnésio)	Periclase	Pc
T	TiO_2	Titânia (óxido de titânio)	Anatase	Na
C₃A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico	—	3
C₁₂A₇	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	—	Mayenite	M
C₄AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato de cálcio	Brownmillerite	B
C₃S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Alita	Rankinite	R
C₂S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Belita	Larnite	L
C₄A₃S	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	Sulfoaluminato de cálcio	Yeelimite	Y
C₂F	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	Srebrodolskite	S
CS	CaSO_4	Anidrita	Anhydrite	A
—	CaCO_3	Calcita	Calcite	C
—	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$	Dolomita	Dolomite	D
AH	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibsita	Gibbsite	Gb
—	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Caulinita	Kaolinite	K
—	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	Sodalita	Sodalite	Sd
—	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$	Chantalita	Chantalite	Ch
—	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	Muscovita	Muscovite	Mu
C₄ASH₁₆	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado	—	Ms
C₆AS₃H₃₂	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Etringita (Trissulfoaluminato de cálcio hidratado)	Ettringite	E
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita (hidróxido de cálcio)	Portlandite	P
CSH	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Silicato de cálcio hidratado	—	—
CSH_{1/2}	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio hemi-hidratado	Bassanite	Ba
CSH₂	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gipsita	Gypsum	G

* em inglês

1. INTRODUÇÃO

Um crescente desafio que a economia mundial vem enfrentando é o de conciliar o desenvolvimento econômico, que está atrelado à produção em larga escala, com a preservação do meio ambiente. Para solucionar este impasse, políticas que visam a sustentabilidade vêm sendo adotadas, pois propõem atuar de maneira responsável nos aspectos econômicos, ambientais e sociais. Ainda a parcela mais expressiva dos impactos ambientais está vinculada a atividades industriais, tanto pela extração de recursos naturais, quanto pela enorme geração de resíduos e a sua destinação, às vezes inadequada .

O resíduo de bauxita (RB), proveniente do processo Bayer na produção de alumínio, é o resíduo sólido de maior volume de geração pela indústria do alumínio. Juntamente, com um volume de geração mínimo de RB em torno de 10,7 milhões de toneladas/ano no Brasil, existem significativas dificuldades na alocação do mesmo, devido aos teores de sódio residuais do processamento, que conferem elevada alcalinidade ao resíduo. Assim, o gerenciamento do RB envolve elevados custos para a construção e manutenção de depósitos de armazenamento seguros. Mesmo assim, a deposição do RB causa complicações pela utilização de grandes áreas, além dos riscos de contaminação do meio ambiente. No entanto, a preocupação maior com o RB é o aumento da sua geração, aliado ao fato de que seus depósitos cheios e fechados se tornam um passivo permanente de responsabilidade da indústria que o produziu (FORTES, 2010).

Dentre as possíveis soluções para o problema do RB, aplicá-lo em um produto comercial, seria uma busca por reduzir o impacto de destiná-lo, pois consumiria o resíduo e reduziria a extração de recursos naturais. John e Ângulo (2003) descrevem as etapas consecutivas, que qualquer resíduo sólido deve seguir para se encontrar uma aplicação para o mesmo, como sendo: a caracterização do resíduo, a escolha da aplicação, análise de mercado, análise econômica e ambiental. Assim, a característica do RB, de ser um pó fino rico em óxidos de ferro, alumínio e silício, apesar do empecilho do sódio, despertou o interesse em algumas vertentes de aplicação, mas principalmente nos cimentos para a construção civil. Este destaque se deve, primeiramente a

compatibilidade física e química, o que tornaria o RB uma matéria-prima interessante, mas também pelo grande potencial do mercado de cimento absorver grande parte da geração de RB, pois no Brasil se produz 59,1 milhões de toneladas/ano (2010) de cimento Portland (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2011). Contudo, o presente trabalho não tratará da aplicação de RB em cimento Portland, mas sim em um tipo relativamente novo de cimento para construção civil, o cimento sulfobelítico. Apesar de no Brasil este cimento não ser produzido nem consumido, na China, Europa e EUA já existe um mercado bem estabelecido para um tipo específico deste cimento, o cimento CSA (sulfoaluminato de cálcio). De uma maneira geral, os cimentos sulfobelíticos têm atraído bastante interesse, pois frente ao cimento Portland, estes apresentam menor impacto ambiental, pela menor emissão de CO₂ e menor temperatura de queima, além de possíveis vantagens técnicas e econômicas.

Portanto, o intuito deste trabalho é desenvolver cimentos sulfobelíticos, de menor impacto ambiental, utilizando um resíduo industrial, avançando assim duas vezes a favor da sustentabilidade. Além de que, caso estes cimentos sejam plenamente validados e economicamente viáveis, isso poderia originar parcerias entre fábricas de alumínio e cimento, trazendo benefícios mútuos para as empresas e reforçando o compromisso de ambas com o desenvolvimento sustentável. Com isso, toda a sociedade ganhará.

Sendo assim, o principal objetivo desse trabalho foi o de obter e caracterizar um cimento sulfobelítico sintetizado utilizando o resíduo de bauxita (RB) como matéria-prima. Além deste foco o trabalho tem os seguintes objetivos secundários:

- Desenvolver formulações e processamentos para alcançar, com teores significativos de RB, um desenvolvimento de resistência mecânica no mínimo comparável ao do cimento Portland.
- Buscar o entendimento do desenvolvimento de resistência mecânica para os cimentos sintetizados com relação a: proporção de fases cimentantes, adições de gesso e formação dos produtos de hidratação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O propósito desta revisão é servir de base para o desenvolvimento do trabalho. Assim, a primeira parte apresenta o RB e as principais dificuldades do seu gerenciamento, enquanto a segunda aborda os cimentos para a construção civil, a constituição dos mesmos e em particular os cimentos Portland e os sulfobelíticos, quanto a suas características, propriedades e aplicações.

2.1. O RB e as dificuldades do seu gerenciamento

O RB é um resíduo excessivamente custoso e problemático para a indústria do alumínio, devido ao seu grande volume de geração e sua alcalinidade, oriunda do teor de sódio residual do processamento. O RB ainda é praticamente todo armazenado em reservatórios projetados para contê-lo por tempo indeterminado, denominados de “Lagos de RB”. Este resíduo estocado é um passivo ambiental preocupante para a indústria do alumínio, pois além de demandar elevados custos para a construção de lagos impermeáveis, também exige um constante monitoramento e manutenção dos mesmos (MONTINI, 2009). Portanto, para compreender melhor a importância de se encontrar aplicações sustentáveis para o RB, as subseções seguintes descrevem a sua geração, suas características, os volumes gerados, as implicações ambientais, e por fim as aplicações que já foram postas em prática.

2.1.1. Produção do alumínio e a geração do RB

A produção do alumínio é constituída de dois processos consecutivos, a serem descritos, o processo Bayer e o processo Hall-Hèroult. A geração do RB ocorre no primeiro processo.

2.1.1.1. Processo Bayer

O processo Bayer consiste em separar o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_2$) da bauxita, e calciná-lo para obter o óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina. A bauxita é um minério que contém principalmente hidróxido de alumínio, além

de várias misturas de sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e outras impurezas em menores concentrações. Para a obtenção da alumina, procede-se conforme o processo Bayer esquematizado na Figura 2.1. Este é um processo fechado, com mecanismos de recirculação de calor e soda cáustica, que é uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (HUDSON, 1987).

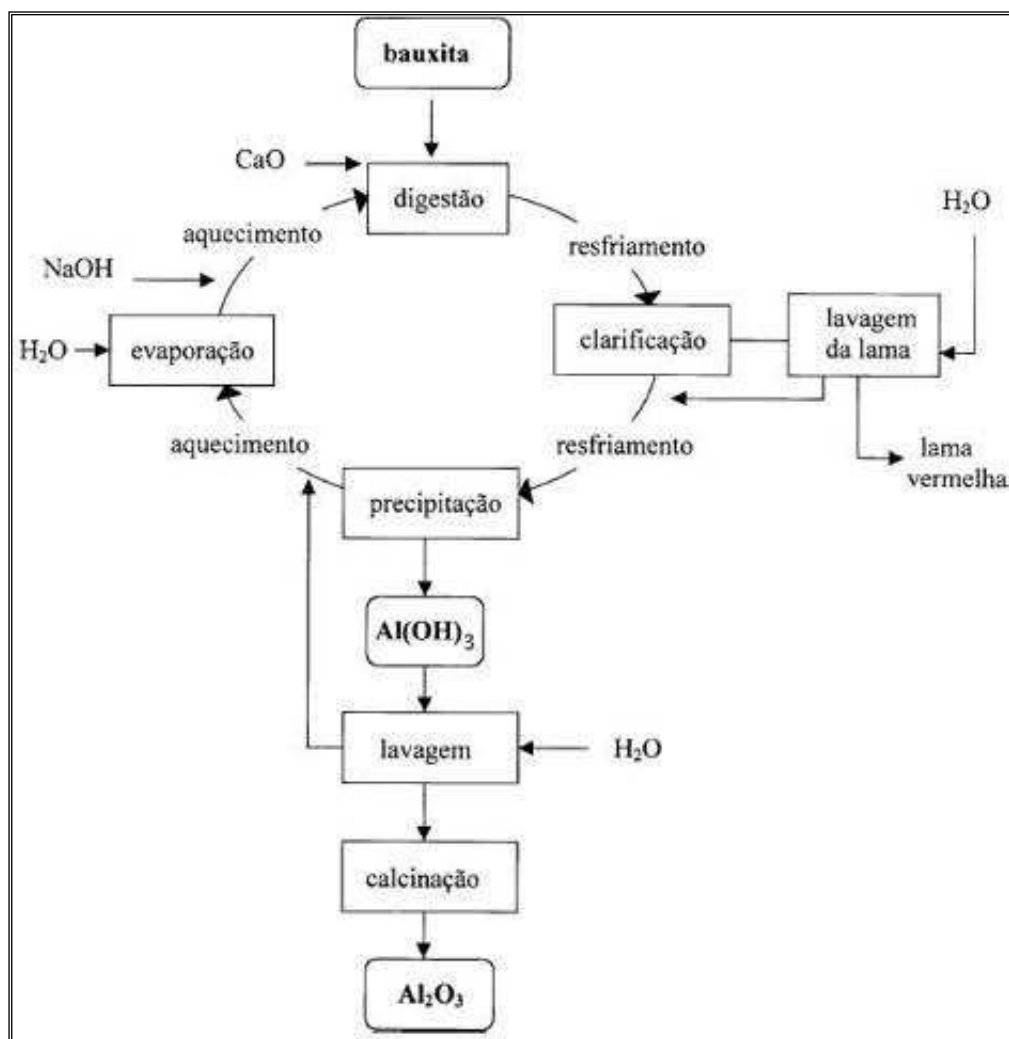


Figura 2.1. Esquematização do processo Bayer (HUDSON, 1987).

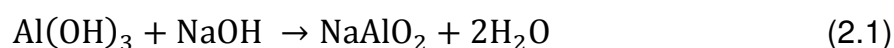
A primeira etapa do processo Bayer consiste na extração da bauxita das minas (Figura 2.2). A localização destas jazidas é um dos principais atrativos logísticos que determinam onde as indústrias de alumínio se estabelecem. Usualmente são misturadas bauxitas de diferentes minas e com diferentes composições, para obter uma bauxita com cerca de 45% de alumina disponível e 4% de sílica reativa (HUDSON, 1987).



Figura 2.2. Bauxita sobre trilhos de transporte (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2011).

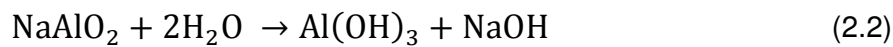
O minério devidamente homogeneizado segue para a moagem, etapa na qual a bauxita é triturada para aumentar a área superficial, facilitando a digestão com soda cáustica. No moinho, adiciona-se uma solução alcalina reaproveitada no sistema fechado, e com aquecimento em torno de 80°C, inicia-se o processo de digestão.

A etapa da digestão tem como objetivo dissolver o hidróxido de alumínio e reduzir o teor de sílica, garantindo a pureza aos produtos finais. Para isso, provoca-se uma reação com soda cáustica (NaOH) concentrada a uma temperatura de aproximadamente 150°C, que resulta na reação global representada na Equação 2.1, produzindo aluminato de sódio (NaAlO₂).

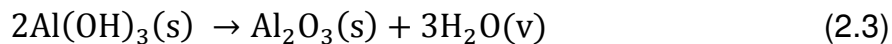


A solução de aluminato de sódio formada é chamada licor Bayer, que prossegue para a etapa de clarificação. Esta etapa tem a finalidade de remover toda a parte sólida insolúvel e indesejável ao processo, sendo esta denominada de resíduo de bauxita (RB) ou lama vermelha (*red mud*). Esta separação sólido-líquido ocorre em um lavador-espessador, que permite a passagem do líquido rico em íons do aluminato de sódio (NaAlO₂), mas retém os sólidos que constituem o RB. Para reduzir a perda da soda contida no RB, o mesmo é lavado com água que retorna ao processo. Usualmente após a lavagem, acrescenta-se água ao RB, a fim de que o mesmo apresente a fluidez suficiente para ser bombeado para os lagos de RB (HUDSON, 1987).

Antes da precipitação, para melhorar a eficiência energética do processo ocorrem trocas térmicas, nas quais o licor Bayer é resfriado e o licor usado é aquecido para retornar a etapa de digestão. A precipitação é a etapa inversa à digestão, ou seja, o que na digestão é dissolvido (sólido → solução), na precipitação é precipitado (solução → sólido). Nesse ponto, com a redução de temperatura do licor, para cerca de 80°C, e adição de sementes como agentes nucleantes, promove-se a cristalização do hidróxido de alumínio. A reação de precipitação é apresentada na Equação 2.2.



A calcinação é a etapa final para a obtenção da alumina, na qual o hidróxido de alumínio precipitado se converte em alumina, por ação da temperatura. Controlando variáveis como tempo e temperatura de calcinação, podem-se obter uma mistura de diversas formas polimórficas de alumina, ou uma fase específica. As temperaturas podem variar de 950°C a 1250°C, dependendo das especificações da alumina e da taxa de produção. A reação de calcinação é descrita na Equação 2.3. O hidróxido de alumínio perde as hidroxilas (OH), que saem na forma de água.



2.1.1.2. Processo Hall-Hèroult

No final do século XIX, Charles Martin Hall e Paul Louis Toussaint Hèroult inventaram um processo industrial para a produção do alumínio metálico. O processo Hall-Hèroult, como ficou conhecido, consiste na dissolução de alumina em um banho de criolita (Na_3AlF_6) e na passagem de uma corrente elétrica para a redução da alumina ao alumínio metálico. A grande inovação do processo foi o eletrodo de carbono consumível, que se oxida, junto com o uso de criolita, que reduz a temperatura de formação de líquido de 2050°C (ponto de fusão da alumina) para 950°C, tornando o processo economicamente viável.

A redução do alumínio ocorre em fornos específicos denominados cubas eletrolíticas, esquematizadas na Figura 2.3. A cuba possui uma fonte de

carbono, o ânodo de carbono, que além de ser fundamental para a reação de redução, também detém a função de conduzir a corrente elétrica através do banho. Estas reações podem ser descritas pelas Equações 2.4 e 2.5, nas quais o íon de alumínio (Al^{+3}), proveniente da alumina dissolvida no banho, se reduz a alumínio metálico (Al^0), enquanto o carbono do anodo é oxidado. Vale destacar, que a reação da Equação 2.4 é predominante.

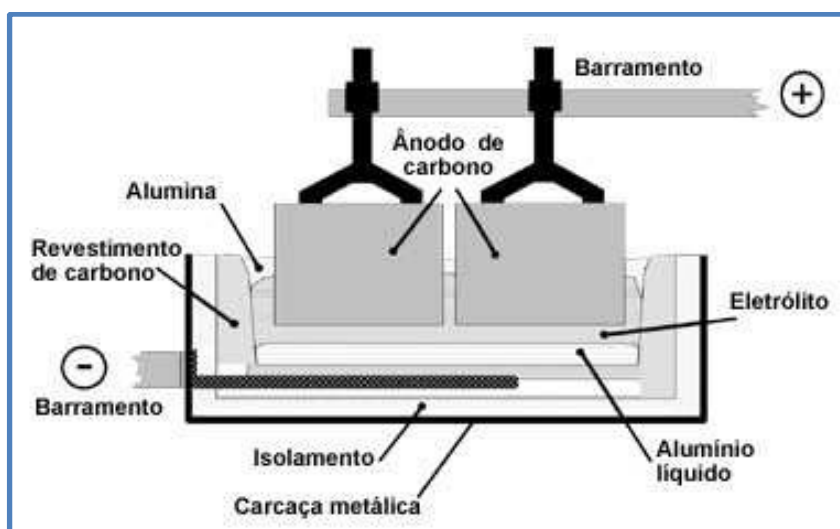
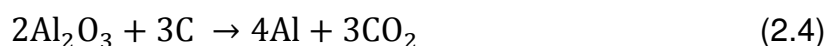


Figura 2.3. Ilustração de uma cuba eletrolítica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2011).

2.1.2. Características do RB

O RB faz parte de um grupo de rejeitos provenientes da extração mineral ou moagem de rochas, que se caracterizam por serem lamas formadas por partículas muito finas (FAHEY et al., 2002; VICK, 1983 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). Especificamente, o RB é um rejeito de acentuada alcalinidade, devido ao teor de sódio residual (Na^+) contido no mesmo, oriundo da soda cáustica empregada para solubilizar o hidróxido de alumínio.

2.1.2.1. Características químicas

A composição química do RB varia bastante, dependendo principalmente da natureza da bauxita e da técnica utilizada no processo Bayer em cada planta industrial (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). As fases mineralógicas mais comuns do RB são: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), gibbissita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3), anatase (TiO_2), ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) e etc. Segundo, Singh, Upadhyay e Prasad (1996) todo RB é composto de 14 a 21 fases minerais.

De maneira geral, o RB é majoritariamente composto, em base óxido por: Fe_2O_3 , Al_2O_3 residual (não extraída), SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , MgO e CaO . No entanto, dependendo da localidade da bauxita, outros óxidos, como os de: V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Zr, Hf, Nb, U, Th, K, Ba, Sr, terras raras, etc; podem estar presentes como traços no RB (REESE; CUNDIFF, 1955; MCCONCHIE et al., 2002; BRUNORI et al., 2005; PRADHAN et al., 1996; UWINONA, 2005; YALÇIN et al., 2000; apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). Assim, a Tabela 2.1 apresenta composição química de diversos RB de diferentes países, porém variando também a região e a época de geração (lote).

Tabela 2.1. Composição química (%-p), em óxidos, e perda ao fogo (PF), do RB gerado em diferentes países, regiões e lotes (WANG et al., 2005; PENG et al., 2005; HALÁSZ et al., 2005; KOMNITSAS et al., 2004; TSARKIRIDIS et al., 2004; DÍAZ et al., 2004; FREITAS, 2003; PAN et al., 2003; GENÇ et al., 2003; GONG; YANG, 2000; (KUMAR, 1998; SENAPATI, 1998; apud AGRAWAL, 2004); LOPEZ et al., 1998; OCHSENKIIHN-PETROPULU et al., 1996; ALVES, 1992; NAKAMURA et al., 1969; apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007; VANGELATOS; ANGELOPOULOS; BOUFOUNOS, 2009; RIBEIRO; MORELLI, 2008; MONTINI et al., 2009).

País	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	PF
Austrália	60,0	15,0	5,0	16,0	5,0	—	—	—	—
	34,1	25,5	17,1	2,7	4,9	1,9	3,7	—	—
Brasil	46,6	14,4	16,6	2,43	4,3	0,1	2,6	—	—
	49,5	17,5	9,5	2,7	5,0	—	3,0	—	—
	39,5	30,0	1,9	17,1	2,3	—	6,9	0,3	0,8
	27,1	21,1	19,5	5,7	—	0,2	2,9	1,7	—
China	14,2	28,7	5,8	2,7	4,1	—	—	—	—
	6,6	8,0	21,9	2,3	—	1,6	38,8	0,4	17,4
	9,5	7,2	17,8	3,2	2,4	1,5	38,7	0,5	16,4
Espanha	37,0	12,0	—	5,0	20,0	—	6,0	—	—
	31,8	21,1	6,1	4,7	22,6	0,2	4,7	—	—
Grécia	45,6	15,7	7,0	3,3	7,1	0,2	14,84	0,1	6,4
	42,5	15,6	9,2	2,4	5,9	—	19,7	—	—
	40,8	19,95	6,8	2,7	5,8	0,2	12,6	0,1	10,5
	43,0	18,7	11,4	3,5	4,2	0,2	11,4	0,1	9,0
Hungria	33-48	16-18	9-15	8-12	4-6	0,3-1	0,5-3,5	—	—
Índia	50-56	14-18	1-2	2-4	—	—	—	—	—
	27-29	18-20	6-8	4-6	16-18	—	6-12	—	12,6
	40-50	18-20	5-7	3-4	8-11	—	1-3	—	10,0
	36-38	24-26	5-6	3-3,5	16-20	—	0,8-1	—	—
Jamaica	30-40	16-20	11-14	6-8	10-11	—	—	—	—
	55-60	12-15	4-5	2,0	4-5	—	—	—	—
	50-54	11-13	2,5-6	1,5-5	0,0	—	—	—	—

2.1.2.2. Características físicas

Fisicamente, o RB é constituído por partículas muito finas, com cerca de 95% destas menores do que 44 μm (correspondendo à malha #325 mesh), apresenta área superficial de 13 a 22 m^2/g , e tem elevada alcalinidade, com pH de 10 a 13 (PRADHAN et al., 1996; HIND et al., 1999 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

A umidade do RB é ajustada conforme a maneira de transportar o resíduo para o seu depósito final. Usualmente, o RB é bombeado por tubulações, o que exige que esteja na forma de uma suspensão com umidade média de 70 a 90%-p (RED MUD PROJECT, 2011b). Ao passo que, no caso do transporte por caminhões e vagões é preferível o RB com a consistência de uma pasta espessa. Para este propósito, umidades de até 32%-p podem ser obtidas, após filtro-prensagem (VANGELATOS; ANGELOPOULOS; BOUFONOS, 2009).

2.1.2.3. Volume de geração

Para produzir 1 tonelada de alumina, o que corresponde a cerca de 0,53 toneladas de alumínio, gera-se de 1 a 2,5 toneladas de RB, sendo esta variação atribuída a qualidade da bauxita (MISRA; RATH; PARAMGURU, 2005). Devido a esta variabilidade, não existe um consenso sobre o volume de RB gerado no mundo, porém partindo da produção mundial de alumina de 91,6 milhões de toneladas/ano (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011a), em 2011, é possível estimar que a geração de RB varie entre 91,6 e 229 milhões de toneladas/ano no mundo.

Neste cenário mundial, o Brasil se destaca como o terceiro maior gerador de RB, somente atrás da China e Austrália (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011a). O Brasil conta com grandes empresas produtoras de alumina, como (BERMANN, 2002; MINÉRIOS 2006 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011a; ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S. A., 2011):

- Alumina do norte do Brasil S/A (Alunorte): localizada em Barcarena - PA tem capacidade de produzir 6,26 milhões de toneladas/ano, sendo a maior refinaria de alumina do mundo.
- Alumar Consórcio de Alumínio do Maranhão (Alumar): localizada em São Luís - MA com capacidade de produzir 3,6 milhões de tonelada/ano.
- Companhia Brasileira do Alumínio (CBA): localizada em Alumínio – SP, pode produzir 500 mil toneladas/ano.
- Aluminium Company of America (Alcoa): com as unidades localizadas em Saramenha - MG e Poços de Caldas - MG, pode produzir 140 e 300 mil toneladas/ano, respectivamente.

Portanto, a capacidade nacional de produção de alumina é de 10,7 milhões de toneladas/ano. Novamente, embasado na produção de alumina é possível estimar que a geração brasileira de RB esteja entre 10,7 e 26,8 milhões de toneladas/ano, portando, 12% da geração mundial. Vale ressaltar, que o gerenciamento deste enorme volume de RB é excessivamente custoso para as indústrias de alumínio.

2.1.2.4. Implicações ambientais

Segundo a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, a indústria de alumínio está entre as atividades industriais mais poluentes do mundo (DONAIRE, 1995 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). Esta situação se deve em parte as enormes quantidades de RB geradas no Brasil e no mundo, que tendem somente a aumentar.

De maneira geral, os potenciais riscos do RB ao meio ambiente e as populações vizinhas às unidades fabris são devido à sua elevada alcalinidade e alta capacidade de troca iônica, o que segundo alguns autores, leva o RB a ser considerado tóxico (HIND et al., 1999; LI, 2001; COLLAZO et al., 2005 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). Entretanto, o RB não é considerado rejeito perigoso, ou tóxico, pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA (ENVIRONMENTAL PROTECY AGENCY, 2011b). No Brasil, o RB é classificado pela NBR 10004/2004 como resíduo perigoso Classe I,

devido a sua alcalinidade (corrosividade) superior ao pH de 12,5, podendo atingir até 12,95 (RIBEIRO; MORELLI, 2008). Assim, internacionalmente não existe um consenso quanto à toxicidade do RB, mesmo porque esta pode variar dependendo da localidade e/ou do processo.

Outro aspecto complicado de lidar é a presença, dependendo da região de extração da bauxita, de compostos tóxicos no RB. Estes podem ser provenientes de traços de elementos potencialmente perigosos como: arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), fósforo (P) e níquel (Ni) (BRUNORI et al., 2004). Segundo Bozkurt (2000) apud Chen et al. (2009), metais pesados que podem existir na forma de cloretos, sulfetos e fluoretos, em sua maior parte é tóxico, mutagênico e cancerígeno. Portanto, os resíduos que os contém devem ser tratados.

Eventualmente, outra inconveniência é a presença de traços de elementos radioativos, como rádio (Ra), tório (Th), urânio (U), e algumas terras raras, que dependendo da concentração podem emitir uma radiação considerável. Todavia, na maioria dos casos a radioatividade do RB é comparável aos solos mais radioativos, mas inferior a de cinzas volantes industriais, portanto, encontrando-se dentro dos limites seguros (ENVIRONMENTAL PROTECY AGENCY, 2011a).

Outro fator ambientalmente relevante é o método utilizado para a disposição do RB, pois este determina a área de ocupação, e os riscos de infiltração e contaminação de corpos hídricos (lençóis freáticos e rios), assim como a segurança durante o manuseio do resíduo. Atualmente, existem diversos métodos de disposição do RB, porém os mais empregados consistem em acrescentar água ao RB para bombeá-lo por tubulações até o seu reservatório, onde o mesmo é secado, para diminuir o volume ocupado (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

Contudo, caso a disposição de RB não seja adequada, isso poderá acarretar problemas, tais como (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007):

- Contaminação das águas da superfície e subterrânea por NaOH, Fe, Al, metais pesados e outros agentes químicos.

- Contaminação de plantas, animais e seres humanos, caso haja contato direto com o resíduo.
- Formação de nuvens de poeira alcalina, caso o vento carregue o pó de RB seco.
- Impacto visual sobre uma extensa área.

Muito embora, os riscos relacionados à segura disposição do RB sejam conhecidos e, na maioria das vezes, prevenidos existem registros de acidentes envolvendo RB, que são sucintamente relatados:

- Na antiga Iugoslávia, nas instalações em Kidricevo, foram utilizadas barragens como local de disposição do RB (SALOPEK; STRAZISAR, 1992 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). Logo, detectaram-se contaminações nas águas subterrâneas, atingindo valores de pH entre 8 e 11,5. Cidades próximas, também sofreram problemas como: contaminação do aquífero, formação de nuvens de poeira e devastação da vegetação por chuvas alcalinas.
- No Brasil, em 2003, houve um vazamento de RB na região de Barcarena - PA, que atingiu as nascentes do rio Murucupi. Em São Paulo - SP (2004) ocorreu um vazamento de cerca de 900 mil litros de RB, alcançando o córrego do Bugre e os rios Varzão e Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. Este vazamento causou: o aumento nos teores de Al e Na; a água se tornou imprópria para consumo; e dano à fauna e flora (DE JESUS et al., 2004; CETESB, 2004; RONDON, 2004; apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).
- Na Jamaica, o depósito inadequado de RB causou uma contaminação de cerca de $2,0 \times 10^8$ m³ de águas subterrâneas. Águas superficiais afetadas, como o lago Moneague nas localidades de Mont Diablo, se tornaram impróprias, devido à elevada alcalinidade. Além disso, a população da Jamaica, que apresenta uma pré-disposição genética para a hipertensão, sofreu um agravamento destes casos pelo consumo de águas com altos níveis de Na (alcalina) (FERNANDEZ, 2005; JAMAICAN BAUXITE CASE, 2006 apud SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

- Na Austrália, desde a década de 80 foram fabricados tijolos com o RB da refinaria de Kwinana. No entanto, em 2002 o Departamento de Saúde testou e rejeitou estes tijolos, pois estes eram feitos com RB contendo consideráveis quantidades de tório e urânio, de forma a emitir um nível de radioatividade acima do permitido para o ser humano (RED MUD PROJECT, 2011c).
- Na Hungria, em outubro de 2010, houve o colapso da parede de uma represa utilizada como reservatório de RB, liberando $1,0 \times 10^6 \text{ m}^3$ de RB da refinaria de Ajka. Este vazamento se estendeu por uma vasta área inundando uma vila, onde causou a morte de 9 pessoas, feriu muitas outras e atingiu o rio Marcal, onde causou severos danos ecológicos, e posteriormente, mais diluído, o RB alcançou o rio Danúbio (RED MUD PROJECT, 2011d, BRITISH BROADCASTING CORPORATION, 2011).

Portanto, as implicações ambientais causadas pelo RB são decorrentes do seu grande volume de geração, alta alcalinidade e em casos específicos o teor de elementos potencialmente tóxicos. Apesar das medidas para remediar este problema serem excessivamente caras ou inviáveis, vêm se tornando crescente o número de trabalhos que investigam a uso de RB em aplicações sustentáveis. Enquanto que, outros estudos já bem desenvolvidos estão em prática, gerando produtos ambientalmente corretos.

2.1.3. Aplicações em prática

Diversas aplicações, economicamente viáveis e ambientalmente seguras, vêm sendo estudadas para consumir o RB gerado e seus estoques. Dentre estas, as principais são em: construção civil, indústria cerâmica, setor metalúrgico (extração de metais), tratamento de superfícies, agricultura, remediação de solos, tratamento de efluentes, catalisadores, pigmentos têxteis, adsorventes de metais pesados, recobrimento de aterros, pavimentação e outras (MONTINI, 2009; RED MUD PROJECT, 2011a).

Em alguns países, as aplicações de RB, que já estão em prática em pequena escala ou escala industrial são relatadas a seguir (RED MUD PROJECT, 2011c):

- Na Índia, cerca de 2,5 milhões de toneladas/ano de RB foram absorvidas pelas cimenteiras entre 1998 e 1999.
- Na China, aproximadamente 10% do RB gerado são reciclados para a extração de metais, ou utilizados como matéria-prima para a produção de tijolos.
- No Japão, investigou-se a possibilidade da utilização do RB junto com cal, argila, sílica e fontes de ferro, como matéria-prima na produção de cimento. Com testes pilotos iniciados em 2003, confirmou-se que o cimento feito com RB, assim como as argamassas e concretos atendem às normas japonesas.
- Na Grécia, tentativas de produzir industrialmente cimentos, tijolos e revestimentos cerâmicos utilizando RB estão no estágio do teste piloto. De modo a acelerar este desenvolvimento, a produtora de alumina “Aluminium de Grece” fez um acordo com a Lafarge de fornecer 200 mil toneladas de RB seca por ano.
- Na Jamaica, há um projeto de construção de uma fábrica de cimento, até junho de 2013, com capacidade produtiva de 1,5 milhão de toneladas/ano de cimento Portland que utilizará RB como matéria-prima para o clínquer (JAMAICA OBSERVER, 2012).

Nota-se que a maioria destas aplicações de RB em produtos comerciais cita o uso do resíduo em cimentos para a construção civil, o que valoriza o intuito deste trabalho.

2.2. Cimentos para a Construção Civil

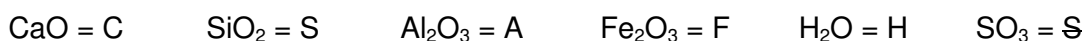
Segundo Kihara e Centurione (2005, p. 295), “Cimentos são substâncias ligantes capazes de unir fragmentos ou massas de materiais sólidos em um corpo compacto”. Materiais de caráter cimentício existem desde a antiguidade, sendo que povos como os babilônios, assírios, egípcios e gregos produziram suas próprias versões de ligantes hidráulicos para as suas construções. No

entanto, os romanos inovaram pela incorporação de cinzas vulcânicas às argamassas de argila e cal, obtendo um cimento mais durável. No século XVIII, foi retomada com grande vigor a necessidade de se obter bons ligantes, o que embasado em estudos prévios de misturas de rochas calcárias e argilas, permitiu, que em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin patenteasse o ligante hidráulico que ficou conhecido como cimento Portland. O nome Portland adveio da Ilha Portland, de onde as rochas calcárias eram extraídas naquela época, além da semelhança destas, em cor e dureza, ao produto cimentício obtido (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Contudo, o cimento Portland semelhante ao atual foi obtido posteriormente por uma queima à 1400°C promovida por Isaac Johnson em 1845 (TORAYA, 1999). Este produto, também conferindo propriedades mecânicas e durabilidade superiores aos cimentos antecessores, se tornou o aglomerante hidráulico mais utilizado na construção civil. Para formar os elementos estruturais da construção civil, o cimento é utilizado juntamente com a areia, constituindo a argamassa, e conjuntamente com areia e agregados formando o concreto.

Atualmente, existem outros tipos de cimento para aplicações mais específicas ou rigorosas na construção civil. Os cimentos sulfobelíticos, especificamente o sulfoaluminato de cálcio (CSA), são exemplos de cimentos que têm atraído bastante a atenção por proporcionarem melhorias técnicas, ambientais, e possivelmente até econômicas com relação ao cimento Portland. Contudo, o mercado de cimento Portland além de muito bem estabelecido, produz cimento a baixo custo e atende bem aos requisitos de sua função. Por isso, o cimento Portland é considerado a referência padrão, para fins comparativos, de qualquer novo material cimentício para a construção civil. Assim, depois de abordar quais são os principais constituintes dos cimentos para a construção civil e como estes se hidratam, as próximas seções descreverão os conceitos básicos do cimento Portland e dos cimentos sulfobelíticos.

2.2.1. Constituintes

Os cimentos são constituídos majoritariamente de fases cimentantes, que ao se hidratarem conferem rigidez e resistência mecânica ao produto cimentício, além de constituintes minoritários que muitas vezes podem influenciar nas propriedades do cimento. Para facilitar a descrição das fases cimentantes, constituintes minoritários e produtos de hidratação; uma simbologia simplificada e específica de cimentos é apresentada:



2.2.1.1. Fases cimentantes e hidratação

Antes de um aprofundamento nas fases cimentantes vale explicar o processo de hidratação do cimento, que compreende todas as reações entre as fases do mesmo e a água, conferindo a aglomeração, enrijecimento da pasta e o endurecimento do sólido, ou seja, desenvolvimento de resistência mecânica. Tais reações ocorrem na presença de água para estabilizar os minerais do clínquer, que são metaestáveis na temperatura ambiente (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Os produtos da hidratação são hidratos de baixa cristalinidade, que se arranjam em configurações coesas e se aderem às partículas inertes, conferindo a rigidez aos produtos com cimento.

Existem dois mecanismos que atuam consecutivamente para a hidratação do cimento (MONTEIRO; MEHTA, 1994):

- Dissolução-precipitação: os compostos reativos são solubilizados em solução aquosa, em seguida, capturando moléculas de água formam hidratos na solução, que tem baixa solubilidade e precipitam. Este mecanismo ocorre desde a adição de água até que a pasta atinja a consistência sólida.
- Hidratação no estado sólido: acontece na ausência de solução; esta hidratação ocorre no estado sólido a partir da superfície das partículas anidras. Este mecanismo prevalece em períodos posteriores, durante a cura e uso dos produtos de cimento.

Conhecendo o conceito de hidratação as principais fases cimentantes, assim como suas reações de hidratação são descritas a seguir:

Alita (silicato tricálcico, C₃S): É o constituinte majoritário do cimento Portland, tendo importância na resistência mecânica às primeiras idades, de 1 a 28 dias de cura (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Morfologicamente, a alita se apresenta como pequenos grãos equiaxiais e incolores. Sua estrutura cristalina é formada por tetraedros de SiO₄⁻⁴, além de íons de cálcio e oxigênio. A coordenação dos íons de oxigênio ao redor dos íons de cálcio é irregular, de modo que sobram grandes vazios estruturais, responsáveis pela alta reatividade da fase. Esta fase é uma solução sólida, podendo conter de 3 a 4% de outros óxidos em substituição, sendo as substituições mais significativas as de Ca⁺² por Na⁺, K⁺, Mg⁺² e Fe⁺² e de Si⁺⁴ por Al⁺³, P⁺⁵ e S⁺⁶, que podem favorecer a estabilização diferentes fases polimórficas da alita. Existem 7 polimorfos da alita, que se enquadram em 3 configurações geométricas: triclínico: T₁, T₂ e T₃; monoclínico: M₁, M₂ e M₃ e romboédrico R, seguindo essa ordem crescente de temperatura de estabilização dos mesmos. Com queimas que altas temperaturas, consideráveis teores de substituições e alta taxa de resfriamento o M₃ pode ser majoritário, evitando decomposições para M₂, M₁ e os polimorfos triclínico (MARINGOLO, 2001).

A alita se hidrata formando produtos de hidratação com morfologia e composições bastante variáveis, que usualmente são próximas de C₃S₂H₃, denominados de gel C-S-H e hidróxido de cálcio (portlandita, CH), conforme a reação da Equação 2.6 (MONTEIRO; MEHTA, 1994).



Belita (silicato dicálcico, C₂S): É o segundo constituinte mais abundante no cimento Portland, tendo importância na resistência mecânica nas idades mais avançadas, após 28 dias de cura (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Entretanto, é o constituinte majoritário dos cimentos sulfobelíticos propostos neste trabalho. A belita é uma solução sólida que pode comportar diversos elementos minoritários, como: Al, Mg, Fe, Na, K, Ti, Mn, P e outros; e apresenta as fases polimórficas: γ-C₂S, β-C₂S, α_L'-C₂S, α_H'-C₂S, α-C₂S e β'-

C₂S (MARINGOLO, 2001; KAMICI et al., 2009). O polimorfo menos reativo é o γ -C₂S, porém só é obtido com matérias-primas puras e resfriamento lento (MARINGOLO, 2001). Pelas condições normais de processamento de cimento, o polimorfo majoritário é o β -C₂S, que nesta forma pouco reativa muito pouco se hidrata nos 7 primeiros dias, e sua hidratação após 28 dias pode variar entre 5 a 40% (SUDOH et al., 1980; WANG et al., 1992; KASSELOURI et al., 1995; MALAMI et al., 1996 apud ODLER, 2000). A taxa de sua hidratação normalmente aumenta com o teor de SO₃ no cimento (WANG et al., 1992 apud ODLER, 2000).

No entanto, aumentando a taxa de resfriamento e utilizando dopantes, como: Na, K, S e B; é possível obter fases polimórficas da belita mais reativas, em ordem crescente: α_H '-C₂S, α -C₂S e β '-C₂S (MORSLI et al., 2007; KAMICI et al., 2009; CUBEROS et. al., 2009, 2010). Cuberos et al. (2009) observaram após 3 meses de cura, que: β -C₂S quase não se hidratou, α_H '-C₂S hidratou-se 50% e α -C₂S hidratou-se 70%. A β '-C₂S obtida com adição de 2%-p de NaF e resfriamento em água a partir de 1150°C, possibilitou um desenvolvimento de resistência mecânica comparável ao de um clínquer alítico (95,5% da resistência) aos 28 dias de cura. O efeito do rápido resfriamento e substituição de Ca⁺² por Na⁺, com os raios iônicos 1,06Å e 0,98Å respectivamente, reduz os parâmetros de rede e cria vacâncias, o que confere boa reatividade ao β '-C₂S (KAMICI et al., 2009). A adição de álcalis, tais como Na e K, favorece a formação de α -C₂S, porém esta é inibida na presença de SO₃. A ação conjunta de álcalis e SO₃ favorece a formação de α_H '-C₂S em detrimento da β -C₂S (MORSLI et al., 2007).

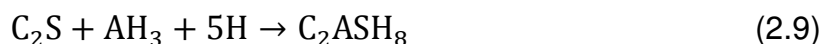
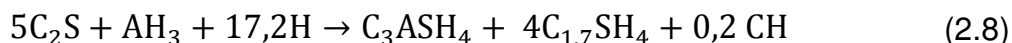
A belita se hidrata formando os mesmos produtos de hidratação que a alita, o gel C-S-H e portlandita, conforme a reação da Equação 2.7 (MONTEIRO; MEHTA, 1994).



Vale destacar, a partir da estequiometria das reações de hidratação, que a belita produz 82% de C₃S₂H₃ e 18% de Ca(OH)₂, enquanto que a alita gera 61% de C₃S₂H₃ e 39% de Ca(OH)₂. O gel C-S-H é o principal produto de

hidratação e contribui positivamente para a resistência mecânica do cimento hidratado. Por outro lado, a portlandita além de não contribuir para a resistência mecânica do cimento curado, sua fácil solubilização, lixiviação e carbonatação degradam as propriedades mecânicas do material em idades avançadas. Devido a este efeito deletério da portlandita, um cimento com maior teor de belita, gerando menos portlandita, apresenta maior resistência mecânica final e melhor durabilidade, do que os convencionais (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Contudo, este cimento teria baixa taxa de hidratação, obtendo resistência mecânica apreciável apenas em idades avançadas, o que muitas vezes dificulta esta alternativa pelo maior tempo para que uma estrutura atinja a resistência esperada no projeto de construção.

A belita também reage com o hidróxido de alumínio (AH_3), quando formado junto com ambos AFt (etringita) e AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado, usualmente denominado de monossulfato), formando katoite (C_3ASH_4), gel C-S-H ($C_{1,7}SH_4$) e portlandita (CH) ou gerando strätlingite (C_2ASH_8), respectivamente, conforme a Equações 2.8 e 2.9 (CUBEROS et. al., 2010).



Ferrita (ferroaluminato de cálcio, $C_2(A,F)$): É uma fase minoritária no cimento Portland, e em grande parte dos cimentos sulfobelíticos, porém possuirá teores significativos no cimento sulfobelítico estudado neste trabalho, pois emprega matérias-primas ricas de Fe_2O_3 . Esta fase, usualmente indicada como C_4AF , é uma solução sólida $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$ que tende a proporção molar de Al e Fe igual ($x=1$). Sua estrutura é a da peroviskita, com o Fe^{+3} ocupando 75% dos sítios octaédricos, e o Al^{+3} ocupando 75% dos sítios tetraédricos (MORSLI et al., 2007). A razão Al/Fe molar próxima de 1,0 maximiza a formação de C_4AF (SINGH; UPADHAYAY; PRASAD, 1996), porém a reatividade da mesma aumenta com o maior teor de Al_2O_3 (KIHARA; CENTURIONE, 2005). A Figura 2.4 apresenta uma parte da projeção da

superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases ternário CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, mostrando a abrangência de substituição de Fe⁺³ por Al⁺³ que o C₄AF pode aceitar, desde a substituição nula C₂F até uma substituição de 70%-p, isto é C₂(Fe_{0,6}Al_{1,4})O₅.

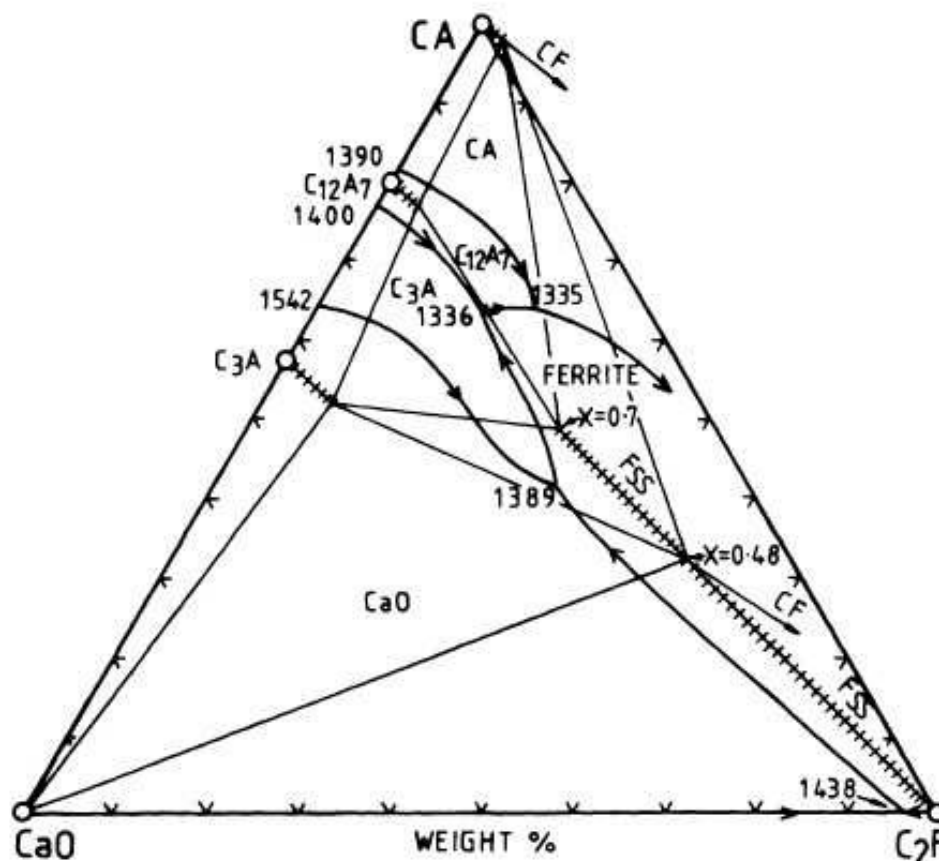
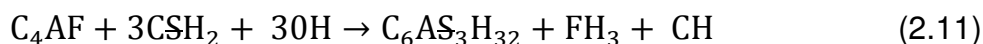
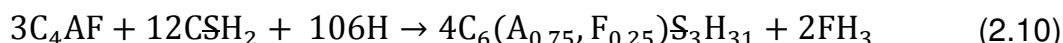


Figura 2.4. Parte de uma projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases ternário CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, que representa a amplitude de substituição do Fe⁺³ por Al⁺³ na solução sólida denominada de C₄AF.

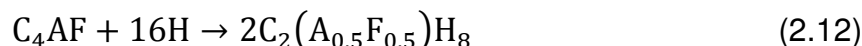
O C₄AF contribui tanto para a resistência mecânica nas primeiras idades, mas principalmente para a resistência mecânica final, em idades avançadas (SINGH; UPADHAYAY; PRASAD, 1996). Além de conferir boa resistência química ao cimento, principalmente ao ataque de sulfatos (KIHARA; CENTURIONE, 2005). A ferrita em cimentos sulfobelíticos é mais reativa do que no cimento Portland, presumivelmente por ser formada em menor temperatura (SHARP et al., 1999 apud ODLER, 2000).

O C₄AF se hidrata relativamente rápido, porém mais lentamente do que os aluminatos de cálcio e o sulfoaluminato de cálcio, sendo que uma grande

parcela da C_4AF é consumida no primeiro dia de hidratação (KASSELOURI et al., 1995 apud ODLER, 2000). A sua taxa de hidratação se torna mais acentuada com o maior teor de SO_3 e com a maior alcalinidade. Os produtos de hidratação formados são AFt (etringita), hidróxido de ferro e dependendo da proporção molar CSH_2/C_4AF de 3 ou 4; certas quantidades de portlandita segundo as reações das Equações 2.10 e 2.11, respectivamente (CUBEROS et. al., 2010; CHEN; JUENGER, 2011).



Entretanto, se o gesso (CSH_2) for completamente consumido por hidratações mais favoráveis como a do C_4A_3S , as reações anteriores podem ser substituídas pela reação da Equação 2.12 (CUBEROS et. al., 2010).



Composto de Klein (sulfoaluminato de cálcio, C_4A_3S): É uma fase presente nos cimentos sulfobelíticos com ampla variação de concentração dependendo da finalidade do cimento. Todavia, não se encontra presente no cimento Portland, pois em temperaturas acima de $1300^\circ C$ o sulfoaluminato se decompõe. Sua estrutura cristalina consiste de uma rede de tetraedros de $(AlO_4)^{-5}$ compartilhando os vértices com íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} localizados nas cavidades existentes (ZHANG et al., 1992 apud ODLER, 2000). Esta também consegue conter diversos cátions substituindo o Al^{+3} na sua estrutura cristalina, como o Ti^{+4} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , etc (SINGH; UPADHAYAY; PRASAD, 1997). Na presença de Fe_2O_3 na mistura de preparação do clínquer, certas porcentagem do íon Fe^{+3} , cerca de 5%, entram em solução sólida substituindo o Al^{+3} , assim modificando a composição do C_4A_3S para $C_4A_{(3-x)}F_xS$ com x próximo a 0,15 (MUNTEAN et al., 1998; SHARP et al., 1999 apud ODLER, 2000), porém quanto maior esta substituição, menor é a reatividade da fase. Esta substituição é possível, pois atende as regras de Hume-Rothery, com a única exceção da diferença de raio iônico entre o Fe^{+3} ($0,675\text{Å}$) e o Al^{+3} ($0,535\text{Å}$) de 26%, significativamente maior que 15%. No entanto, não se sabe

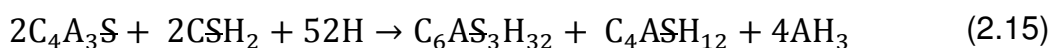
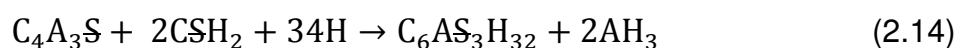
ao certo o teor máximo de substituição, sendo reportado valores entre 9-20%-p (ZDOROV; BERNSHTEIN, 1992; OSOKIN, KRIVOBORODOV, DUKOVA, 1992; KRIVOBORODOV e SAMCHENKO, 1992; XI, 1992 apud ODLER, 2000), a até 21,5%-p, se a razão Fe/Al molar for de 1,5 (IDRISSI et al., 2010).

O C_4A_3S se hidrata rapidamente, proporcionando rápido desenvolvimento de resistência mecânica ao cimento. A sua hidratação depende da presença de CS e CH , e pode acontecer em temperaturas de até $75^\circ C$ (HAVLICA e SAHU et al., 1992 apud ODLER, 2000), conforme as seguintes possíveis reações:

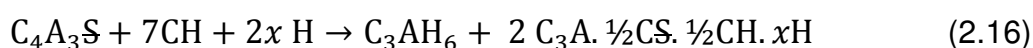
- 1) Em água pura o C_4A_3S reage formando monossulfoaluminato de cálcio hidratado (C_4ASH_{12}), usualmente denominado monossulfato, e hidróxido de alumínio (AH_3), como produto de hidratação (Equação 2.13).



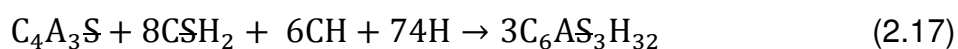
- 2) Misturas de C_4A_3S e CSH_2 (gesso), em proporção molar de 1:2 (Equação 2.14), forma etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e AH_3 , porém se houver falta de CSH_2 será formada uma mistura de etringita e monossulfato, assim como AH_3 (Equação 2.15).



- 3) Misturas de C_4A_3S com CH , mas sem CS , formam hidrogranadas (C_3AH_6) e uma fase AFm (monossulfato) de composição aproximada $C_3A. \frac{1}{2}CS. \frac{1}{2}CH. xH$ (Equação 2.16).



- 4) Na presença de quantidades suficientes de ambos, CSH_2 e CH , etringita é o único produto formado (Equação 2.17).

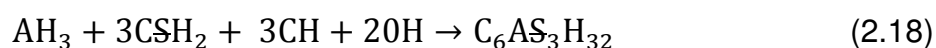


O estágio inicial de hidratação é dominado pela rápida formação de etringita. Um teor significativo de C_4A_3S é consumido em poucas horas de

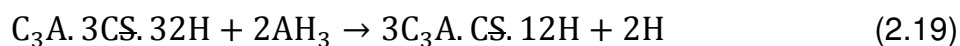
hidratação, entre 60-70% da mesma é consumida nas primeiras horas de hidratação, e quase toda em 28 dias (MUDBHATKAL et al., 1986; WANG et al., 1992, KASSELOURI et al., 1995; ALI et al., 1997 apud ODLER, 2000). Este grau de hidratação, geralmente aumenta com a proporção de CS no cimento (WANG et al., 1992 apud ODLER, 2000).

Inicialmente, a hidratação do C_4A_3S se procede principalmente conforme a Equação 2.14. Todavia, se a taxa de dissolução do CS não conseguir manter o ritmo do C_4A_3S , a hidratação pode ocorrer parcialmente pela Equação 2.15.

Caso haja CS que não reagiu na hidratação do C_4A_3S e do $C_2(A,F)$, o mesmo pode continuar reagindo com AH_3 e CH (produtos de hidratação) para formar etringita à uma taxa menor, segundo a Equação 2.18.



Em cimentos nos quais o teor de CS tem que ser baixo para a completa conversão de toda a Al_2O_3 em etringita, a formação de AFm pode se tornar preferencial. Assim, o monossulfato é o produto de uma reação entre etringita e AH_3 , após todo o CS ter sido consumido, conforme a Equação 2.19.



Para a otimização da formação de etringita, a quantidade de CS que se dissolve na fase líquida precisa ser a mesma que a taxa de dissolução de C_4A_3S e $C_2(A,F)$. Isto pode ser controlado pela quantidade de CS presente, a sua forma e o grau de dispersão. Se a taxa de dissolução do S for muito baixa, as fases AFm ou até C_3AH_6 podem se formar, reduzindo a formação de AFt (etringita) (MUDBHATKHAL et al., 1986 apud ODLER, 2000). Caso contrário, se a dissolução de S for muito rápida, pode se converter em gesso antes de reagir com C_4A_3S (SAHU et al., 1992, 1993 apud ODLER, 2000), sendo que gesso livre já foi encontrado em pastas hidratadas com excesso de CS. Normalmente, o gesso que tem a maior taxa de dissolução, favorece a formação de etringita, ao passo que a anidrita favorece a formação de monossulfato em detrimento de etringita. De forma que utilizar anidrita, reduz o tempo de pega e a resistência inicial (TACZUK et al., 1992 apud ODLER,

2000). Assim como, C_4A_3S e $C_2(A,F)$ as fases CA e $C_{12}A_7$, se presentes no clínquer, também podem reagir com CS e CH para formar etringita.

Na ausência de cal livre e com baixo teor de álcalis a etringita formada nas primeiras horas e dias de hidratação aparece na forma de finos cristais de 1 a 2 μm de comprimento. Esta é formada gradualmente, preenchendo o espaço vazio entre as partículas do cimento original. Em estágios posteriores, quantidades limitadas de etringita podem se formar como grandes cristais aciculares, que se precipitam em grandes poros ainda existentes na pasta (KASSELOURI et al., 1995 apud ODLER, 2000).

Aluminatos de cálcio (C_3A e $C_{12}A_7$): No cimento Portland produzido em maiores temperaturas (1450°C) predomina o C_3A (entre C_3A e $C_{12}A_7$), que é a primeira fase a se hidratar, conferindo a resistência mecânica inicial, ou a pega do cimento (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Enquanto que nos cimentos sulfobelíticos produzidos em menores temperaturas (1250°C) predomina o $C_{12}A_7$, uma fase menos reativa do que o C_3A (ODLER, 2000). Ambas são fases minoritárias nos cimentos para a construção civil, tanto pelo maior custo de matérias-primas ricas em alumina, quanto por apresentarem rápida hidratação, o que compromete a trabalhabilidade dos cimentos caso os teores sejam elevados. Contudo, esta rápida hidratação controlada contribui para o tempo de pega do cimento, ou seja, o momento que se inicia o desenvolvimento de resistência mecânica. Para controlar a hidratação destas fases utiliza-se gesso, que segundo a teoria entra em solução rapidamente, diminuindo a solubilidade dos aluminatos (MONTEIRO; MEHTA, 1994).

O C_3A na presença de gesso (CSH_2) se hidrata, precipitando a partir de uma solução na forma de etringita ($C_6AS_3H_{32}$) ou monossulfato (C_4ASH_{18}) conforme as reações das Equações 2.20 e 2.21, que irão depender da relação sulfato/aluminato. No caso, a formação de etringita é favorecida pela relação sulfato/aluminato elevada (MONTEIRO; MEHTA, 1994). Em cimentos Portland, existe uma redução na relação sulfato/aluminato, ainda nas primeiras idades, provocando a decomposição da etringita em monossulfato, conforme representado na Figura 2.15.

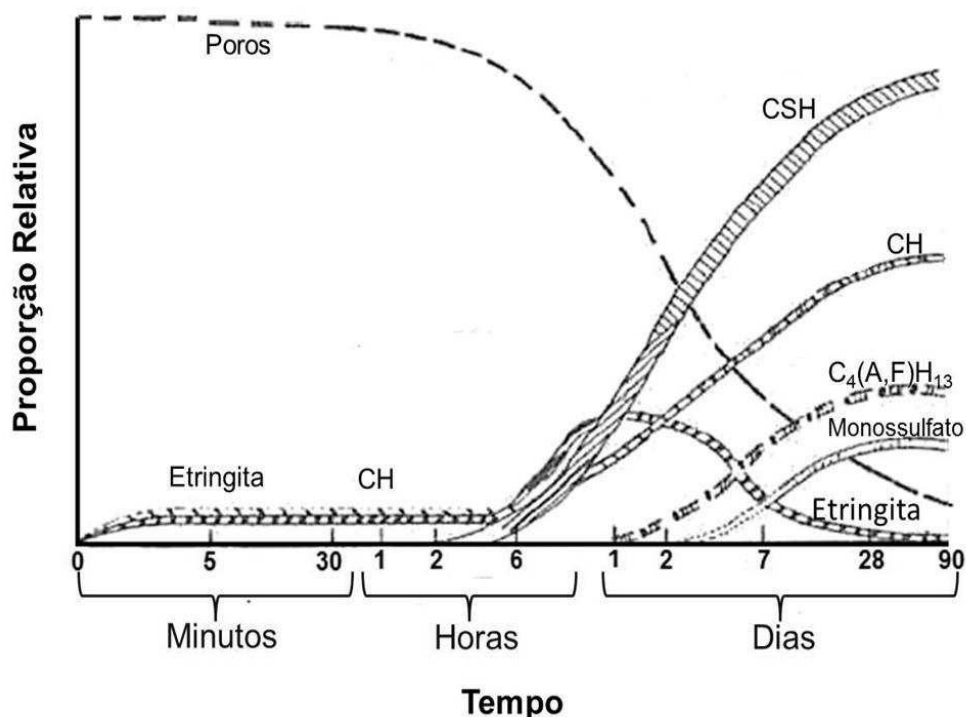
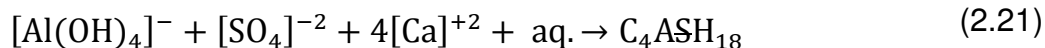
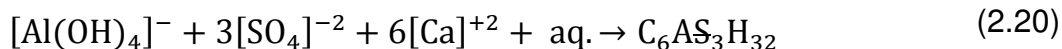


Figura 2.5. Formação dos produtos de hidratação do cimento Portland com o tempo (KIHARA; CENTURIONE, 2005)..

Apesar de na literatura não se encontrar a hidratação do C_{12}A_7 na presença de gesso, supõem-se que as reações possam ser semelhantes às do C_3A .

Anidrita (sulfato de cálcio CS): Normalmente proveniente do excesso de gesso acrescentado com a finalidade de converter todo o Al_2O_3 em $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, é encontrado em clínqueres sulfobelíticos. A anidrita pode resultar muitas vezes em SO_3 livre, sendo essencial para determinar as reações de hidratação (ODLER, 2000).

2.2.1.2. Constituintes minoritários

Outros constituintes, apesar de representarem de 3 a 4% em massa do cimento, também devem ser controlados para conferir boa qualidade ao produto final (MONTINI, 2009). Dentre estes compostos, alguns podem se

volatilizar durante a queima, não sendo incorporados ao clínquer, enquanto outros permanecem no clínquer modificando suas propriedades. Os compostos não voláteis são: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, P₂O₅, Mn₂O₃, BaO, SrO, NiO, Co₂O₃, CuO, Cr₂O₃. Enquanto que os compostos voláteis são: Hg, CdO, Tl₂O, SO₂, K₂O, Na₂O, ZnO, Cl, PbO, V₂O₅, As₂O₃ e F (TANGO, 2004 apud MONTINI, 2009). Entretanto, muitos destes óxidos de metais de transição podem ser aprisionados em solução sólida (HORNAIN, 1971 apud MONTEIRO; MEHTA, 1994). A Tabela 2.2 apresenta as porcentagens usuais dos óxidos que constituem as fases do cimento Portland comum, assim como o teor de sódio e outras impurezas que podem ser retidas na forma de solução sólida nas mesmas fases (TAYLOR, 1998 apud MARINGOLO, 2001).

Tabela 2.2. Composição de óxidos normatizadas para 100% nas fases cimentícias (TAYLOR, 1998 apud MARINGOLO, 2001).

Fases	Óxidos (%-p)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂
Alita	71,6	25,2	1,0	0,7	0,1	1,1	0,1	0,1	0
Belita	63,5	31,5	2,1	0,9	0,1	0,5	0,2	0,9	0,2
C₃A ortorrômbico	53,9	4,3	28,9	6,6	0,6	1,2	0	4,0	0,5
C₃A cúbico	56,6	3,7	31,3	5,1	1,0	1,4	0	0,7	0,2
C₄AF	47,5	3,6	21,9	21,4	0,1	3,0	0	0,2	1,6

A seguir os principais destes constituintes minoritários são descritos, assim como os seus efeitos.

Cal livre (C): É um componente prejudicial ao clínquer, pois sua hidratação expansiva formando portlandita (Ca(OH)₂) pode prejudicar as propriedades mecânicas do cimento e sua alta solubilidade traz efeitos deletérios para a durabilidade. Assim, a quantidade de cal livre é utilizada como um parâmetro de controle da qualidade do clínquer, sendo teores superiores a 2% indesejáveis. No cimento Portland, a cal é oriunda ou de uma reação incompleta entre óxidos, ou da decomposição da alita em belita e cal, por um

resfriamento insuficientemente rápido (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Nos cimentos sulfobelíticos, apesar de menos usual, a cal pode estar presente devido a temperaturas insuficientes para a reação entre os óxidos. Neste caso, a cal é mais reativa e forma de imediato portlandita (ODLER, 2000).

Periclásio (MgO): É proveniente do calcário impuro com dolomita ($\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$). Em baixos teores o MgO pode ser aprisionado em solução sólida, porém em teores mais elevados este se encontra como periclásio. Esta fase possui hidratação lenta e expansiva, comprometendo o desempenho do cimento em uso (MONTEIRO; MEHTA, 1994).

Álcalis (Na_2O e K_2O): Podem ser procedentes de todas as matérias-primas em pequenas quantidades. Sendo os álcalis compostos voláteis, somente pequenas quantidades ficam retidas no clínquer, seus teores são expressos em termos de Na_2O equivalente ($\text{Na}_2\text{O} + 0,64\text{K}_2\text{O}$), que para o cimento Portland pode variar entre 0,3 a 1,5%. Quando existem teores consideráveis de álcalis no forno estes tendem a formar incrustações sobre o refratário, podendo ser prejudiciais ao mesmo. Na presença de enxofre, os álcalis tendem a formar sulfatos solúveis no clínquer, ao invés de serem contidos nas soluções sólidas dos silicatos e aluminatos de cálcio (MONTEIRO; MEHTA, 1994). Segundo Johansen (apud MONTINI, 2009), quantidades adicionais de K_2O e Na_2O no clínquer diminuem a força motriz da reação de formação da alita, e conseqüentemente, reduzem a proporção final da mesma no clínquer. Ainda no trabalho de Johansen, a quantidade de alita e álcalis foi correlacionada com a resistência à compressão aos 28 dias (σ), em kgf/cm^2 , mostrando o efeito prejudicial que os álcalis solúveis no clínquer (K_s), em %-p, causam conforme a Equação 2.22.

$$\sigma = 51,9 - 10,3K_s + 0,15C_3S \quad (2.22)$$

2.2.2. Cimento Portland

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002, p. 5) “O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água. Depois de endurecido, mesmo

que seja novamente submetido à ação da água, o cimento não se decompõe mais”.

2.2.2.1. Fabricação

O principal componente do cimento Portland é o clínquer Portland, material resultante da calcinação, a aproximadamente 1450°C, de uma mistura de calcário (75% a 80%) e argila (20% a 25%) e eventuais corretivos químicos, como areia, bauxita e minério de ferro. Esta mistura deve possuir os seguintes óxidos, majoritariamente nesta ordem: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃; para formar as fases C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF; nas faixas de concentração desejadas (KIHARA; CENTURIONE, 2005), conforme a Tabela 2.3. Esta proporção de fases no cimento Portland comum confere segundo Taylor (1997) apud Chen et al. (2009), a formação dos produtos de hidratação finais na proporção de 60-70% C-S-H, 20-25% Ca(OH)₂ e 5-15% de outras fases.

Tabela 2.3. Faixas da proporção de fases presentes no clínquer Portland (TENÓRIO et al., 2003).

Principais constituintes	Concentração no clínquer (%)
C₃S	50 – 70
C₂S	15 – 30
C₃A	5 – 10
C₄AF	5 – 15

Industrialmente, as matérias-primas são proporcionadas de acordo com os módulos químicos: Fator de Saturação de Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA), que são apresentados nas Equações 2.23, 2.24 e 2.25, respectivamente. Os intervalos ótimos para os módulos químicos FSC, MS e MA, são de 88 a 98, de 2 a 3 e de 1,2 a 3,2, respectivamente (MARINGOLO, 2001). Antes de seguir para a calcinação esta mistura, usualmente denominada de “farinha”, é moída e homogeneizada.

$$FSC = \frac{CaO \times 100}{2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3} \quad (2.23)$$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.24)$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.25)$$

Além do ajuste de composição química, para assegurar a apropriada formação do clínquer é necessário que a mistura esteja suficientemente fina, normalmente com tamanho de partícula menor que $90\mu m$, e homogeneizada (TAYLOR, 1964). Isto permite maior contato e disponibilidade dos óxidos para que as reações de clínquerização ocorram eficientemente em alta temperatura. Portanto, antes da calcinação, as matérias-primas devem passar pelas etapas de: extração, britagem, pré-homogeneização, moagem e homogeneização.

Existem dois principais tipos de calcinação de clínquer: o processo via úmida e o via seca. Porém, devido aos recentes aumentos do preço da energia o processo via seca, ilustrado na Figura 2.6, tornou-se o predominante (KIHARA; CENTURIONE, 2005).

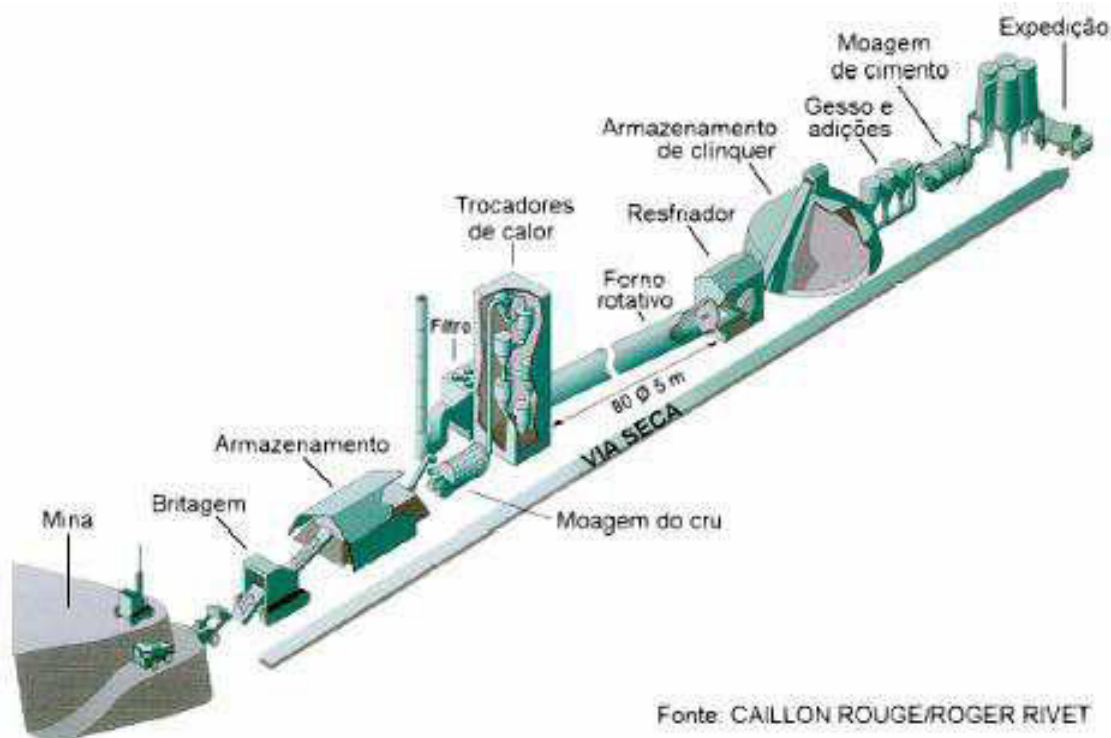
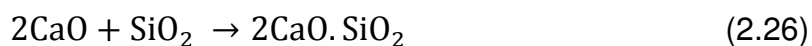


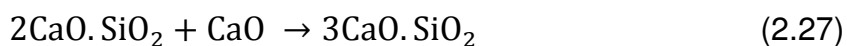
Figura 2.6. Processo via seca de fabricação de cimento Portland (OFFICEMEN, 1998 apud MARINGOLO, 2001).

A mistura pronta passa por um pré-aquecedor, que se encontra à temperatura de 800°C, onde se inicia a descarbonatação do calcário, seguindo para a calcinação em um forno rotativo levemente inclinado. À medida que o material desce pelo forno, a temperatura aumenta e frações de material se fundem, aglomerando todo o material na forma de pelotas (MONTINI, 2009). Nas maiores temperaturas, a difusão dos íons Ca, Si, Al e Fe é elevada, propiciando a recombinação de óxidos, formando-se assim as fases do clínquer, conforme apresentado na Figura 2.7 (WOLTER, 1995 apud MARINGOLO, 2001):

- Até 700°C: desidratação dos argilominerais e conversão a 573°C do quartzo α em quartzo β .
- De 700 a 900°C: descarbonatação do calcário (CaCO_3), gerando cal livre (CaO) e liberando gás carbônico (CO_2). Formação de aluminatos de cálcio e ferroaluminatos de cálcio, transformação de quartzo β em cristobalita.
- De 900 a 1200°C: conversão dos aluminatos e ferroaluminatos nas fases C_3A e C_4AF ; e formação da belita (C_2S), conforme a Equação 2.26.



- 1250 a 1350°C: fusão do C_3A e do C_4AF , formando uma fase líquida que auxilia a nucleação da alita (C_3S) a partir da belita e da cal livre, conforme a reação da Equação 2.27.



- Acima de 1350°C: crescimento dos cristais de alita (C_3S) em detrimento da belita, favorecido pela fase líquida.

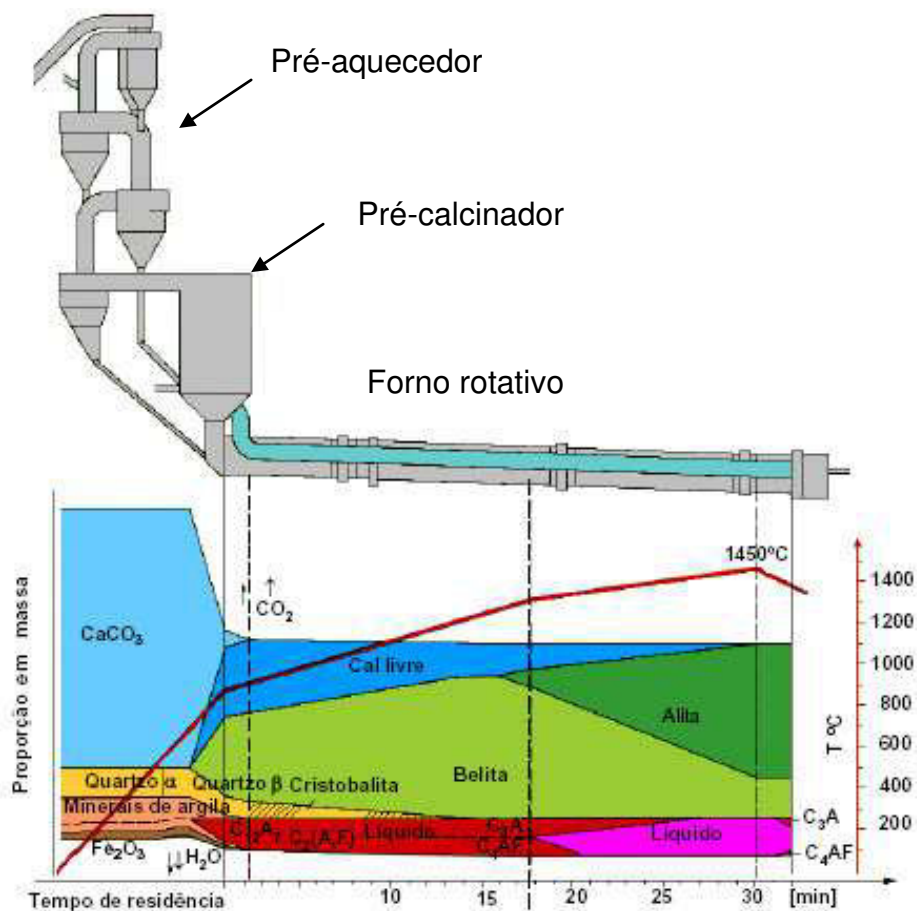


Figura 2.7. Transformações de fase para a produção de clínquer, mostrando a proporção mássica das fases, com o aumento da temperatura e o correspondente local pelo perfil do sistema de calcinação, no decorrer do tempo (WOLTER, 1995 apud MARINGOLO, 2001).

Na saída do forno, onde se encontra um maçarico, o material atinge a temperatura máxima de 1450°C, que em seguida deve passar por um brusco resfriamento, a fim de se obter as fases do clínquer na correta proporção a temperatura ambiente, em estado metaestável (KIHARA; CENTURIONE, 2005). O clínquer chega ao resfriador com temperaturas entre 1100 e 1350°C, atingindo ao final do resfriamento temperaturas entre 60 e 300°C (MARINGOLO, 2001). Caso a taxa de resfriamento não seja suficientemente elevada e haja um pequeno excesso de ferro, a alita se decompõe em belita e cal livre (TENÓRIO et al., 2003), conforme a reação da Equação 2.28, deteriorando significativamente as propriedades mecânicas do cimento após a cura.



O clínquer pronto é armazenado, seguindo para moagem que é feita conjuntamente com cerca de 5% em peso de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com o objetivo principal de regular o tempo de pega ou endurecimento inicial do cimento (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Outras adições podem ser acrescentadas nesta moagem, gerando os diversos tipos de cimento Portland. A etapa de moagem é essencial para que o cimento alcance a resistência mecânica desejada, pois deve-se adequar a distribuição de tamanho de partículas, de modo a proporcionar: bom comportamento reológico à pasta, melhor empacotamento das partículas, e maior teor e taxa de hidratação do cimento. Normalmente, este parâmetro de controle é avaliado pela finura do cimento, que é a porcentagem de massa retida na malha #200 mesh (75 μm de abertura). Tais valores de finura podem variar de 6 a 12%, dependendo do tipo de cimento produzido (KIHARA; CENTURIONE, 2005). Segundo Maringolo (2001), partículas de cimento maiores do que 75 μm nunca se hidratam completamente, de modo que os cimentos mais finos tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas.

2.2.2.2. Tipos, propriedades e aplicações

O Brasil dispõe de onze tipos básicos de cimento Portland de produção nacional. Na Tabela 2.4, esses tipos de cimento são apresentados conforme a denominação e as quantidades de componentes adicionados.

Tabela 2.4. Tipos de cimento Portland e proporções de adições (KIHARA; CENTURIONE, 2005).

Nome Técnico do Cimento Portland	Sigla	Classes	Conteúdo dos componentes (%-p)			
			Clínquer e gesso	Escória de alto-forno	Pozolana	Fíler de calcário
Comum	CPI	25, 32, 40	100	–	–	–
Comum com Adição	CPI-S	25, 32, 40	99-95	–	1-5	–
Composto com Escória	CPII-E	25, 32, 40	94-56	6-34	–	0-10
Composto com Pozolana	CPII-Z	25, 32, 40	94-76	–	6-14	0-10
Composto com Fíler	CPII-F	25, 32, 40	94-90	–	–	6-10
Alto Forno	CPIII	25, 32, 40	65-25	35-70	–	0-5
Pozolânico	CPIV	25, 32	85-45	–	15-50	0-5
Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	–	100-95	–	–	0-5
Resistente a Sulfatos	RS	25, 32, 40	–	–	–	–
Baixo Calor de Hidratação	BC	25, 32, 40	–	–	–	–
Branco Estrutural	CPB	25, 32, 40	–	–	–	–

Os tipos de cimento Portland são representados pelas suas siglas e a respectiva classe, que representa a resistência á compressão, em MPa, após 28 dias de cura. Ainda em cada tipo, certas concentrações de aditivos são acrescentadas, como: escória de alto-forno, material pozolânico e fíler de calcário. As adições reduzem a quantidade de clínquer utilizado, colaborando com a economia energética e diminuição das emissões de CO₂, assim como melhorando propriedades específicas do produto final.

Desta maneira, os tipos de cimento Portland são sucintamente descritos quanto a suas aplicações (KIHARA; CENTURIONE, 2005):

- Cimento Portland Comum – CP I (NBR 5732): Utilizado em serviços de construção em geral. Não deve ser empregado exposto a sulfatos do solo ou a águas subterrâneas.
- Cimento Portland Comum com Adições – CP I-S (NBR 5732): É empregado para as mesmas condições que o CP I. As adições de até 5% em massa

podem ser de material pozolânico, de escória granulada de alto-forno ou de fíler de calcário.

- Cimento Portland Composto com Pozolana – CP II-Z (NBR 11578): Durante a hidratação, a taxa de liberação de calor é menor do que a do cimento Portland comum, possibilitando confecção de grandes peças, com alta relação volume por área superficial. Devido à fração de material pozolânico, o produto se torna mais impermeável melhorando a durabilidade e a resistência a sulfatos. Tais vantagens expandem suas aplicações além das obras civis em geral, para construções subterrâneas, marítimas e industriais.
- Cimento Portland Composto com Escória – CP II-E (NBR 11578): Apresenta baixa taxa de liberação de calor durante a cura, assim como menor susceptibilidade a ataques de sulfatos.
- Cimento Portland Composto com Fíler – CP II-F (NBR 11578): Serve para aplicações gerais, além de concreto-massa, elementos pré-moldados, pisos e pavimentos de concreto, solo-cimento, dentre outros.
- Cimento Portland de Alto Forno – CP III (NBR 5735): Apresenta elevada impermeabilidade e durabilidade, assim como baixo calor de hidratação, devido aos teores entre 35 - 70% de escória de alto-forno. A escória ainda melhora a resistência a expansão devido à reação álcali-agregado, além de conferir resistência ao ataque de sulfatos. Desta forma sua aplicação é ampla, recomendando-se para concreto-massa, peças de grande volume, pavimentação de estradas e em ambientes quimicamente agressivos.
- Cimento Portland Pozolânico – CP IV (NBR 5736): Além de obras gerais, o CP IV é o cimento mais indicado para obras expostas à ação de água corrente ou em ambientes agressivos. Seus produtos finais são os mais impermeáveis e duráveis, apresentando resistências mecânicas superiores às de concretos feitos com Cimento Portland Comum a idades avançadas. Possui baixo calor de hidratação, o que favorece sua aplicação em peças de grande volume.
- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – CP V ARI (NBR 5737): É um cimento projetado para atingir elevada resistência mecânica ainda nos

primeiros dias de cura. Logo no primeiro dia de cura o CP V ARI, atinge valores de resistência à compressão de 25 MPa, enquanto que aos 28 dias a resistência chega a 53 MPa, superando todas as outras classes. A maior resistência mecânica inicial é obtida por uma dosagem diferente de calcário e argila na mistura, favorecendo o aumento nos teores de alita e C_3A , além da moagem mais fina do cimento. Com estas medidas, a taxa de reação e desprendimento de calor se torna mais acentuada, o que limita o tamanho das peças para médio e pequeno porte. São empregados na fabricação de peças que necessitem de resistência elevada e desmoldagem rápida, como: blocos para alvenaria, blocos para pavimentação, tubos, lajes, meio-fio, postes e pré-moldados.

- Cimento Portland Resistente a Sulfatos – RS (NBR 5733): Apresenta resistência aos meios agressivos sulfatados, como redes de esgotos, de águas industriais, água do mar e a determinados tipos de solos. Sua aplicação é muito vasta, pois conforme a norma NBR 5737, os cinco tipos básicos de cimento (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V ARI) podem se enquadrar na categoria de resistente a sulfatos (RS), desde que apresentem ao menos uma das seguintes condições:
 - O teor de C_3A no clínquer e de adições carbonáticas não ultrapassem 8% e 5% em massa, respectivamente;
 - Cimentos de Alto Forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa;
 - Cimentos pozolânicos que contiverem entre 25% e 40% de adições pozolânicas, em massa;
 - Cimentos que comprovem resultados satisfatórios de resistência a sulfatos em ensaios de longa duração.
- Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação – BC (NBR 13116): São cimentos que possuem baixa taxa de liberação de calor de hidratação. Este prolongamento no tempo de desprendimento de calor viabiliza a confecção de peças de grande volume, evitando o surgimento de fissuras de origem térmica. Desta forma os tipos de cimento que atendem a este quesito recebem o acréscimo da sigla BC.

- Cimento Portland Branco – CPB (NBR 12989): é um cimento com finalidades decorativas, pois é essencialmente branco, podendo-se obter coloração se acrescido de pigmentos coloridos. A cor branca é devido ao uso de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês, de maneira que o caulim é preferível à argila. Existem dois subtipos deste material, o estrutural e o não-estrutural, sendo que somente o estrutural apresenta resistência mecânica semelhante aos outros tipos, servindo para construções.

Outro fator relevante para a aplicação é o tempo de pega do cimento, pois este determina o tempo que a pasta de cimento permanecerá trabalhável ou maleável, sem enrijecer-se, após a adição de água. Usualmente este tempo de trabalhabilidade se estende entre 1 e 2 horas (MONTEIRO; MEHTA, 1994).

2.2.2.3. Utilização de resíduos

A indústria do cimento Portland consome em altas proporções diversos recursos naturais do planeta, desde matérias-primas (calcário, argila e areia) a combustíveis fósseis. A magnitude deste consumo gera impactos ambientais de semelhante proporção, sendo principalmente crítica a geração de CO₂, na qual somente a produção de cimento é responsável por 5% do total deste gás de efeito estufa emitido pelo homem. Apesar dos excessos cometidos pela indústria do cimento, diversas práticas sustentáveis vêm sendo adotadas, visando conciliar a produção de cimento com a proteção ambiental, de maneira que também impliquem na redução de custos dentre outras vantagens competitivas. Dois dentre os três principais objetivos da indústria do cimento envolvem o reaproveitamento de resíduos industriais, tanto para adições ao cimento, quanto como combustíveis alternativos (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

Analisando a situação ambiental, verificou-se que mais da metade do CO₂ emitido pelas cimenteiras provém da descarbonatação do calcário para formar o clínquer, enquanto outra parcela representativa advém da queima de combustíveis no forno rotativo de clínquer. Logo, a melhor solução seria reduzir os teores de clínquer no cimento, o que apesar de parecer

inconcebível, ganhou influência positiva com a descoberta de que resíduos sólidos de outras indústrias também apresentavam boas propriedades aglutinantes. Desta forma, investigou-se a viabilidade técnico-econômica da aplicação de frações destes resíduos, como adições, no cimento Portland. A partir da obtenção de resultados plenamente satisfatórios, estabeleceram-se acordos de fornecimento com as cimenteiras. Assim foram desenvolvidos os cimentos com adições, apresentando benefícios econômicos mútuos entre as empresas envolvidas, vantagens ambientais, assim como algumas melhorias técnicas do cimento em uso (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

Em 1926, obteve-se o primeiro cimento com adição, o tipo CPI-S, utilizando até 5% em peso de fíler de calcário, que são rochas de carbonato de cálcio moídas. Este material carbonático proporciona melhor trabalhabilidade aos concretos e argamassas, pois suas partículas finas se alojam entre os outros componentes do cimento, melhorando a reologia da pasta (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

A escória de alto-forno era um resíduo preocupante das indústrias siderúrgicas, até se descobrir sua propriedade de ligante hidráulico. Assim, no ano de 1952, surgiu o cimento tipo CP III, que utilizando até 70% em peso de escória no cimento, alavancou o potencial de uso dos cimentos com adição. Apesar do produto contendo CP III atingir maior resistência final e melhor durabilidade, evitou-se aumentar os teores de escória, pois as suas reações com água são muito lentas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

O comportamento pozolânico, que já era conhecido em algumas rochas pulverizadas e cinzas vulcânicas, foi verificado também, em resíduos de semelhante composição química e que passaram por processos térmicos semelhantes às pozolanas naturais. Diferentemente da escória de alto-forno, para um material pozolânico se tornar um ligante hidráulico, necessita-se além da água, de outro material, que no caso de cimentos é o hidróxido de cálcio, que reage com a pozolana. Assim, as reações pozolânicas consomem parcialmente o excesso de portlandita que deprecia as propriedades

mecânicas do produto cimentício. Um destes resíduos que apresentou boas propriedades pozolânicas foram as cinzas de caldeiras termoelétricas, aproveitando-se até 50% em peso para constituir o tipo de cimento CP IV, já em 1969. A principal vantagem do CP IV é a baixa permeabilidade que confere aos seus produtos, melhorando a resistência química (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

Com os três materiais de adição apresentados, desenvolveram-se em 1991, os cimentos do tipo compostos (CP II), que apesar da menor proporção de adições, obtiveram maior versatilidade de uso, substituindo o CP I sem adições (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

A inserção de resíduos que possuem poder calorífico como combustível alternativo no forno rotativo, também, está em ascensão na produção do cimento Portland. Os principais combustíveis, que são de origem fóssil (coque de petróleo, óleo combustível e o carvão mineral), possuem fontes limitadas de recursos não-renováveis. Com receio da escassez e buscando melhores custos energéticos, as cimenteiras vêm substituindo seus combustíveis tradicionais por energias renováveis, como a biomassa (moinha de carvão vegetal, casca de arroz, bagaço de cana e etc) ou o co-processamento de resíduos (como pneus, óleos usados, plásticos, tintas e etc). A grande vantagem do co-processamento, além de aproveitar uma energia contida nos resíduos, é que decompõe definitivamente os resíduos resolvendo o problema ambiental de armazenagem ou descarte dos mesmos. Entretanto, por diversas razões técnicas de processamento, a substituição total dos combustíveis tradicionais por resíduos comburentes ainda é inviável, mas a parcial é praticada em 35 fábricas brasileiras, apresentando capacidade para eliminar 2,5 milhões de toneladas por ano de resíduos. Atualmente, em todo o país, o emprego destes resíduos como combustível alternativo já substitui 15% dos combustíveis tradicionais (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

Não foram encontrados relatos do amplo uso de resíduos como matérias-primas, fonte de óxidos, na produção do clínquer Portland, com exceção dos relatados na seção 2.1.3. Provavelmente isto ainda se deve ao receio das

cimenteiras de co-processarem resíduos sólidos, que possam vir a apresentar inconstância química, as quais exigiriam constantes ajustes de processo.

2.2.2.4. Mercado

O cimento se tornou a base da construção civil, alcançando a produção mundial de 3,03 bilhões de toneladas em 2009 (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2011). O maior volume de cimento é destinado ao concreto, o material que possui o segundo maior consumo mundial, superado apenas pela água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2011).

A indústria do cimento no Brasil, apesar da crise da construção civil em 2000, vêm retomando um bom crescimento desde 2005. Em 2009, a produção de cimento foi de 51,7 milhões de toneladas e o consumo interno de 51,8 milhões de toneladas, ocupando a 7ª e 4ª posições no ranking mundial, respectivamente. O destaque mundial brasileiro é acentuado quando comparado com a América Latina, onde lidera a produção com 33,8% e o consumo com 34,0%, aproximadamente um terço de participação em ambos. No entanto, em 2009, o Brasil ainda apresentou baixo consumo per capita de 271 kg/(habitante.ano), encontrando-se abaixo da média mundial de 447 kg/(habitante.ano), mostrando tal consumo, em kg/(habitante.ano), menor que diversos países, como: México (321), Egito (624), Austrália (416), Portugal (580) e China (1.218). Contudo, espera-se um grande aumento no consumo per capita com o atual Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), do Governo Federal, além de grandes eventos internacionais que o Brasil sediará brevemente, que são a Copa do Mundo de Futebol e as Olimpíadas. Estas medidas já aceleraram a produção brasileira de cimento, que em 2010, alcançou 59,1 milhões de toneladas, 14,3% de crescimento (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009, 2011).

No Brasil existem 12 grupos cimenteiros, que juntos reúnem 69 unidades de produção distribuídas pelo país, conforme a Figura 2.8, sendo destas, 47 fábricas integradas e 22 fábricas de moagem do cimento. Toda esta infraestrutura tem capacidade instalada para produzir 63 milhões de toneladas/ano (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

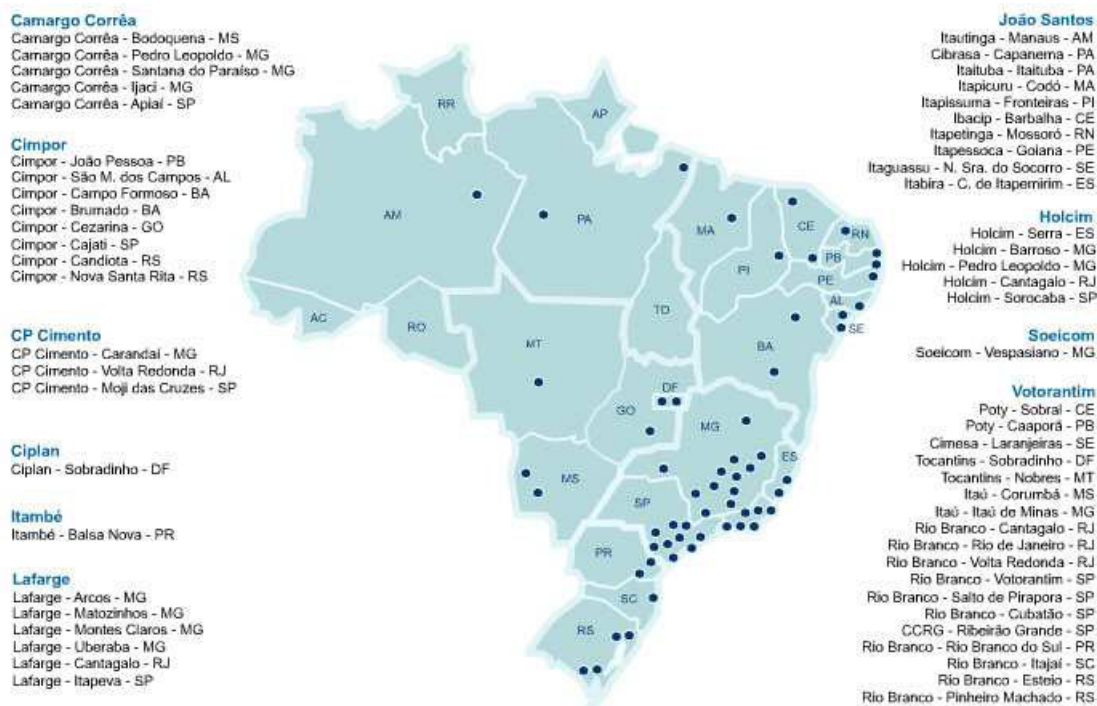


Figura 2.8. Localização das fábricas de cimento no Brasil (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2009).

As unidades cimenteiras do país, pela Figura 2.9, se concentram mais na região Sudeste, evidenciando a mesma como a maior produtora de cimento. A Figura 2.10 confirma a liderança do Sudeste (50%), seguida do Nordeste (19%) e Sul (14%), com informações referentes a 2010 (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2011).

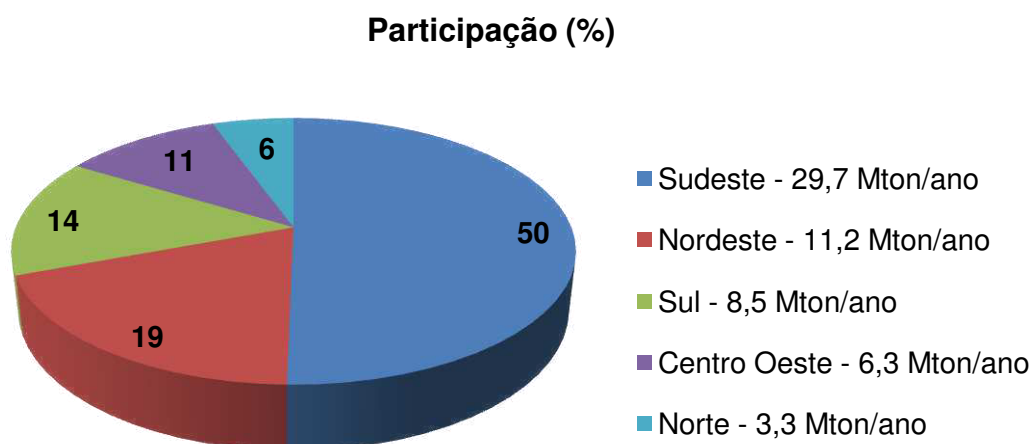


Figura 2.9. Participação das regiões brasileiras na produção de cimento Portland em 2010.

Restringindo-se à produção de cimento nos estados, os que têm maior participação na produção brasileira são sucessivamente Minas Gerais (25%), São Paulo (16%) e Paraná (10%), referente a 2010 (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2011). Enquanto os outros estados completam os 49% restantes, como elucidado na Figura 2.10.

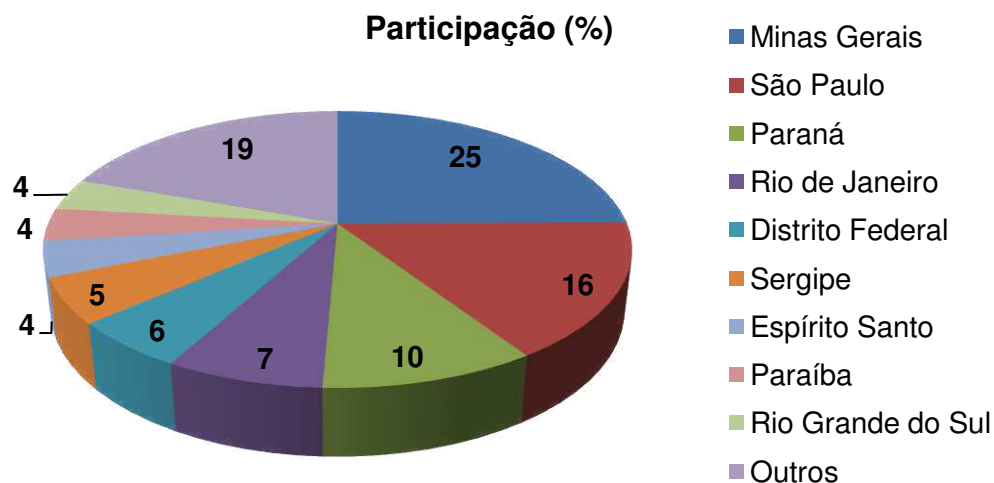


Figura 2.10. Participação dos estados brasileiros na produção de cimento Portland em 2010.

Dentre os 5 tipos básicos de cimento Portland, os produzidos no Brasil em maior volume são na ordem decrescente: os compostos (CP II), o de alto forno (CP III), o pozolânico (CP IV), o de alta resistência inicial (CP V) e os comuns (CP I) (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2011). Os valores relativos a 2010, absolutos dos tipos de cimento produzidos, assim como o percentual que representam são apresentados na Figura 2.11.

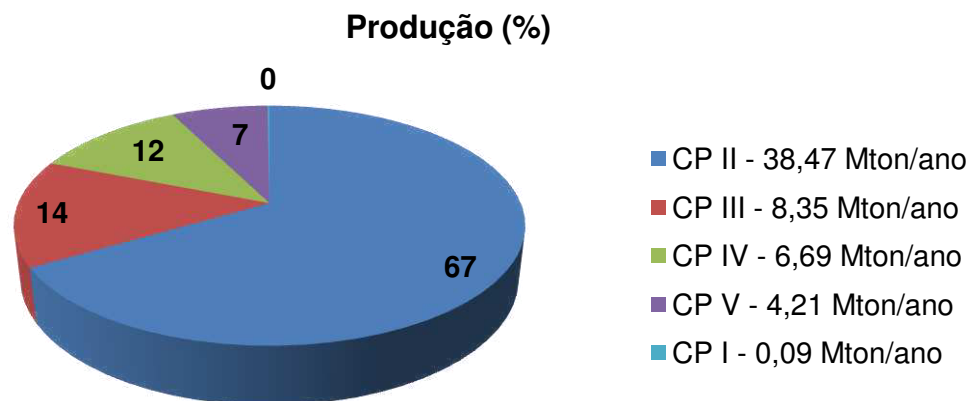


Figura 2.11. Produção brasileira de cada tipo de cimento Portland em 2010.

2.2.3. Cimentos Sulfobelíticos

Os cimentos sulfobelíticos são cimentos especiais caracterizados por possuírem sulfoaluminato de cálcio (C_4A_3S), porém ausência de alita (C_3S). Estes cimentos, que foram desenvolvidos na China na década de 1970, têm atualmente atraído bastante interesse, devido as vantagens econômicas, ambientais e técnicas, comparado ao cimento Portland (JEFF GIRARD'S COUNTERTOP SOLUTIONS, 2010; SINGH; UPADHAYAY; PRASAD, 1996, 1997):

- Economicamente, reduzem os custos energéticos pela menor temperatura de clínquerização (1250-1300°C) e formação de um clínquer mais poroso e, portanto, mais friável (economiza energia na moagem) que o clínquer Portland.
- Ambientalmente, são considerados mais “verdes” (menores impactos ambientais) do que os cimentos com adições pozolânicas como cinzas volantes e escória. Principalmente, por utilizar menos calcário ($CaCO_3$) e menor temperatura de queima, reduzindo a emissão de CO_2 -equivalente em até 62% com relação a produção do clínquer Portland. Também, possibilitam o uso de resíduos industriais e matérias-primas naturais de baixa qualidade, pois as suas fases conseguem conter em suas estruturas diversos cátions substituindo o Al^{+3} , tais como o Ti^{+4} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , etc.
- Tecnicamente, este cimento apresenta alta resistência mecânica inicial e final, rápido endurecimento, baixa expansibilidade, baixa permeabilidade e boa resistência a corrosão.

Entretanto, a principal desvantagem ainda é o elevado custo, que é, aproximadamente, o dobro daquele do cimento Portland, isto devido ao baixo volume de produção e uso de bauxita, uma matéria-prima relativamente cara (JEFF GIRARD'S COUNTERTOP SOLUTIONS, 2010). Outra grande dificuldade para o uso dos cimentos sulfobelíticos mundialmente era a falta de normatização. No entanto, normas especiais para cimentos sulfobelíticos já

foram criadas e publicadas na China, o seu maior produtor mundial (ZHANG et al., 1999 apud ODLER, 2000).

Atualmente, produz-se 1 milhão de toneladas/ano destes cimentos na China, sob a denominação de cimentos de sulfoaluminato de cálcio (CSA), o que corresponde a cerca de um milésimo da sua produção de cimento Portland (DUVALLET et al., 2009). Nos EUA e na Europa estes cimentos também são produzidos em menor escala, podendo ser aplicados substituindo o cimento Portland, porém se encontram mais empregados como adições ao Portland (JEFF GIRARD'S COUNTERTOP SOLUTIONS, 2010).

Basicamente, os cimentos sulfobelíticos são ligantes hidráulicos caracterizados pelas suas principais fases serem belita (C_2S) e sulfoaluminato de cálcio (C_4A_3S), porém outros compostos normalmente presentes são: ferroaluminato de cálcio ($C_2(A,F)$), aluminatos de cálcio (CA e $C_{12}A_7$) e anidrita (CS) (ODLER, 2000). Andac e Glasser (1995) apud Odler (2000), ainda citaram alguns compostos minoritários que podem ser detectados, como: cal livre (C), periclásio (M), gehlenita (C_2AS) e sulfopurrita (C_5S_2S). A proporção destes constituintes nos cimentos sulfobelíticos pode variar amplamente, como apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Faixas de composição dos cimentos sulfobelíticos (ODLER, 2000).

Fases	C_2S	C_4A_3S	CS	C	$C_2(A,F)$	CA	$C_{12}A_7$
Teor (%-p)	10 - 60	10 - 55	0 - 25	0 - 25	0 - 40	0 - 10	0 - 10

2.2.3.1. Fabricação dos cimentos Sulfobelíticos

O cimento sulfobelítico é composto majoritariamente por clínquer sulfobelítico e usualmente certas adições de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), sendo a proporção entre estes dependente do teor de C_4A_3S no clínquer e do grau de expansibilidade desejada.

A produção do clínquer sulfobelítico exige uma mistura inicial que contenha os óxidos: CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 ; nas proporções adequadas, visando a porcentagem final das fases no clínquer. As equações modificadas de Bogue, Equações 2.29, 2.30, 2.31, 2.32 e 2.33, embasadas em testes preliminares e revisões da literatura podem auxiliar a prever o teor das fases

que se formam com base na concentração dos óxidos iniciais (CHEN; JUENGER, 2011). Vale ressaltar, que a Equação 2.32 exige uma predominância de Al_2O_3 com relação a Fe_2O_3 para formar quantidades significativas de C_4A_3S , o que é apoiado pela consideração de que a razão A/F deve ser próxima de 2 (GLASSER; ZHANG, 2001).

$$\%C_4AF = 3,043[Fe_2O_3] \quad (2.29)$$

$$\%C_4A_3S = 1,995[Al_2O_3] - 1,273[Fe_2O_3] \quad (2.30)$$

$$\%C_2S = 2,867[SiO_2] \quad (2.31)$$

$$\%CS = 1,7[SO_3] - 0,445[Al_2O_3] + 0,284[Fe_2O_3] \quad (2.32)$$

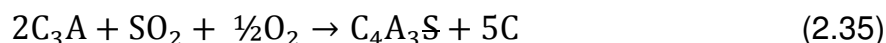
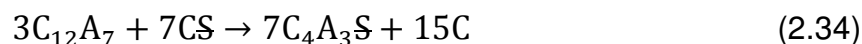
$$\%C = [CaO] - 1,867[SiO_2] - 1,054[Fe_2O_3] - 0,55[Al_2O_3] - 0,7[SO_3] \quad (2.33)$$

Desta forma, as matérias-primas usuais são: calcário, bauxita ou argila aluminosa e gesso ou anidrita (GLASSER; ZHANG, 2001), porém co-produtos industriais também podem ser utilizados, como: RB (GLASSER; ZHANG, 2001; IDRISSE et al., 2010), cinzas volantes, escória de alto-forno, cinzas ricas em SO_3 e fosfogesso. Foi constatado que o uso destes co-produtos, especialmente o fosfogesso, reduzem o tempo e temperatura necessários para que o processo de clínquerização se complete (BERETKA et al., 1992, 1993; SANTORO et al., 1986; SAHU; MAJLIN, 1994 apud ODLER, 2000).

A mistura de matérias-primas deve ser moída e homogeneizada para assegurar a disponibilidade dos óxidos para a difusão e formação das fases cimentantes durante a queima. Kalogridis et al. (2000), reportam ter moído a mistura até que 10,4% fosse retido na peneira de $90\mu m$ de abertura, para a confecção destes clínqueres em laboratório. A mistura pronta segue para a calcinação, na qual a temperatura máxima varia de $1200-1300^\circ C$, que em escala industrial pode ser efetuada nos fornos rotativos utilizados para produzir clínquer Portland (GLASSER; ZHANG, 2001).

As transformações e reações que ocorrem durante toda a calcinação, o pré-aquecimento e a clinquerização, são descritas a seguir (ODLER, 2000; MONTINI, 2009):

- Pré-aquecimento até 900°C: Em temperaturas de 100-120°C acontece a desidratação do sulfato de cálcio dihidratado (gesso, $C\text{SH}_2$) resultando em anidrita ($C\text{S}$). Já entre 300-700°C ocorre a desidroxilação de argilominerais e a conversão do quartzo α em quartzo β (573°C). Na faixa de 700°C-900°C, sucede-se a descarbonatação do calcário (CaCO_3), inicia-se a formação das fases: CA , C_{12}A_7 , $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ e C_2AS (gehlenita) e a transformação de quartzo β em cristobalita.
- Clinquerização até 1200-1300°C: Em temperaturas entre 1000-1200°C ocorre a conversão do CA para C_{12}A_7 e C_3A , os quais posteriormente ao reagir com CS e S (uma reação sólido-vapor), respectivamente, formam $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, conforme as Equações 2.34 e 2.35 (STRIGAC e MAJLING, 1997 apud ODLER, 2000).



Entretanto, em temperaturas acima de 1200°C o $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ começa a se decompor e reage com cal livre disponível para formar C_3A e CS . Dependendo da presença de CS livre, a sulfopurrita ($\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$) pode ser formada como uma fase intermediária (BERETKA et al., 1992,1993; TAKUMA et al., 1994 apud ODLER, 2000), mas se decompõe em C_2S e CS em temperaturas acima de 1200-1280°C. Assim, a quantidade de CS livre diminui durante a queima, para a formação de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, todavia acima de 1200°C a sua proporção aumenta novamente pela decomposição do $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$. Já, a manutenção do $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, evitando sua dissociação térmica, exige que a temperatura máxima de clinquerização não ultrapasse 1300°C, nem o tempo seja excessivo. A fase C_2S se forma nas temperaturas entre 1000-1200°C, enquanto a ferrita começa a se formar a 1100°C na forma de

C_2F , porém em temperaturas mais elevadas Al_2O_3 é incorporado, obtendo a composição C_6AF_2 (ODLER, 2000).

Ao final da queima o clínquer não precisa ser resfriado tão rapidamente quanto o clínquer Portland, pois não possui C_3S que poderia se decompor, porém empregam-se altas taxas de resfriamento para se evitar a obtenção de $\gamma-C_2S$ ao invés da $\beta-C_2S$. Morfologicamente, no clínquer se obtém o C_4A_3S na forma de cristais bem formados de 1-10 μm de tamanho, tendo um teor de SO_3 maior do que o teórico, sendo estes encontrados imersos em uma matriz de C_2S e C_4AF . O C_2S se forma como finas partículas aglomeradas, podendo incorporar teores significativos de SO_3 na sua rede cristalina. A fase ferrita consiste de cristais colunares de 2-8 μm de tamanho, sendo pobre em Al_2O_3 tendo sua composição próxima de C_6AF_2 (TAKUMA et al., 1994 apud ODLER, 2000).

A entalpia de formação, assim como a emissão de CO_2 , dos clínqueres sulfobelíticos é mais baixa do que a dos clínqueres Portland e também do que a dos clínqueres belíticos. Isto é devido, principalmente, a menor quantidade de CaO necessária para produzir o clínquer, assim como o uso de CS como fonte de CaO , ao invés de $CaCO_3$. As perdas térmicas também são menores, devido a menor temperatura de clinquerização requerida. Um potencial problema para produções em larga escala pode ser a dissociação térmica parcial do $CaSO_4$, o que pode exigir medidas apropriadas para controlar a emissão de SO_3 . Contudo, as emissões de ambos CO_2 seriam significativamente reduzidas (TAKUMA et al., 1994 apud ODLER, 2000).

Finalmente, para obter o cimento sulfobelítico, o clínquer produzido deve ser moído juntamente com gesso ou anidrita até atingir uma área superficial específica semelhante a do cimento Portland, em torno de 3500 cm^2/g (KALOGRIDIS et al., 2000). As adições de gesso ou anidrita podem normalmente ser necessárias para corrigir o teor de CS no clínquer, regulando devidamente as reações de hidratação (ODLER, 2000). Glasser e Zhang (2001) reportaram possíveis adições de 16 a 25%-p de gesso de CSH_2 . Chen e Juenger (2011) sugeriram uma fórmula, Equação 2.36, para calcular o teor

de gesso a ser adicionado ao clínquer, para que C_4A_3S e C_4AF hidratem-se formando etringita.

$$\text{Gesso } [\%p] = \frac{126,45[0,4461(C_4A_3S) + 1,1205(C_4AF) - (CS)]}{\{100 + 1,2645[0,4461(C_4A_3S) + 1,1205(C_4AF) - (CS)]\}} \quad (2.36)$$

2.2.3.2. Tipos, propriedades e aplicações dos cimentos sulfobelíticos

A principal distinção entre os diferentes cimentos sulfobelíticos é quanto à expansibilidade, existindo os não-expansivos que não apresentam expansão significativa mesmo em idades avançadas de hidratação, e os expansivos, que possuem maior teor de C_4A_3S e CS . Basicamente, o que determina se a pasta expande, ou não, depende do modo e tempo que a etringita se forma na hidratação. Caso a maior parte da etringita se forme antes de se desenvolver um esqueleto de estrutura rígida, a pasta não se expandirá. Todavia, haverá expansão se a etringita se formar por reações topoquímicas em estágios mais avançados da hidratação, depois da pasta ter certa rigidez, porém insuficiente para manter um esqueleto rígido. Foi proposto que para evitar a expansão, a formação de etringita deve ocorrer na ausência de portlandita livre (CH), ou seja, pelas reações descritas nas Equações 2.14 e 2.15. Nestas condições, C_4A_3S se hidrata rapidamente, mas dará origem a produtos dimensionalmente estáveis (KASSELOURI et al., 1995; LAN; GLASSER, 1996; BERETKA et al., 1997 apud ODLER, 2000).

As propriedades expansivas da pasta e o desenvolvimento de resistência mecânica, também dependem do teor de S no cimento. Foi sugerido que o ótimo desenvolvimento de resistência mecânica é obtido quando a razão molar S/A no cimento se encontra entre 1,3 e 1,9 (SUDOH et al., 1980 apud ODLER, 2000). Nessa faixa de valores, a maioria ou toda a etringita se forma na pega e o principal produto de hidratação em idades mais avançadas será AFm (monossulfato), cuja formação não causa expansão, assim a pasta endurecida terá ausência de gesso residual não-reagido.

Para um melhor desempenho, de cimentos não-expansivos o teor de C_4A_3S deve ser de 30 a 40%-p (BERETKA et al., 1996 apud ODLER, 2000).

Terminologias mais específicas são sugeridas por Odler (2000), devido às proporções dos constituintes dos cimentos sulfobelíticos, conforme:

- Cimento sulfoaluminato belítico (SAB): com belita como fase majoritária e o teor de C_4A_3S é relativamente baixo.
- Cimento sulfoferroaluminato belítico (SFAB): de composição semelhante ao SAB, mas com significativa substituição de Al por Fe.
- Cimento belítico sulfoaluminato (BSA): cimento com C_4A_3S predominante em relação à belita.
- Cimento belítico sulfoferroaluminato (BSFA): similar ao cimento BSA, mas com significativa substituição de Al por Fe.
- Cimento belítico sulfoaluminato ferrítico (BSAF): semelhante ao BSFA, mas com relativo alto teor de Fe, de forma que o Fe além de entrar em solução sólida substituindo o Al no C_4A_3S , também aumenta o teor da fase C_4AF .

A classificação por estas terminologias, conhecendo o comportamento das fases, já indica as propriedades almejadas para cada cimento, mas ainda não especifica faixas de composição ótimas para as propriedades.

Contudo, especificamente, para os cimentos BSAF o alto teor de Fe_2O_3 pode propiciar a obtenção de até 45% de C_4AF (MEHTA, 1980; WANG et al., 1986, 1992; PALON; MAJLIN, 1995; SU et al., 1997 apud ODLER, 2000), além de outras fases como: C_2S , $C_4A_{(3-x)}F_xS$ (com x de até 1,26) e CS (IDRISSI et al., 2010). Desse modo, os produtos de hidratação formados são principalmente AFt (contendo teores variáveis de íons Fe^{+3} substituindo o Al^{+3}) e C-S-H, mas também AFm; AH_3 e FH_3 em menores quantidades (WANG et al., 1986 apud ODLER, 2000). A vantagem desses cimentos está atrelada a aceitar maiores teores de Fe_2O_3 em suas matérias-primas, aumentando a disponibilidade (abundância na crosta terrestre) e reduzindo o custo das mesmas.

Os BSA podem conter teores de até 70% C_4A_3S , com menores teores de C_2S de 10-25% e de C_4AF de 3-25%, com adições de 10-15% de gesso para constituir um cimento não-expansivo ou de 20-25% para cimentos expansivos. Ambos estes cimentos BSA são comercializados na China sob o nome de CSA e apresentam rápida pega e rápido desenvolvimento de resistência mecânica,

além de excelente resistência à reação álcali-agregado (SU et al., 1997 apud ODLER, 2000). Estes cimentos BSA atingem resistências a compressão superiores a 60-70 MPa em 1 dia e 72-102 MPa em 3 dias (OREWORLD TRADE (TANGSHAN) CO., LTD., 2011). Por estas características, esses cimentos são usados largamente em tubos de concreto, superfícies de pontes, pistas de decolagem em aeroportos, estradas e rodovias, e outras aplicações que exigem uma cura rápida (YAMASAKI, 2012).

A Tabela 2.6 apresenta diferentes composições de cimentos sulfobelíticos não-expansivos e o correspondente desenvolvimento de resistência mecânica com os dias de cura.

Tabela 2.6. Efeito da composição de cimentos sulfobelíticos no desenvolvimento de resistência a compressão (MEHTA, 1980 apud ODLER, 2000).

Fases (%)	Endurecimento				
	Muito Rápido	Rápido	Normal	Lento	Muito Lento
C₂S	25	30	45	50	65
C₄A₃S	20	20	20	10	10
C₄AF	40	30	15	30	15
S	15	20	20	10	10
<hr/>					
Tempo de cura	Resistência à compressão (MPa)				
8 horas	—	15,6	—	—	—
1 dia	34,8	28,3	9,5	5,6	5,2
3 dias	36,9	33,8	19,3	7,6	8,9
7 dias	37,4	37,7	27,4	11,7	12,4
28 dias	—	—	49,8	14,1	14,5
90 dias	—	—	—	21,4	22,4
120 dias	51,8	53,8	86,2	—	—

O curto tempo de pega é inerente dos cimentos sulfobelíticos, pois o C₄A₃S reage rapidamente formando etringita e/ou monossulfato. Após o acréscimo de água no cimento, a formação de etringita, que inicia a pega, ocorre dentro de 15 a 20 minutos (GLASSER; ZHANG, 2001). Contudo, marcas comerciais chinesas de cimentos CSA (tipo BSA) com alto teor de C₄A₃S já contornaram

este problema, possivelmente utilizando aditivos, assim conseguindo retardar o início da pega de 25 até 90 minutos e o seu fim de 180 a até 300 minutos (OREWORLD TRADE (TANGSHAN) CO., LTD., 2011; MADE-IN-CHINA.COM, 2011; POLAR BEAR, 2011).

O calor de hidratação liberado pelos cimentos sulfobelíticos é caracterizado por dois picos dentro das primeiras horas, atribuídos a formação de gesso proveniente da anidrita e a precipitação da etringita (SUDOH et al., 1980; SAHU et al., 1992, 1993 apud ODLER, 2000). Apesar da rápida liberação de calor no início da hidratação, devido a formação da etringita, o calor total de hidratação liberado por cimentos sulfobelíticos é menor do que o dos cimentos Portland, com valores de 200kJ/kg (SU et al., 1997 apud ODLER, 2000). Isto é devido à ausência de C_3S e C_3A no cimento, que são fases de hidratação altamente exotérmicas. O calor de hidratação de cimentos sulfobelíticos é tanto menor quanto maior o teor de belita (ODLER, 2000).

Em pastas endurecidas de cimento sulfobelítico as fases C-S-H e AFt (etringita) são os dois principais produtos de hidratação. Um teor variável de AFm e gesso residual também pode ser encontrado, dependendo do teor de CS no cimento original. Entretanto, estes cimentos possuem teor muito baixo ou ausência de cal livre devido ao seu consumo para a formação de etringita. A alcalinidade do líquido contido no poro, ou solução de poro, é relativamente baixa, com pH entre 9,5-10 (WANG et al., 1992 apud ODLER, 2000).

Na mesma razão inicial de água/cimento e taxa de hidratação, a porosidade de pastas feitas de cimentos sulfobelíticos é relativamente menor do que a de pastas de cimento Portland. Este rápido fechamento de poros confere menor permeabilidade e resistência a corrosão pela menor área de ataque. Esta redução da porosidade é devida ao maior teor de água ligada, contida na estrutura cristalina das fases sólidas formadas na hidratação, principalmente na fase AFt (BERNARDO; TELESCA; VALENTI, 2006).

Quanto a durabilidade dos cimentos sulfobelíticos os seguintes aspectos devem ser considerados:

- Ambas as fases etringita e gesso sofrem desidratação em temperaturas relativamente menores que a C-S-H se decompõe. A etringita perde a maior

parte da água combinada a 120°C, apesar de que a sua estrutura básica permanece intacta até 400°C. De forma que aquecimentos entre 100-150°C causam a perda de 15% da resistência mecânica original da pasta endurecida, ao passo que a 300°C esta perda é de 45% e a 500°C de 70% (SU et al., 1997 apud ODLER, 2000).

- Cimentos sulfobelíticos também são aparentemente mais sensíveis a carbonatação do que os cimentos Portland, pois, além da carbonatação da portlandita (CH) e C-S-H, a etringita também pode reagir com CO₂ do ar, formando calcita ou aragonita, gesso e alumina gel (BERETKA et al., 1992, 1997; SHERMAN et al., 1995 apud ODLER, 2000), conforme a Equação 2.37.



Este processo resulta na perda de resistência mecânica, principalmente devido ao aumento da porosidade, oriunda da conversão de parte da água ligada da etringita, em água líquida. Em testes de laboratório foram observadas perdas de resistência mecânica de 30-70% em amostras mantidas ao ar por 6-12 meses (BERETKA et al., 1992 apud ODLER, 2000). Quillin (2001) observou maiores profundidades de carbonatação em argamassas de cimentos sulfobelíticos do que as de cimento Portland. Contraditoriamente, não foi reportado nenhum dano mensurável em estruturas de concreto após 4 anos, porém, sim, um aumento da resistência mecânica neste período. Outros trabalhos registraram somente uma carbonatação moderada em ensaios acelerados (SU et al., 1997 apud ODLER, 2000). Glasser e Zhang (2001), também encontraram taxas de carbonatação semelhantes entre as argamassas de cimentos sulfobelíticos e Portland.

- Outro fator importante para a durabilidade de uma estrutura de cimento é a capacidade do mesmo de proteger a armadura metálica contra a corrosão, aspecto que o cimento Portland usualmente garante devido à elevada alcalinidade da sua solução de poro. Apesar de menos porosos, os cimentos sulfobelíticos, frequentemente, apresentam um menor e menos

uniforme pH da solução de poro, protegendo menos contra a corrosão. Para os BSA (ricos em C_4A_3S), que possuem pH da solução de poro abaixo de 11,5 (WANG; SU, 1989 apud ODLER, 2000), a proteção contra corrosão é baixa. Kalogridis et al. (2000), também observaram menor eficiência dos cimentos sulfobelíticos de protegerem a armadura metálica contra a corrosão, principalmente pelo baixo pH da solução de poro. Todavia, os cimentos comerciais CSA da China (tipo de BSA) apresentam valores de pH da solução de poro entre 12,8 e 13,8 nos períodos de 1 a 60 dias de hidratação, o que seria suficiente para proteger a armadura contra a corrosão (ANDAC; GLASSER, 1999 apud ODLER, 2000). Já os cimentos BSAF e BSFA, com maior teor de Fe_2O_3 , tem solução de poro com maior pH, de forma que estes teriam maior capacidade de proteger a armação metálica (ZHANG et al., 1999 apud ODLER, 2000).

- Quanto ao aspecto de resistência química ao contato com soluções de cloretos ou sulfatos, os cimentos sulfobelíticos apresentam excelentes propriedades. Estes podem ser estocados nestas soluções (cloreto de sódio: 20g/L; sulfato de sódio: 3g/L) sem sofrer significativa alteração no desenvolvimento de resistência mecânica (MALAMI et al., 1996 apud ODLER, 2000).

Conforme visto a crítica à durabilidade dos cimentos sulfobelíticos está associada aos altos teores de C_4A_3S , que implicam na elevada formação de etringita em detrimento de C-S-H. Entretanto, devido a ampla composição de fases, e os correspondentes produtos de hidratação dos cimentos sulfobelíticos, deduz-se que a durabilidade possa ser drasticamente melhorada pelo aumento dos teores de C_2S e C_4AF .

As aplicações dos cimentos sulfobelíticos visam uma possível substituição do cimento Portland em argamassas e concretos convencionais. Estas características dos cimentos sulfobelíticos despertaram o interesse, para as seguintes aplicações mais específicas, tais como (PERA; AMBROISE, 2004; WINNEFELD; LOTHENBACH, 2009):

- Aditivos compensadores de retração para cimento Portland;

- Cimento de alta resistência mecânica inicial, acima de 40 MPa em 6 horas e 55 MPa em 24 h;
- Cimento adequado para *glass-fiber-reinforced cement* (GFRC), pois sua menor alcalinidade não atacaria tanto as fibras;
- Desenvolvimento de um cimento auto-nivelante, com baixa rugosidade e boa trabalhabilidade;
- Cimentos para encapsular resíduos perigosos, pois suas fases imobilizam em solução sólida metais pesados.

2.2.3.3. Utilização de resíduos na fabricação de cimentos sulfobelíticos

Da mesma forma que o cimento Portland, os cimentos sulfobelíticos tem grande potencial de consumo de resíduos. Todavia, além das mesmas adições de caráter cimentante e combustíveis alternativos, o uso de resíduos visa muitas vezes ser fonte de óxidos essenciais no preparo do clínquer sulfobelítico. Isto se deve ao significativo teor de Al_2O_3 necessário nestes clínqueres e o elevado preço da bauxita, matérias-primas utilizada como fonte deste óxido, acarretando em maiores custos para produzir o cimento (DUVALLET et al., 2009). Principalmente, para os cimentos em que a belita não é a fase predominante, buscas por fontes alternativas de Al_2O_3 em resíduos industriais enfatizam o uso de RB, que segundo alguns autores já é empregado (GLASSER; ZHANG, 2001; IDRISSEI et al., 2010). Evidentemente, que em relação a bauxita, o RB é mais rico em Fe_2O_3 e SiO_2 e possui menor teor de Al_2O_3 , porém isto pode ser ajustado com outra matéria-prima, assim como alterações na composição de fases do cimento. Desta forma, dois trabalhos que utilizaram RB como matéria-prima para a produção do clínquer sulfobelítico, e serviram como o alicerce essencial para a elaboração desta dissertação, são relatados a seguir:

- No primeiro trabalho, analisou-se a possibilidade de produzir um cimento sulfobelítico rico em Fe_2O_3 utilizando como matérias-primas: cal, RB, bauxita e gesso, em diferentes proporções e realizando queimas a $1250^\circ C$. Balanceando RB e bauxita, foram obtidos clínqueres compostos

majoritariamente de C_4AF e C_4A_3S , os quais geraram resultados de resistência mecânica comparáveis ao cimento Portland para algumas formulações. Este trabalho, ainda sugeriu que uma formulação promissora seria obtida com a seguinte proporção de matérias-primas: 30-35% RB, 15-20% bauxita, 7,5-10% gesso e 45-50% cal; queimando essa mistura a $1250^{\circ}C$ por 1 a 1,5 hora (SINGH; UPADHAYAY; PRASAD, 1996, 1997).

- Em um segundo trabalho, investigou-se a possibilidade de produzir um cimento sulfobelítico do tipo BSFA, a partir das matérias-primas: cal hidratada, bauxita, RB, cinzas volantes e cinzas pesadas. Com uma compensação entre RB e bauxita, obteve-se um cimento composto de: C_4A_3S , C_4AF e C_2S , nesta ordem decrescente de porcentagem. Este clínquer acrescido de 30%-p de gesso obteve um rápido desenvolvimento de resistência mecânica e valores de resistência comparáveis ao cimento Portland (DUVALLET et al., 2009).

2.2.3.4. Potencial mercado brasileiro para cimentos sulfobelíticos

Os insumos minerais para a fabricação do cimento Portland são relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo os mais usuais: calcário calcítico, argila e gipsita (gesso). Corretivos químicos como areia, bauxita e óxido de ferro também podem ser utilizados, porém em teores muito menores somente para ajustar a formulação da mistura. Em cimentos de sulfoaluminato de cálcio (CSA) ou sulfobelíticos as matérias-primas são as mesmas que para o cimento Portland, mas em proporções significativamente distintas, possuindo menos calcário, porém mais gipsita e argilas mais aluminosas ou mesmo bauxita em teores expressivos. Desta forma, a seguir é apresentada uma análise de reservas disponíveis de calcário, gipsita, argila e bauxita, assim como sua distribuição nacional e informações econômicas, quando acessíveis.

- Calcário calcítico: as reservas aprovadas em 2008 somam um montante de 3,96 bilhões de toneladas, mas a disponibilidade nacional lavrável de calcário é bastante expressiva, com cerca de 50,3 bilhões de toneladas, referentes a 2007. Sendo esta abundância bem distribuída no país, com:

39,0% no Sudeste; 23,5% no Centro-Oeste; 16,1% no Nordeste; 12,9% no Sul e 8,5% no Norte. Devido a esta boa abrangência geográfica seu custo não deve variar bruscamente, girando em torno de R\$28/tonelada, segundo um representante da Gesso Chaves, que atua no Ceará (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009a).

➤ Gipsita (Gesso): considerando-se apenas as reservas medidas mais conservadoras para efeito de planejamento de lavra, a disponibilidade de gipsita é de 0,87 bilhão de toneladas. Este recurso se encontra acentuadamente concentrado na região Nordeste e Norte, conforme a sua distribuição pelos estados brasileiros: 53,3% na Bahia; 22,4% em Pernambuco; 21,9% no Pará; 1,8 no Maranhão e 0,6% nos outros estados (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009a). Em medidas mais audaciosas considerando as reservas medidas, indicadas e inferidas, o Brasil tem oficialmente aprovadas em torno de 1,7 bilhão de toneladas de gipsita (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO 2001, 2011). Com uma produção nacional de gipsita de 1,9 milhão de ton/ano, referente a 2010 (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011b), o Brasil vêm atendendo bem a produção de cimento Portland, que utiliza até 5% de gesso na sua composição. No entanto, para a produção de cimentos sulfobelíticos, que podem empregar até 45% de gesso, sendo 20% na mistura e 25% adicionado ao clínquer, todo o cenário deve ser reavaliado a fim de evitar a escassez do recurso para determinada escala de produção desejada. Por outro lado, uma maior demanda de gipsita poderia servir de incentivo para aumentar a mineração de gipsita no Brasil. Isto provavelmente, até diminuiria o custo de fornecimento de gipsita para cimenteiras, que já é relativamente baixo, sendo cerca de R\$ 20/tonelada, segundo um representante da Gesso Chaves, que atua no Ceará. Caso uma nova maior demanda de gipsita não fosse atendida pela mineração, existem alternativas ambientalmente menos impactantes que poderiam ser investigadas como fontes de SO_3 como: fosfogesso, que é um gesso sintético, co-produto da dessulfurização de combustíveis fósseis; ou mesmo o uso de combustíveis fósseis ricos em sulfatos, muitas vezes rejeitados.

- Argilas comuns: as utilizadas para a produção de cimento são abundantes nas diversas regiões do país (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009a). Estas são geralmente constituídas de 2 minerais, esmectita e illita, sendo fonte de sílica, alumina e óxido de ferro para a mistura do clínquer Portland, porém o seu teor de óxido de ferro não ultrapassa 15% (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2012). O preço de argilas comuns, estimado com base no valor de US\$12,25, deve ser é em torno de 24 a 25R\$/ton (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011c).
- Bauxita: é um minério abundante no Brasil, porém de custo elevado sendo que 98% desta é destinada a produção de alumina. As reservas brasileiras somam hoje 3,4 bilhões de toneladas, enquanto a produção anual é de 26 milhões de toneladas/ano. Geograficamente, a bauxita se concentra nos estados do Para (78%), Minas Gerais (16%) e Maranhão (6%) (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009b). No entanto, para uma possível produção de cimentos sulfobelíticos, o uso de bauxita implicaria em custos bastante elevados, porém misturas de RB com bauxita ou argilas ricas em alumina são opções que viabilizariam custos mais acessíveis a estes cimentos.

Logisticamente, não é definida uma distância limite de transporte dos insumos até uma fábrica de cimento, todavia tem-se uma referência interessante que é a distância média da fábrica até os primeiros consumidores do cimento produzido. Para as regiões mais populosas, Sudeste e Sul, o raio limite é de 300 km, ao passo que nas regiões menos povoadas este pode ser de até 1000 km. Contudo, teoricamente se aceita um raio limite de economicidade entre 300 – 500 km, uma vez que o custo do transporte rodoviário representa 10 a 20% do preço final.

No âmbito mundial, pesquisas sobre cimentos sulfobelíticos e temas relacionados vêm crescendo, como pode ser visto pela quantidade de artigos publicados e patentes depositadas anualmente entre o período de 2000 e junho 2011 (2011*), mostrado na Figura 2.12. Esta busca por artigos foi realizada na *Web of Science*[®] e a busca por patentes na *Derwent Innovations Index*SM, bases de dados disponíveis na *ISI Web of Knowledge*SM, pelo Portal

da Capes. Como a característica que distingue os cimentos sulfobelíticos é a fase C_4A_3S , a expressão de busca utilizada foi “sulfoaluminate* cement*”.

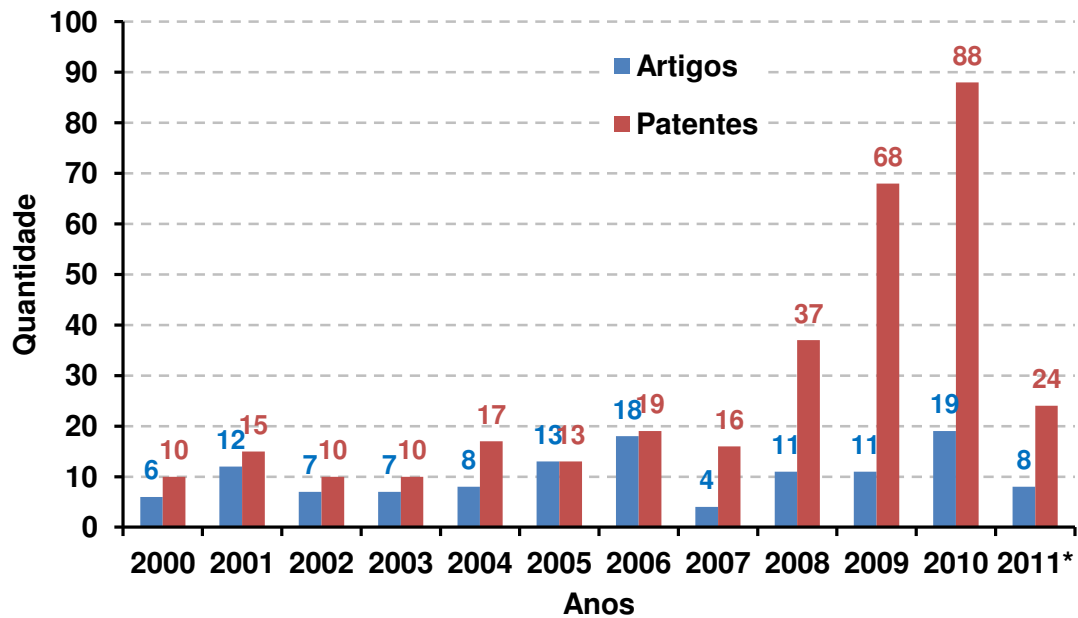


Figura 2.12. Quantidade de publicações de artigos e de depósito de patentes sobre cimentos sulfobelíticos no período de 2000 a junho 2011 (2011*).

Observa-se, que em todos os anos a quantidade de patentes excede ou iguala a de artigos publicados, o que talvez mostre a intenção dos pesquisadores e empresas de deterem o conhecimento ao invés de divulgá-lo. Com destaque nota-se um acentuado aumento de patentes entre os anos de 2007 e 2010.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta dissertação avaliou o uso do RB, como matéria-prima para o desenvolvimento de cimentos sulfobelíticos. Apesar de tratar-se de um projeto de síntese com embasamento bibliográfico, os parâmetros de processamento são bastante amplos, principalmente pelas matérias-primas empregadas. Assim, de modo iterativo, cimentos foram produzidos, seus resultados foram analisados, a partir dos quais ajustes e modificações foram feitas no processamento. Para a clareza desta metodologia, as seções subsequentes abordam: os materiais utilizados; o preparo do cimento; e as caracterizações dos cimentos e seus produtos.

3.1. Materiais

3.1.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para produzir os cimentos sulfobelíticos foram: calcário da Mina Santa Helena - MG; argila São Simão da Minassolo - SP; gesso da marca Fortaleza - SP; e RB da Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas - MG. Posteriormente, pelo esgotamento do gesso Fortaleza, outro gesso da marca Juntalider foi testado, com os devidos ajustes proporcionais na formulação para manter o teor de óxidos o mais próximo das formulações anteriores. Contudo, esta substituição de matéria-prima foi eficaz para comprovar considerável robustez na formulação da mistura do cimento sulfobelítico.

Os resultados da composição química das matérias-primas são apresentados na Tabela 3.1. As análises químicas do calcário e da argila foram realizadas por complexometria pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). Já as análises químicas semi-quantitativa do RB e do gesso Fortaleza foram efetuadas por fluorescência de raios X pela Alcoa - Poços de Caldas, MG. O gesso Juntalider foi analisado quimicamente, também por fluorescência de raios X em um laboratório da Saint-Gobain Industrial Ceramics (Vinhedo - SP).

Tabela 3.1. Composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Os teores marcados com (—) não foram verificados.

Fabricante	Mina Santa Helena	Minassolo	Alcoa	Fortaleza	Juntalider
Matérias-primas	Calcário	Argila São Simão	RB	Gesso	Gesso
Componentes	% - peso				
CaO	55,59	0,20	2,75	34,30	32,70
SiO ₂	0,23	54,00	21,15	3,10	4,70
Al ₂ O ₃	—	28,00	24,54	0,30	0,08
Fe ₂ O ₃	—	1,60	25,00	0,10	0,25
SO ₃	—	—	—	46,40	31,50
TiO ₂	—	—	4,83	—	0,01
Na ₂ O	—	—	8,18	0,30	0,01
K ₂ O	—	—	2,17	—	0,02
MgO	0,35	—	0,10	5,40	8,00
Outros	—	2,82	—	0,60	0,60
Total	56,17	86,62	88,72	90,50	77,87
Perda ao Fogo	43,83	13,38	11,28	9,50	22,13

Usualmente as cimenteiras empregam argilas com teores de Fe₂O₃ próximos a 15%-p, porém para o desenvolvimento das formulações escolheu-se a argila São Simão relativamente pobre em Fe₂O₃ (1,6%-p) para possibilitar maiores adições de RB na formulação. Com esta abordagem, avaliam-se os efeitos mais deletérios que o RB pode trazer as propriedades do cimento sulfobelítico sintetizado. Contudo, para uma aplicação industrial a viabilidade econômica de utilizar uma argila industrial, possivelmente seria vantajosa devido ao transporte, reduzindo o teor de RB ou eliminando essa possibilidade do uso conjunto.

Vale destacar que o RB “tratado” recebido da Alcoa é proveniente de uma tecnologia piloto de filtro-prensagem, que visa reduzir o teor de água do resíduo e extrair do mesmo maior quantidade de soda cáustica que possa ser reaproveitada no processo. Este material também foi previamente preparado por uma secagem em estufa a 110°C, desaglomerado em almofariz de

porcelana e moído em moinho de bolas de alta alumina até 100% do mesmo passar na malha #200 mesh (75µm de abertura). Para complementar a caracterização do RB, a Figura 3.1 mostra qualitativamente a composição de fases do RB, por uma análise de difração de raios X.

I

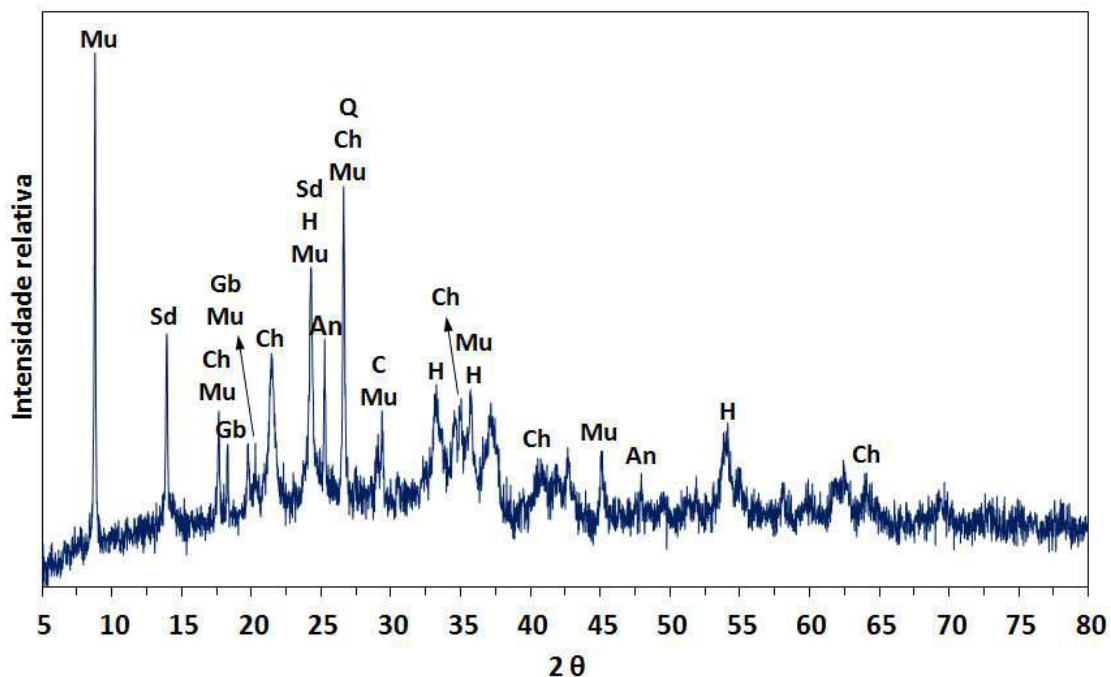


Figura 3.1. Difratograma de raios X do RB com as fases identificadas, conforme a legenda: **Mu** - $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (Muscovita); **Sd** - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Sodalita); **Ch** - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$ (Chantalita); **Gb** - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsite); **H** - Fe_2O_3 (Hematita); **Q** - SiO_2 (Quartzo); **An** - TiO_2 (Anatase).

Outra informação relevante é que uma análise de toxicidade, de um relatório interno da Alcoa, não detectou nenhum composto tóxico ou expressivamente radioativo no RB. Assim, o resíduo foi classificado pelas NRB 10004, 10005 e 10006, como resíduo perigoso classe I, exclusivamente devido a sua corrosividade ($\text{pH} \geq 12,5$).

As Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, apresentam análise qualitativa de fases por difração de raios X das seguintes matérias-primas: calcário calcítico, argila São Simão, gesso Fortaleza e gesso Juntalider.

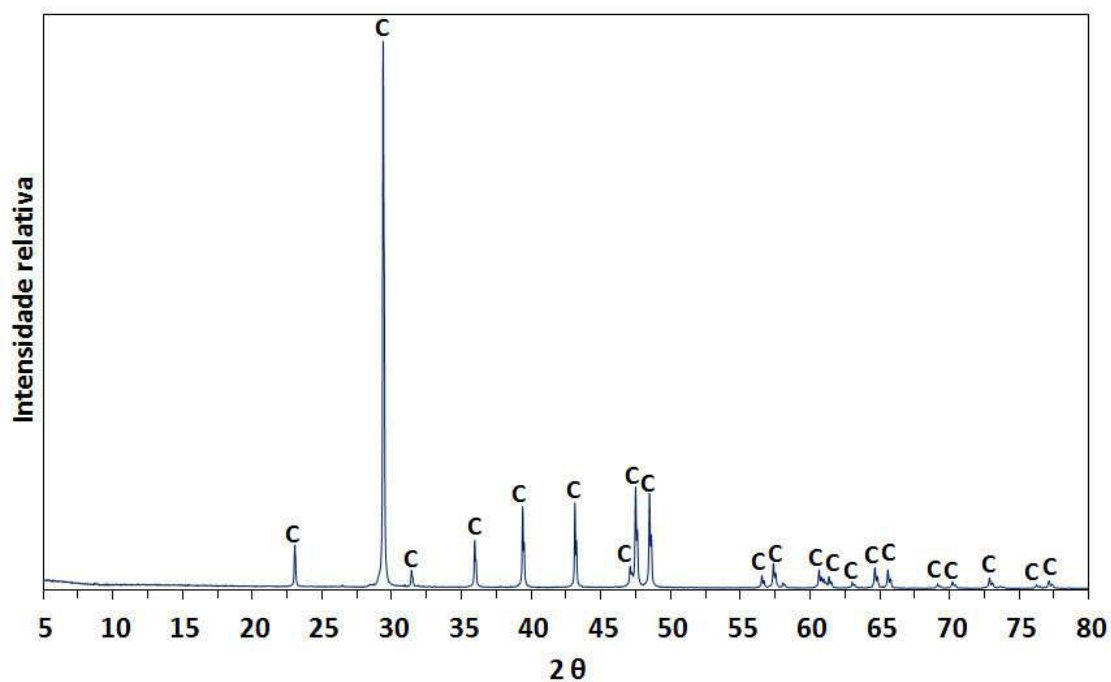


Figura 3.2. Difratoograma de raios X do calcário calcítico com as fases identificadas, conforme a legenda: **C** - CaCO_3 (Calcita).

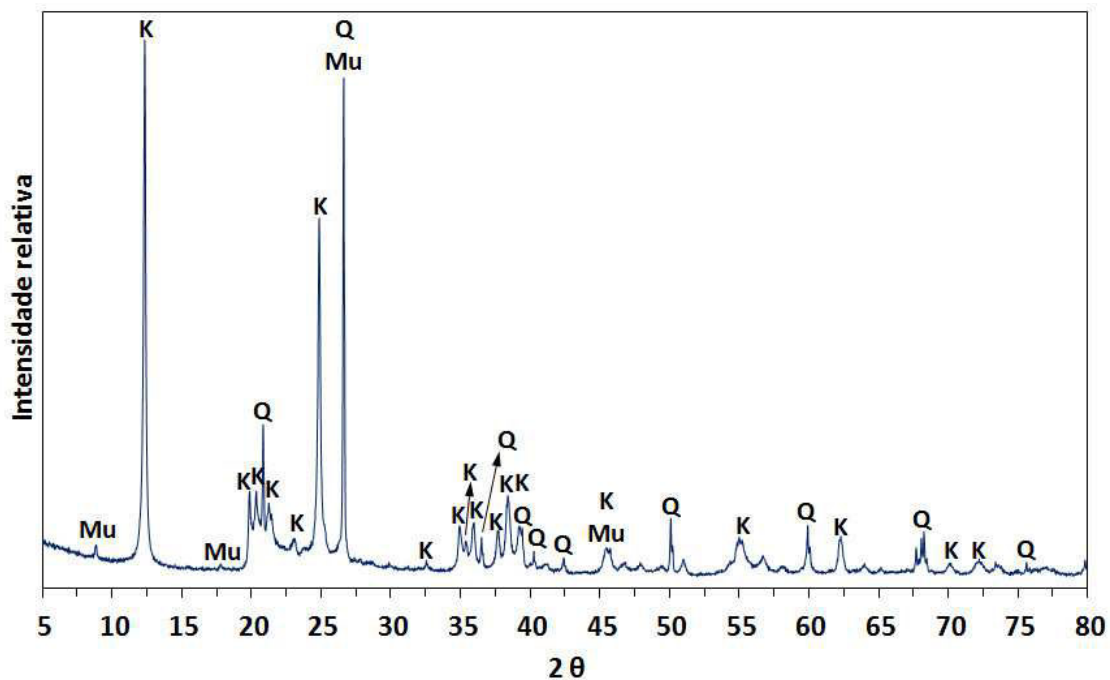


Figura 3.3. Difratoograma de raios X da Argila São Simão com as fases identificadas, conforme a legenda: **Mu** - $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (Muscovita); **K** - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Caulinita); **Q** - SiO_2 (Quartzo).

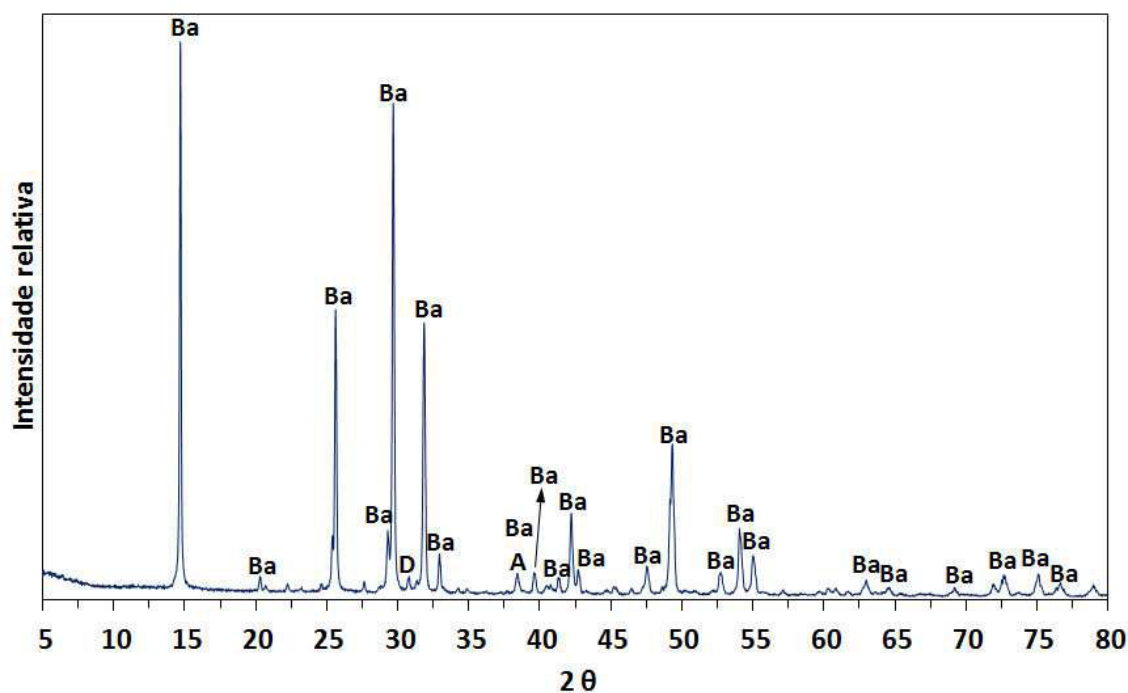


Figura 3.4. Difratoograma de raios X do gesso comercial da marca Fortaleza com as fases identificadas, conforme a legenda: **Ba** - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Bassanita); **D** - $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ (Dolomita); **A** - CaSO_4 (Anidrita).

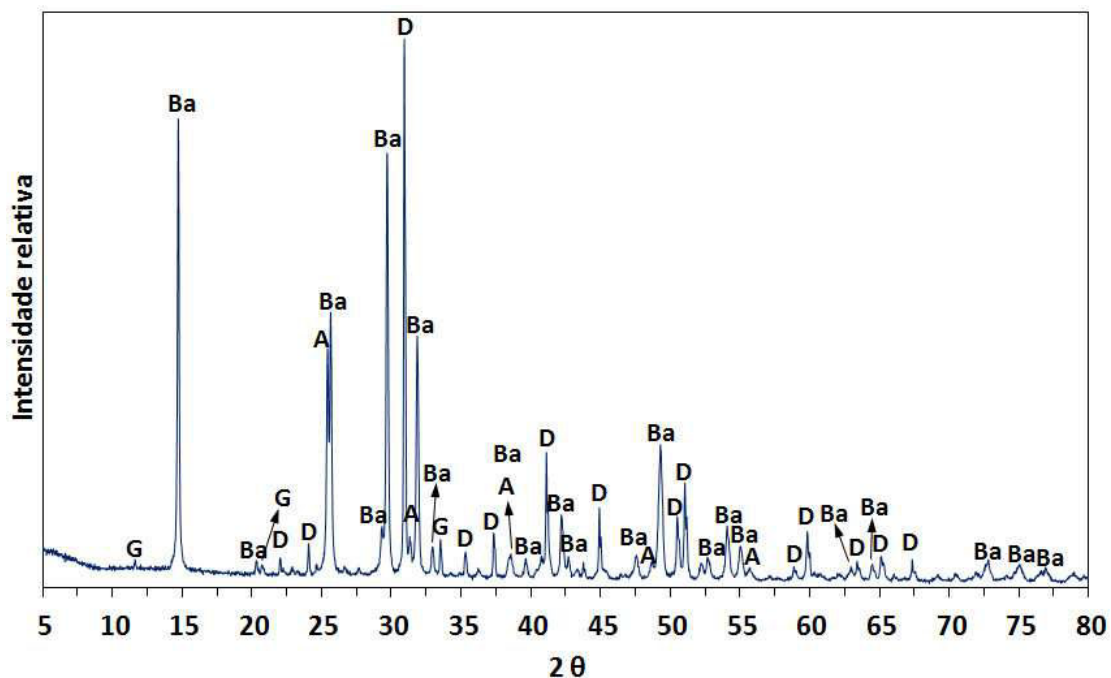


Figura 3.5. Difratoograma de raios X do gesso comercial da marca Juntalider com as fases identificadas, conforme a legenda: **G** - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gipsita); **Ba** - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Bassanita); **D** - $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ (Dolomita); **A** - CaSO_4 (Anidrita).

Pelos difratogramas é possível notar que o calcário calcítico é essencialmente calcita, a argila São Simão é caulínica, com menores teores de quartzo e muscovita. Com relação aos gessos comerciais ambos são ricos em sulfato de cálcio hemi-hidratado (Bassanita, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), o que já se esperava. O gesso da marca Juntalider possui também sulfatos de cálcio minoritários, como o sulfato de cálcio anidro (Anidrita, CaSO_4) e o di-hidratado (Gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além de maior teor de dolomita ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$), o que é percebido pela maior intensidade relativa do pico desta fase. Devido ao gesso ser utilizado como adição, além de na formulação do clínquer, uma caracterização quantitativa das fases pelo método de Rietveld foi relevante sendo apresentada na Tabela 3.2. Nota-se que os teores estão de acordo com o observado quanto à intensidade relativa dos picos nos difratogramas e foi possível obter um resultado preciso, pois os parâmetros de refinamento GOF ficou menor que 2 e próximo de 1, já o Rwp foi o menor possível, considerando os critérios usuais do método de Rietveld.

Tabela 3.2. Quantificação das fases presentes nos gessos comerciais utilizados das marcas Fortaleza e Juntalider, pelo método de Rietveld.

Fases	Teor (%-p)				Parâmetros de refinamento do Rietveld	
	Anidrita CaSO_4	Bassanita $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gipsita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dolomita $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	GOF	Rwp
Gesso Fortaleza	6,97	82,65	4,97	5,41	1,84	11,28
Gesso Juntalider	7,74	55,98	2,36	33,92	1,78	10,27

3.1.2. Materiais Complementares

Para efeito de comparação de desempenho dos cimentos a serem produzidos foram escolhidos dois cimentos Portland comerciais como referências, sendo um o cimento composto CII-Z32 e outro o cimento de alta resistência inicial CPV-ARI, ambos da Votorantim-SP. Além disso um cimento

do tipo CSA comercial (Fraguamax), produzido pelo Grupo Cimentos de Chihuahua (GCC), no México, e importado pela Clanap.

Para o preparo de argamassas, material base para vários ensaios realizados no cimento, ocupou-se uma areia que se enquadra nas exigências da norma NBR 7214 (Areia Normal para Ensaio de Cimento). A sua granulometria foi ajustada, conforme o gráfico da Figura 3.6, com 4 faixas granulométricas de areia: n°16, n°30, n°50 e n°100, gerando a linha sólida que se encontra dentro dos limites estipulados pelas linhas pontilhadas. Além da granulometria, a areia deve cumprir às exigências químicas, as quais o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), doador da areia, assegurou.

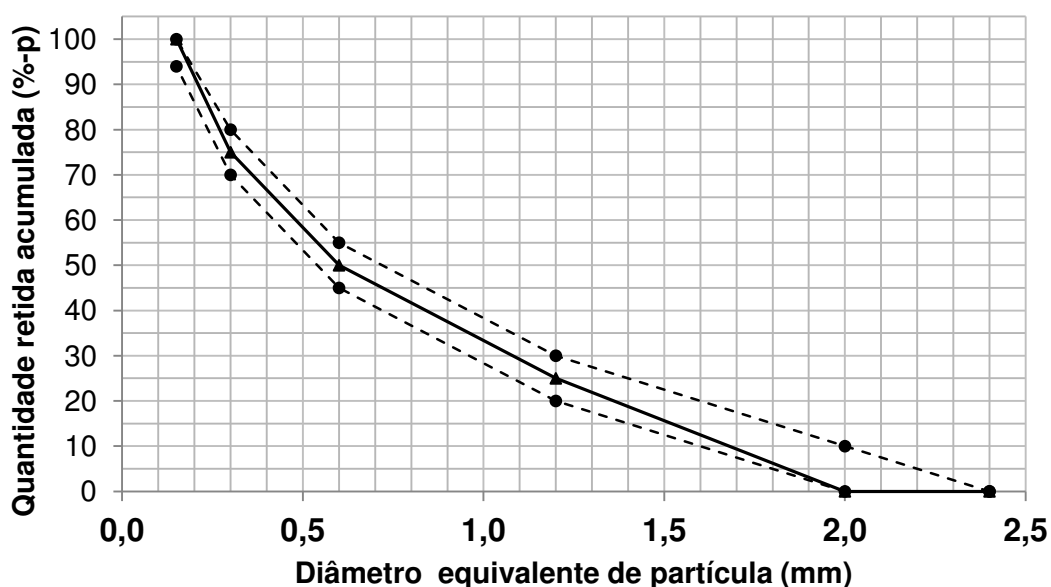


Figura 3.6. Curva de distribuição granulométrica acumulada da areia, mostrando em tracejado os limites exigidos pela norma e a linha sólida a areia utilizada.

3.2. Preparo do cimento

Antes de abordar detalhadamente cada etapa do preparo do cimento, a Figura 3.7 apresenta o fluxograma de síntese do cimento.

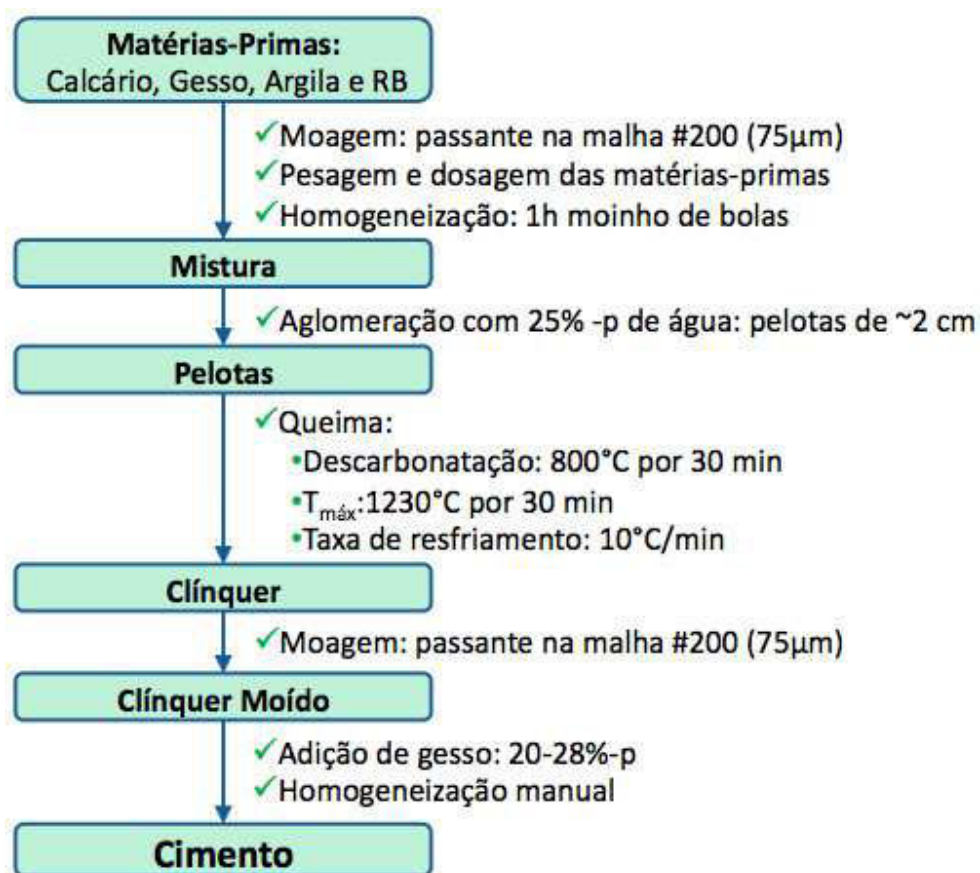


Figura 3.7. Fluxograma esquematizando a síntese dos cimentos sulfobelíticos. Nas caixas, os materiais em cada etapa e entre estas estão marcadas as ações.

Existe, relativamente, pouca informação na literatura sobre as proporções de óxidos em uma mistura que confira a formação das fases no teor desejado para um cimento sulfobelítico. Apesar do intuito do trabalho ser de incorporar o máximo de RB nos cimentos, testes experimentais preliminares, descritos detalhadamente na seção 4.1. (Desenvolvimento de Formulações e Processamentos), contrariaram esta pretensão, pela baixa formação de C_4A_3S .

Por fim, conseguiu-se obter o C_4A_3S em quantidades consideráveis e as outras fases em teores interessantes para se investigarem as propriedades do cimento. O uso das Equações Modificadas de Bogue, encontradas posteriormente, foi outro aprimoramento na planilha de formulação “Formular.xls” desenvolvida para este projeto, encontrada no Apêndice A. Embora, estas equações não indicam com precisão a formação das fases, a

sua aplicação trouxe melhor entendimento do que mais influencia na formação das fases.

3.2.1. Condições de Queima

Para assegurar a disponibilidade de óxidos para reagir, formando as fases cimentantes em alta temperatura, a mistura foi moída até passar integralmente por uma malha #200 mesh (75 μ m de abertura) e homogeneizada em moinho de bolas por 1 hora. Em seguida, o material foi compactado, para que as partículas empacotadas tenham mais pontos de contato, que serão frentes de reação em alta temperatura. Inicialmente, este procedimento foi realizado compactando-se manualmente, com auxílio de um punção, a mistura dentro de um cadinho de ZAS (Zircônia-Alumina-Sílica), obtendo o clínquer na forma de uma peça única, Figura 3.8. Entretanto, este procedimento foi aperfeiçoado pela aglomeração da mistura, com água destilada, na forma de pelotas de diâmetro médio de 1,5 cm (Figura 3.9) e a queima foi realizada em bandejas de ZAS, possibilitando assim que o clínquer sofresse taxas de resfriamento mais elevadas. Este clínquer pelotizado após a queima pode ser visualizado na Figura 3.10.



Figura 3.8. Clínquer prensado no cadinho de ZAS após a queima a 1250°C.



Figura 3.9. Pelotização da mistura para a queima de clínquerização.



Figura 3.10. Clínquer sulfobelítico em bandeja de ZAS após a queima.

Para cimentos sulfobelíticos, a temperatura máxima de queima varia entre 1200-1300°C. Testes preliminares indicaram que temperaturas acima de 1250°C causavam fusão excessiva do clínquer, atacando o cadinho de ZAS, portanto optou-se pelas temperaturas máximas entre 1200-1250°C. Analogamente à queima do clínquer Portland e com diretrizes de testes de queima, desenvolveu-se uma curva de queima otimizada para a síntese destes

clínqueres. Inicia-se a curva, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, permanecendo 30 minutos em um patamar a 800°C, para que ocorra a descarbonatação do calcário. Continua-se com a mesma taxa de aquecimento (5°C/min) atingindo-se a temperatura máxima de 1230°C, permanecendo na mesma por 0,5h, seguida de um resfriamento no forno a uma taxa de aproximadamente -10°C/min até a temperatura ambiente. O gráfico da Figura 3.11 exemplifica esta curva de queima.

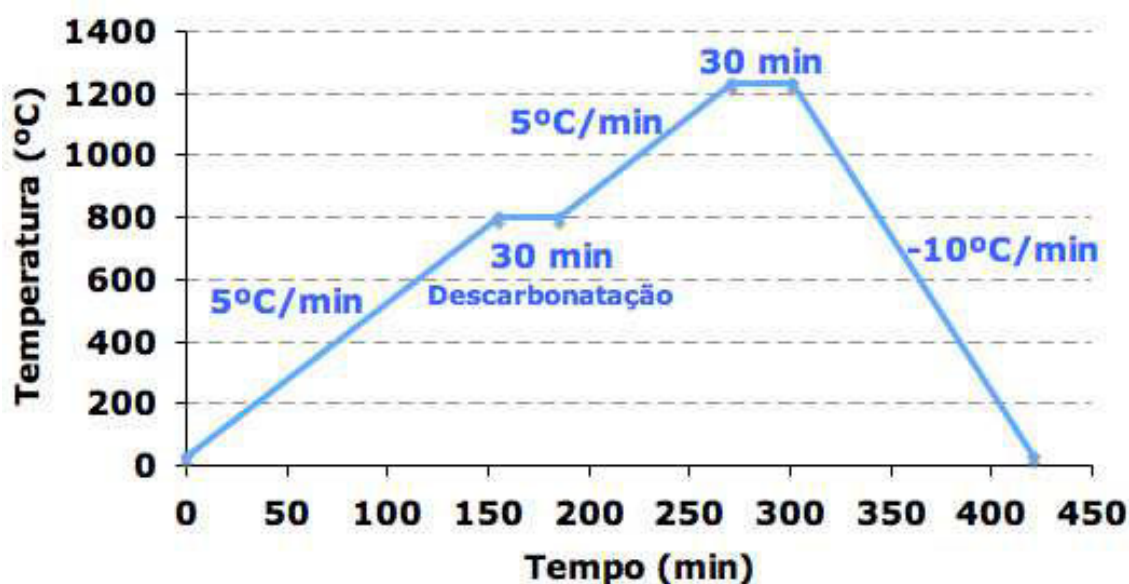


Figura 3.11. Curva de queima otimizada para a formação do clínquer sulfobelítico

3.2.2. Adição de gesso

A adição de gesso hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ao clínquer sulfobelítico, conforme apresentado na revisão bibliográfica, é de fundamental importância para o desenvolvimento dos produtos de hidratação e das propriedades decorrentes dos mesmos. A Equação 2.36 sugerida por Chen e Juenger (2011), foi utilizada, sendo referenciada como “Equação da Literatura”. No entanto, uma equação também foi desenvolvida, com base nas reações de hidratação das fases C_4AF (Equação 2.10) e $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (Equação 2.14), para calcular a adição de gesso (hemi-hidratado) que proporcionaria a máxima formação de etringita e mínima de portlandita. Esta Equação 3.1, referenciada

como “Equação Proposta”, calcula valores de adição sensivelmente superiores aos da Equação da Literatura (Equação 2.36), assim ambas foram testadas e comparadas. Contudo, em idades avançadas, maiores que 56 dias, notou-se degradação da resistência mecânica dos cimentos mais promissores que estavam sendo caracterizados. Devido a esta constatação, teores menores de adição de gesso foram testados, sendo estes porcentagens de: 90%, 80% e 70%, das adições calculadas pela Equação da Literatura.

$$\text{Gesso [\%p]} = 0,843(0,52(C_4A_3S) + 1,417(C_4AF) - 1,265(CS)) \quad (3.1)$$

Como maneira de controlar e aproximar a granulometria destes cimentos a do cimento Portland, tanto o clínquer obtido da queima, quanto o gesso foram moídos até passarem integralmente na malha #200 mesh (75µm de abertura), e posteriormente homogeneizados.

Como exigido pelas NBR 7215 (Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão), as argamassas foram moldadas com traço (relação em massa de cimento:areia) de 1:3. Já a relação a/c (relação mássica de água/cimento) utilizada, tanto para argamassas quanto para pastas, foi de 0,5 para os cimentos sintetizados e o CSA comercial e de 0,48 para os cimentos Portland (CPII -Z 32 e CPV ARI). As diferentes razões água/cimento foram adotadas para minimizar as diferenças de consistência da argamassa durante o preparo. As argamassas foram feitas em misturador de bancada (Figura 3.12), pela adição, na sequencia, de água destilada, cimento e areia, com todo o processo durando em torno de 2 minutos. O preenchimento do molde foi realizado em camadas com auxílio de vibração e um soquete para auxiliar a conformação no molde.



Figura 3.12. Misturador de bancada utilizado para misturar as argamassas.

Depois da moldagem, os corpos de prova foram armazenados dentro de um saco plástico selado, contendo copos de água para que o ambiente ficasse saturado de umidade e hermeticamente fechado. Este ambiente saturado foi levado a uma sala que manteve uma temperatura média de 23°C, controlada por um ar condicionado. Após as primeiras 24h de cura os corpos foram desenformados e retornaram para a cura por mais $n-1$ dias, onde n é o número de dias em que o material curou antes da análise (idade de cura). Ao final da cura as argamassas foram secas em estufa de 50°C por 24h para interromper a cura e somente os corpos de prova de resistência mecânica foram retificados. A interrupção da cura das pastas e das argamassas para microscopia foi feita por imersão dos corpos de prova por 1 hora em acetona tridestilada e depois deixando secar na estufa de 50°C por 24 horas.

3.3. Caracterizações

As caracterizações foram realizadas acompanhando a síntese do cimento sulfobelítico, desde as matérias-primas até as propriedades do cimento

hidratado, procurando, assim um melhor entendimento das influências de cada etapa no processo como um todo.

Para se validar plenamente um cimento tecnicamente, as propriedades físico-químicas, mecânicas e de durabilidade devem ser satisfatórias. Neste trabalho, porém a durabilidade não foi avaliada, pois o intuito primeiramente foi compreender e aprimorar as outras propriedades básicas. Deste modo, a Figura 3.13 apresenta o esquema de trabalho com os materiais, os principais ensaios planejados e destaca a finalidade de cada um deles.

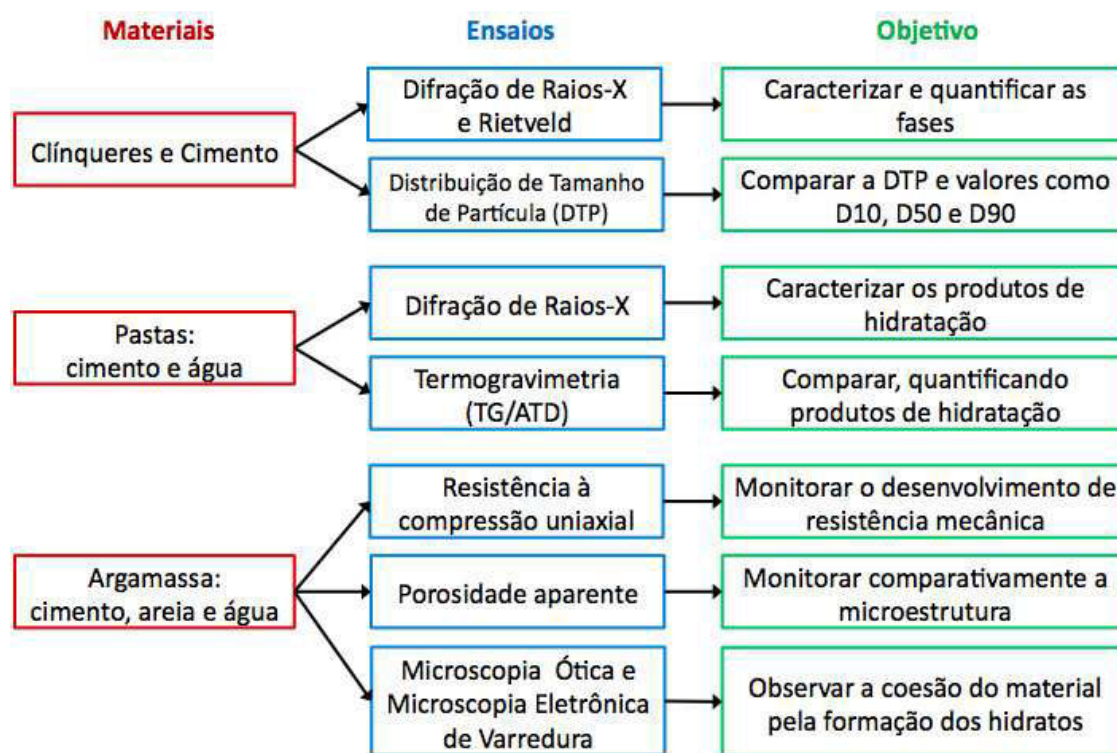


Figura 3.13. Esquema do plano experimental de caracterização dos clínqueres e cimentos sintetizados.

Os planejamentos experimentais para a realização de cada um destes ensaios são sucintamente descritos a seguir:

- Difração de Raios X (DRX) e Método de Rietveld: Realizada em um difratômetro de raios X (DRX) da marca Bruker, modelo D8 FOCUS, e a análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld, utilizando o software Topas, ambos pertencentes ao Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM)/DEMa/UFSCar. As condições para as análises foram:

amostra na forma de pó, moída até passar integralmente na malha #325 mesh (45 μ m de abertura); radiação do Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com filtro de níquel; tensão de 40 kV; corrente de 40 mA; varredura com passo de 0,02° (2 θ); tempo por passo de 28s; intervalo de varredura de 5 a 75° (2 θ). A finalidade da difração de Raios X é qualitativa para detectar as fases presentes no material e da aplicação do método de Rietveld é quantitativa, pois permite determinar os teores entre as fases que constituem o material.

- Distribuição de Tamanho de Partículas: Efetuada em um difratômetro a laser da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, com o software da versão 5.60. As medidas foram realizadas via seca pelo acessório Scirocco 2000. Para estas foram adotados o índice de refração do cimento de 1,68 e a absorção do material de 0,1. Cada distribuição de tamanho de partículas foi gerada de 10 medidas de 5 segundos com 5000 leituras. O intuito desta medida é comparar a distribuição de tamanho de partícula dos cimentos comerciais com os sintetizados. Ressaltando que a finura de um cimento, está diretamente relacionada à sua área superficial, que por sua vez influenciam na reatividade e desenvolvimento de resistência mecânica do mesmo.
- Termogravimetria (TG/ATD): Realizada em um DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) da marca Netzsch, modelo STA449 F3 Jupiter, pertencente ao GEMM/DEMa/UFSCar, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 800°C, em atmosfera de ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂) com um fluxo de 20 ml/min. A amostra analisada foi o pó de uma pasta cimentícia com as idades predeterminadas de: 1, 3, 7, 28, 56, 90 e 120 dias de cura. A interrupção da cura se deu pela imersão da pasta por 1 hora em acetona tridestilada e depois secagem por 24 horas em estufa a 50°C. Esta depois foi moída até passar integralmente por uma malha #325 (45 μ m de abertura). O objetivo desta análise foi quantificar e comparar os produtos de hidratação formados ao longo de algumas idades de cura das pastas cimentícias.
- Resistência a compressão uniaxial: Medida em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca MTS (*Material Test System*), série 810, servo-

hidráulica, controlador TestStar IIs, célula de carga de 50kN, utilizando uma taxa de aplicação de força de 140 N/s, conforme a norma ASTM-C-133. Os ensaios foram embasados na norma NBR 7215 (Cimento Portland - Determinação da Resistência a Compressão) quanto ao traço da argamassa e o uso da areia normal, porém, utilizaram-se corpos de prova, que mesmo mantendo a proporção de diâmetro:altura de 1:2, tiveram suas dimensões reduzidas. O valor de resistência a compressão das argamassas foi a média do ensaio mecânico de 5 corpos de prova cilíndricos com 22,5 mm de diâmetro e 45,0 mm de altura. Além disso, para evitar que resistências esporadicamente distantes da média influenciassem na mesma, valores acima ou abaixo de uma tolerância de 10% da média foram descartados, e com os valores restantes uma nova média e desvio padrão foram calculados e registrados. O desenvolvimento de resistência mecânica das argamassas ao longo do tempo de cura foi monitorado por ensaios mecânicos principalmente nas idades de: 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias, e eventualmente também em 120 dias.

- Porosidade aparente: Determinado por um método que usa a imersão em um líquido para medir o volume e possibilita calcular a porosidade aparente (P_a), de acordo com a Equação 3.2, a partir da pesagem do corpo de prova em diferentes condições. Utilizam-se os valores de: massa seca (M_s); massa imersa (M_i) e massa úmida (M_u) em um líquido de densidade (ρ) conhecida, que no caso foi o querosene ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$) para evitar a hidratação do cimento. A medida de porosidade aparente foi a média de 5 corpos de prova cilíndricos de argamassa, com 20,0 mm de diâmetro e 20,0 mm de altura. O propósito de medir a porosidade foi monitorar sua redução ao longo do tempo de cura, pois os hidratos formados ocupam os poros existentes na argamassa. Desta forma, a porosidade se correlaciona diretamente com a resistência mecânica, pois quanto mais poroso o material maior a probabilidade deste ter um defeito maior e conseqüentemente uma menor resistência mecânica.

$$P_a = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \times 100 [\%] \quad (3.2)$$

- Microscopia ótica: Utilizando um estéreo-microscópio Zeiss AxioCam ERc 5s, modelo Stemi 2000-c, foi possível observar e registrar imagens (fotografar) de aspectos interessantes da microestrutura de argamassas curadas em diferentes idades.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS): Utilizando um microscópio eletrônico de Varredura FEI-Inspect, modelo S50, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/DEMa/UFSCar. Analisaram-se somente as argamassas mais interessantes que previamente tinham sido observadas no estéreo-microscópio. O intuito desta observação foi comparar a morfologia e coesão dos produtos de hidratação formados, assim como possivelmente contrastes elementares nos hidratos no modo BSE (*Back-Scattered Electroscopy*).

A interpretação e correlação entre os resultados destes testes, assim como a comparação com resultados dos cimentos Portland de referência, permitirão avaliar o potencial destes cimentos.

Em um estágio mais avançado do trabalho constatou-se uma perda de resistência mecânica das formulações sintetizadas em idades superiores a 56 dias de cura. Desta forma, investigou-se a principal hipótese de deterioração dos corpos de prova, de que em função da alta adição de gesso havia excesso de gipsita, esta por um efeito de dissolução e precipitação, levou ao microtrincamento das argamassas, e conseqüentemente, a degradação mecânica e aumento de porosidade. Assim, menores adições de gesso foram testadas, reduzindo a adição anterior equivalente a 100% para 90%, 80% e 70% da mesma. Os procedimentos adotados foram os mesmos dos anteriormente descritos para a caracterização e os resultados são apresentados na subseção 4.2.4. Aprimoramento dos Cimentos Sulfobelíticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção é dividida em duas subseções, sendo que a primeira descreve o desenvolvimento de formulações e procedimentos para a obtenção do clínquer sulfobelítico e a segunda, a caracterização dos cimentos, com enfoque no desempenho mecânico e possíveis aprimoramentos.

4.1. Desenvolvimento de Formulações e Procedimentos

Devido à escassez de informações na literatura sobre como formular cimentos sulfobelíticos, algumas metodologias de formulação, juntamente com testes experimentais, foram explorados com o propósito de se obter um teor de fases compatível com o de um clínquer sulfobelítico. Estes procedimentos são descritos detalhadamente nas subseções a seguir.

4.1.1. Formulação estequiométrica

A partir da lei da conservação de massa de Lavoisier: “durante o processo químico, há somente a transformação das substâncias reagentes em outras substâncias, sem que haja perda nem ganho de matéria. Todos os átomos das substâncias reagentes devem ser encontrados, embora combinados de outra forma, nas moléculas dos produtos” (LAVOISIER, 2012) seria possível formular um cimento pela estequiometria dos óxidos iniciais.

Portanto, considerando uma mistura inicial de óxidos submetida a alta temperatura, os óxidos devem reagir se rearranjando e formando novas fases em proporções que podem ser estipuladas pelo teor dos óxidos iniciais da mistura. Considerando, evidentemente, que alguns óxidos, por serem voláteis em maiores temperaturas, como o CO_2 , possivelmente serão pouco incorporados nas novas fases sólidas sintetizadas. A reação da Equação 2.26, já apresentada, exemplifica as reações estequiométricas entre óxidos para a formação da belita; outras fases são formadas de maneira análoga, pela recombinação de óxidos, que acontece em elevadas temperaturas de queima e formação de fase líquida.

Deste modo, foi desenvolvida uma planilha (que pode ser vista no Apêndice A) para calcular a partir de um alvo de fases pós-queima, uma formulação de

óxidos iniciais. Essa formulação permitiu saber o quanto dosar de cada matéria-prima, já considerando as compensações de perda ao fogo, para suprir as necessidades de óxidos para a formação das fases finais. Entretanto, com alterações ainda interessantes no alvo de fases, obteve-se uma formulação inicial, ambos apresentados na Tabela 4.1, que permitem o uso de apenas 3 matérias-primas: calcário calcítico, RB e o Gesso comercial (Fortaleza), nas proporções apresentadas na Tabela 4.2. Devido a esta adaptação às matérias-primas, a formulação foi denominada de Ajustada ao RB. Vale ressaltar que para esta formulação ser possível assumiu-se 30% molar de Fe_2O_3 em solução sólida no $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, ou seja, a fórmula empírica seria $\text{C}_4\text{A}_{2,1}\text{F}_{0,9}\text{S}$, este valor foi considerado razoável por Idrissi et al. (2010), que encontrou substituições molares de até 42%, isto é $\text{C}_4\text{A}_{1,74}\text{F}_{1,26}\text{S}$.

Tabela 4.1. Composição química em base de óxidos da mistura inicial e proporção das fases previstas de se formarem com base na estequiometria das correspondentes reações.

Formulação		Alvo	
Óxidos	%-p	Fases	%-p
CaO	45,77	C₂S	41,50
Al₂O₃	14,27	C₄A₃S	29,58
SiO₂	13,11	C₄AF	28,92
Fe₂O₃	14,44	Total	100,00
SO₃	3,25		
TiO₂	2,77		
Na₂O	4,76		
K₂O	1,47		
MgO	0,15		
Outros	0,01		
TOTAL	100,00		

Tabela 4.2. Formulação em termos das matérias-primas para gerar a Formulação Ajustada ao RB.

Matérias-primas	Calcário	RB	Gesso Comercial
%-p	55,11	40,71	4,18

No entanto, os clínqueres gerados por esta tentativa de formulação, queimado em temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C, por patamares de 15 minutos, não apresentaram a formação de C_4A_3S ao se observar no DRX. Possivelmente, devido à formação de outras fases serem mais favoráveis do que C_4A_3S , ou mesmo que o S seja insuficiente e esteja entrando em solução sólida em outras fases, assim outros conceitos de formulação foram explorados.

4.1.2. Formulação com excesso de gesso

Com base nas formulações de Singh, Upadhayay e Prasad (1996, 1997), que obtiveram cimentos sulfobelíticos a partir de maiores teores de gesso e também empregaram um tipo de RB como matéria-prima, optou-se da mesma maneira por utilizar gesso em excesso. Teoricamente, exceder um dos reagentes favorece uma reação específica para a formação dos produtos, neste caso aumentar a disponibilidade de sulfato poderia favorecer a formação de C_4A_3S . No trabalho mencionado, utilizou-se RB junto com bauxita para manter o módulo de alumina (Al_2O_3/Fe_2O_3) elevado, porém para evitar o uso de bauxita, uma matéria-prima mais nobre, o RB foi utilizado junto com argila São Simão.

Desta maneira, prepararam-se 3 formulações **F1**, **F2** e **F3**; contendo respectivamente, 7,5; 12,5 e 17,5%-p de gesso comercial, assumido como 100% de hemi-hidratado ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$). Os teores de 7,5 e 12,5%-p, foram testados por Singh, Upadhayay e Prasad (1996, 1997), mostrando significativa formação de C_4A_3S , já o teor de 17,5%-p foi também testado para manter o aumento de 5%-p e para tentar alcançar o limite deste excesso. Com a finalidade de analisar somente a influencia do teor de sulfato para a formação de C_4A_3S , a proporção entre argila e RB foi mantida constante, assim como o teor de CaO foi mantido com poucas alterações. Isto pode ser visto nas Tabelas 4.3 e 4.4, que mostram na sequencia a proporção das matérias-primas nas formulações e a sua composição calculada em porcentagem de óxidos. Na Tabela 4.4, vale ressaltar que houve uma redução proporcional no teor dos óxidos: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 , a medida que o teor de SO_3 aumentou na ordem das formulações F1, F2 e F3.

Tabela 4.3. Proporção das matérias-primas para gerar as misturas com excesso de gesso.

Formulação	Matérias-primas (%-p)			
	Calcário	RB	Argila	Gesso Com.
F1	58,8	27,8	6,0	7,5
F2	56,7	25,4	5,3	12,5
F3	54,6	23,0	4,9	17,5

Tabela 4.4. Composição química, em base óxido das formulações: F1, F2 e F3, com excesso de gesso.

Óxidos	Formulado (%-p)		
	F1	F2	F3
CaO	50,72	51,08	51,42
Al₂O₃	12,35	11,15	9,98
SiO₂	14,06	12,74	11,44
Fe₂O₃	10,18	9,19	8,22
SO₃	5,92	9,74	13,46
TiO₂	1,92	1,73	1,55
Na₂O	3,33	3,01	2,69
K₂O	1,11	1,02	0,92
MgO	0,14	0,13	0,12
Outros	0,25	0,22	0,20
Total	100,00	100,00	100,00

Conjuntamente, com o estudo do teor de gesso variou-se o tempo de patamar de queima a uma temperatura de 1250°C, com base na mesma curva de queima descrita na subseção 3.2.1. (Condições de queima Fig. 3.11). Os tempos de permanência na temperatura de 1250°C foram de 0,5; 1,0; 1,5h; assim, atribuiu-se o sufixo a formulação de _5, _10 e _15, respectivamente, constituindo os 9 clínqueres: F1_5, F1_10, F1_15, F2_5, F2_10, F2_15, F3_5, F3_10 e F3_15.

Após as queimas, os clínqueres apresentaram diferentes aspectos, na ordem F1, F2 e F3, o clínquer retraiu mais e variou de uma cor bege-amarelado para um marrom-escuro, conforme a Figura 4.1. Entretanto, para o

mesmo clínquer, com diferentes tempos de queima, não foi perceptível variação desse aspecto entre os mesmos.

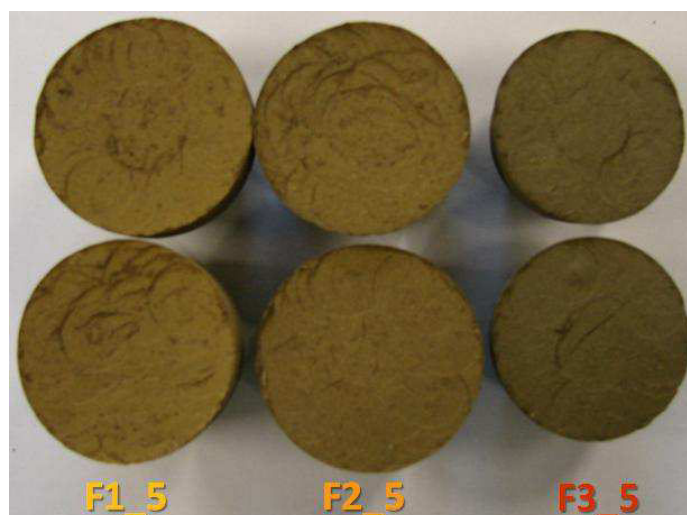


Figura 4.1. Clínqueres das misturas F1, F2 e F3 queimados a 1250°C por 0,5 horas.

Os clínqueres F1 e F2 não apresentaram, em nenhum tempo de queima, a formação de C_4A_3S . Já no DRX do clínquer F3, apresentado na Figura 4.2, notou-se o aparecimento de um pequeno pico de C_4A_3S , quando o tempo de queima foi de 0,5 horas, porém este desapareceu em tempos maiores de queima. De forma geral, com o aumento do tempo de queima, o pico da fase C_4AF torna-se o mais intenso em detrimento da redução do pico de C_2S e de CaO livre. É também perceptível com o maior tempo de queima como todos picos tornam-se mais finos e definidos, o que indica maior cristalinidade das fases.

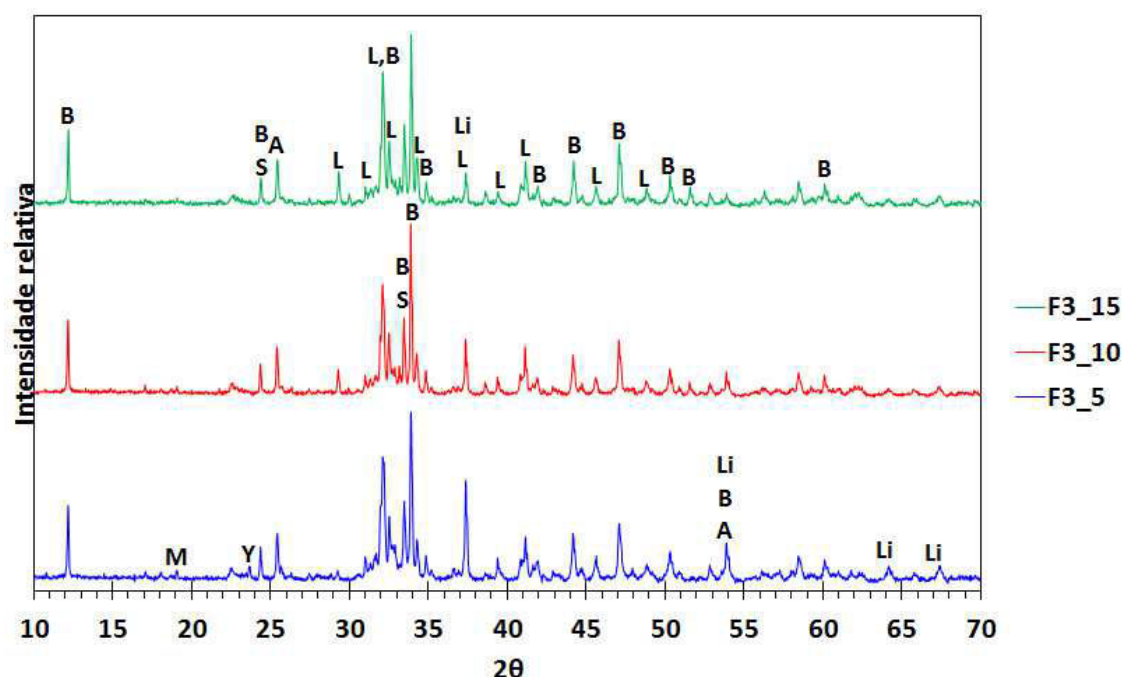


Figura 4.2. DRX do clínquer F3, que contém 17,5%-p de gesso comercial em uma queima a 1250°C por 3 tempos de queima: 0,5h (F3_5), 1,0h (F3_10) e 1,5h (F3_15). As fases são identificadas, conforme a legenda: **B** - C_4AF (Brownmillerite); **M** - $C_{12}A_7$ (Mayenite); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β - C_2S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre).

Obtida a fase de interesse (C_4A_3S), analisou-se outros fatores que poderiam favorecer sua formação e estabilidade, de modo a formá-la num teor mais expressivo. Por ter se notado, na formulação F3, uma possível decomposição da fase em tempos maiores que 0,5h, investigou-se a redução na temperatura de queima e modificações na formulação, aumentando-se a relação A/F.

4.1.3. Redução na temperatura de clínquerização

O propósito deste teste foi determinar em que temperatura a fase C_4A_3S é mais estável, obtida em maior quantidade, fundamentando-se na hipótese do teste anterior, de que esta fase se forma, porém se decompõe em temperaturas ou tempos mais elevados. Conjuntamente, investigou-se a influência do aumento da razão Al_2O_3/Fe_2O_3 na mistura para a formação de C_4A_3S , pois neste momento do desenvolvimento foram encontradas as equações modificadas de Bogue (CHEN; JUENGER, 2011). Estas equações

sugerem que Al_2O_3 é favorável à formação de C_4A_3S por ser um dos constituintes, já Fe_2O_3 tem efeito contrário por consumir Al_2O_3 para a síntese de C_4AF .

Desta forma, analisaram-se 6 formulações:

- F2 e F3: repetições do teste anterior de excesso de gesso, assim contendo 12,5 e 17,5%-p de gesso respectivamente.
- F2-15 e F3-15: semelhantes ao F2 e F3 quanto ao teor de gesso, porém aumentando a razão A/F de 1,21 para 1,5.
- F3-18: semelhante a F3-15, mas aumentando mais 0,3 a razão A/F, ou seja, alcançando 1,8.
- FR: formulação de referência, sem RB, com alta razão A/F de 4,15, para favorecer grande formação de C_4A_3S .

As formulações F2-15, F3-15, F3-18, cuja diferença das anteriores F2 e F3 é apenas a razão A/F, foram alcançadas somente por meio do balanceamento entre RB e argila, mas mantendo constante a soma de ambos. Neste caso, aumentar A/F é reduzir RB que tem esta razão de 0,98 e aumentar argila de valor 17,5. A formulação FR não utilizou RB, mas sim bauxita que possui alta razão A/F de 5,79. Nas Tabelas 4.5 e 4.6 seguem a proporção das matérias-primas nas formulações e a sua composição calculada em porcentagem de óxidos.

Tabela 4.5. Proporção das matérias-primas para gerar as misturas com variações de razão A/F.

Formulação	Matérias-primas (%-p)						
	Calcário	RB	Bauxita	Argila	Areia	Gesso Fortaleza	Razão A/F
FR	66,7	—	11,86	—	13,12	8,33	4,15
F2	56,69	25,38	—	5,34	—	12,5	1,21
F3	54,59	22,99	—	4,92	—	17,5	1,21
F2-15	56,62	20,61	—	10,28	—	12,5	1,50
F3-15	54,52	18,67	—	9,31	—	17,5	1,50
F3-18	54,13	15,41	—	12,45	—	18,01	1,80

Tabela 4.6. Composição química, em base óxido das formulações com variações de razão A/F.

Óxidos	Formulado (%-p)					
	FR	F2	F3	F2-15	F3-15	F3-18
CaO	58,69	51,08	51,42	50,90	51,26	53,50
Al₂O₃	9,71	11,15	9,98	11,42	10,22	10,48
SiO₂	21,03	12,74	11,44	15,02	13,48	15,77
Fe₂O₃	2,34	9,19	8,22	7,62	6,82	5,82
SO₃	6,86	9,74	13,46	9,75	13,47	11,75
TiO₂	0,27	1,73	1,55	1,41	1,26	1,05
Na₂O	0,11	3,01	2,69	2,46	2,20	1,92
K₂O	0,51	1,02	0,92	0,87	0,79	0,70
MgO	0,19	0,13	0,12	0,13	0,12	1,48
Outros	0,31	0,22	0,20	0,42	0,37	0,65
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

O procedimento de queima foi mantido o já apresentado com tempo de permanência na temperatura máxima de 0,5h, que variou nas seguintes valores 1190, 1200, 1210, 1220, 1230 e 1240°C. Somente a F3-18, formulada posteriormente, que foi queimada a 1190, 1210 e 1230°C. Esta formulação também teve seu teor de gesso levemente corrigido de 17,5 para 18%-p, devido à obtenção da composição química do gesso.

Os resultados de DRX dos clínqueres mostraram, de uma maneira geral, que para uma dada formulação, houve pouca alteração nas intensidades de seus picos e no aparecimento de novos picos. Contudo, entre formulações foi possível notar diferenças significativas, principalmente quanto ao aparecimento de novas fases e as intensidades relativas dos picos. A fase C_4A_3S foi detectada em uma quantidade apreciável nos clínqueres: F3-15, F3-18 e FR, com seu pico principal ($2\theta = 23,63^\circ$) crescente nesta ordem. Isto comprova a necessidade de uma elevada razão A/F e gesso disponível para a formação de C_4A_3S . As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, mostram os difratogramas destes 3 clínqueres.

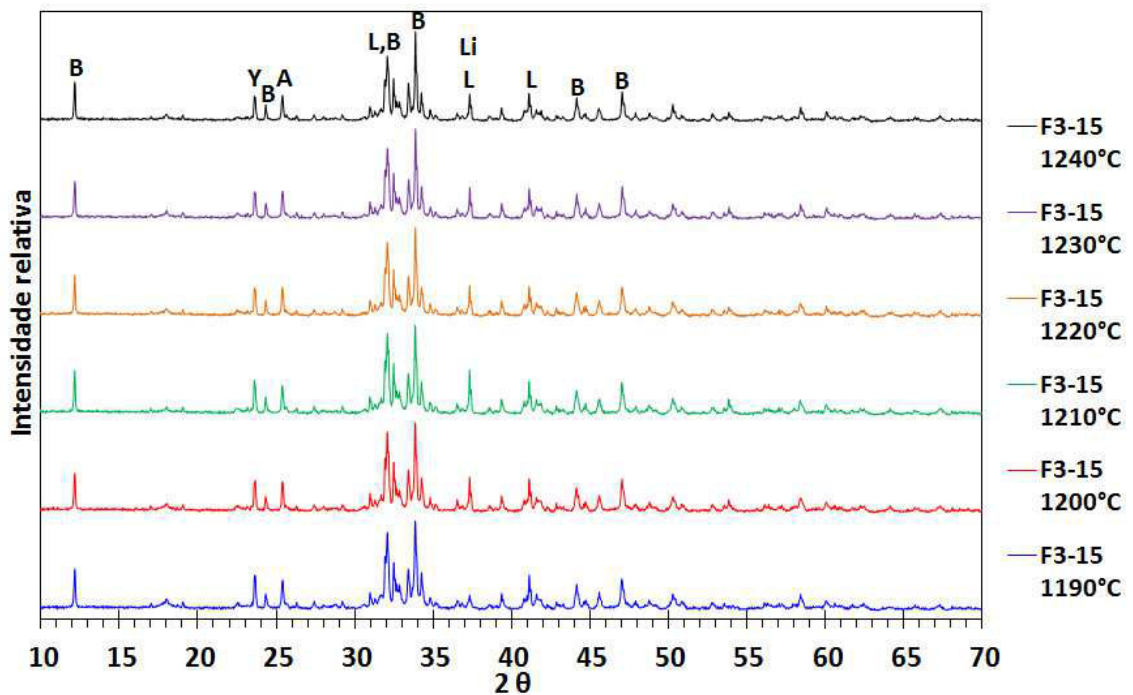


Figura 4.3. DRX da formulação F3-15, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C₄AF (Brownmillerite); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β-C₂S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre).

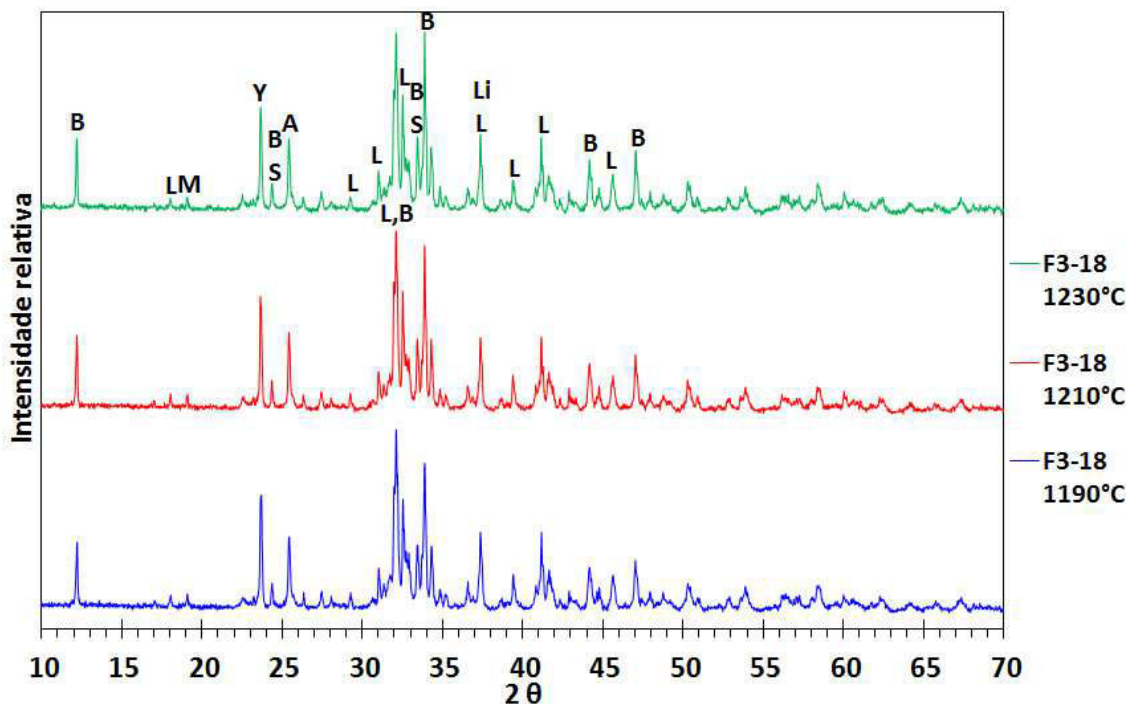


Figura 4.4. DRX da formulação F3-18, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C₄AF

(Brownmillerite); **L** - β - C_2S (Belita); **M** - $C_{12}A_7$ (Mayenite); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - CaO (CaO livre).

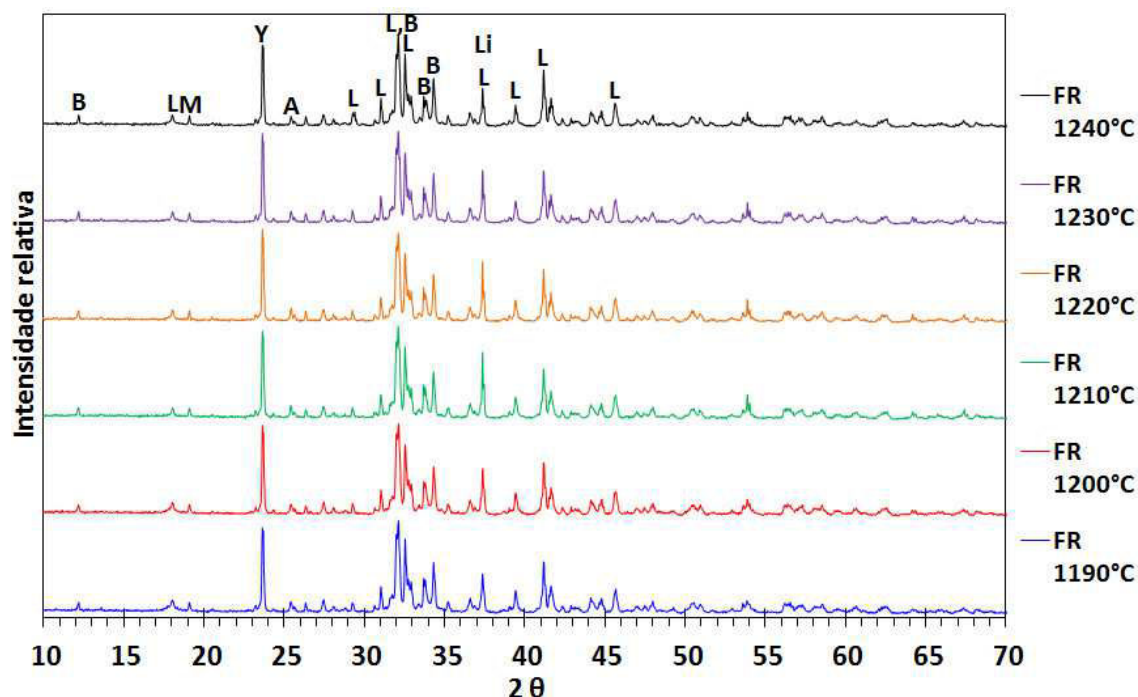


Figura 4.5. DRX da formulação FR, variando-se a temperatura de queima, para 0,5h, com as fases identificadas, conforme a legenda: **B** - C_4AF (Brownmillerite); **M** - $C_{12}A_7$ (Mayenite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β - C_2S (Belita); **Li** - CaO (CaO livre).

Para selecionar os clínqueres de maior interesse para a quantificação das fases, analisou-se no DRX a intensidade relativa do principal pico C_4A_3S em função da temperatura de clinquerização (Figura 4.6). Apesar dos picos serem relativamente intensos (maior que 30%), a concentração da fase no clínquer foi baixa, uma característica desta fase, como pode ser vista na Tabela 4.7. Contudo, um indício positivo foi de que os valores obtidos estão mais próximos e compatíveis com os valores inicialmente calculados pelas Equações Modificadas de Bogue, conforme apresentados na Tabela 4.8.

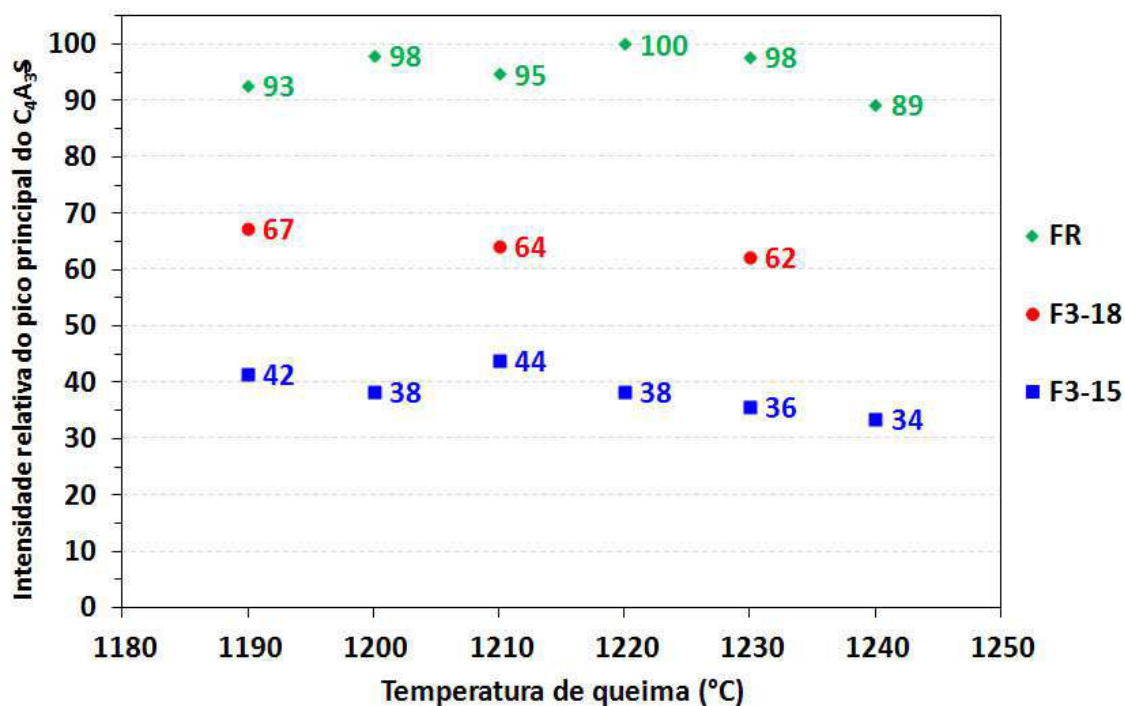


Figura 4.6. Intensidade relativa do pico principal do C_4A_3S em função da temperatura máxima de clinquerização, para queimas de 0,5h.

Tabela 4.7. Composição de fases (%-p) obtida nos clínqueres sulfobelíticos, por análise de Rietveld.

Clínquer	C_2S	C_4A_3S	C_4AF	CS	$C_{12}A_7$	C_3A	C	CH	C_2F
F3-15 1190°C	39,98	6,42	30,46	4,94	4,72	0,64	0,22	7,09	5,53
F3-15 1210°C	40,44	6,40	27,78	4,89	5,24	0,46	3,40	5,17	6,22
F3-18 1190°C	47,55	11,21	20,13	7,03	1,97	0,67	3,66	1,30	6,48
F3-18 1210°C	49,87	10,59	22,03	7,02	0,28	0,68	3,50	1,13	4,89
F3-18 1230°C	50,09	10,16	22,48	7,02	0,00	0,55	3,42	1,22	5,05
FR 1200°C	63,13	14,94	7,83	2,06	5,74	0,51	2,93	1,02	1,84

Tabela 4.8. Composição de fases calculada segundo as equações modificadas de Bogue (%-p) para os clínqueres sulfobelíticos.

Fases	C₂S	C₄A₃S	C₄AF	CS
FR	61,43	16,45	7,17	6,49
F3-15	40,90	11,83	20,83	17,33
F3-18	45,21	13,50	17,70	16,96

Os valores significativos de C₄A₃S observados motivaram ensaios de resistência mecânica, sendo esta uma oportunidade inicial para estudar o teor de gesso que deve ser adicionado ao clínquer para formar o cimento. A adição de gesso foi calculada pela Equação 2.36 (CHEN; JUENGER, 2011), gerando os teores expressos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Quantidade de gesso (%-p) a ser adicionada para favorecer a adequada hidratação das fases, dos clínqueres FR e F3.

Formulação	FR 1200°C	F3-15 1190°C	F3-15 1210°C	F3-18 1190°C	F3-18 1210°C	F3-18 1230°C
%-p de gesso	14,47	28,84	26,89	20,61	22,06	22,30

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.10. De modo geral, todas as argamassas tiveram bom desempenho com resistências acima de 25 MPa aos 7 dias, atendendo à resistência de cimentos Portland classe 40 e também valores de porosidade satisfatórios. Contudo, destacou-se a resistência alcançada pelo F3-18 sintetizado a 1230°C, com uma resistência de 51,5 MPa e que coerentemente apresentou a menor porosidade de 8,9%. Com base neste resultado e na quantificação das fases (Tabela 4.7), que nitidamente mostrou pouca diferença no teor das fases entre F3-18 1190°C e F3-18 1230°C, decidiu-se por se fixar a temperatura de 1230°C como um parâmetro de segurança para a síntese adequada dos clínqueres, posteriormente produzidos. Muito embora, devido à pequena quantidade de material disponível para este teste exploratório, somente 1 corpo de prova com cada cimento foi confeccionado para medir a resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente após 7 dias de cura.

Tabela 4.10. Resistência a compressão uniaxial e porosidade aparente em 7 dias de cura das argamassas.

Argamassas	FR 1200°C	F3-15 1210°C	F3-18 1190°C	F3-18 1210°C	F3-18 1230°C
Resistência a Compressão (MPa)	29,7	25,9	33,0	29,7	51,5
Porosidade aparente (%)	12,4	12,9	11,1	13,2	8,9

4.1.4. Investigação da relação A/F

Com uma composição de fases e desempenho mais promissores, foram realizados testes aumentando mais a razão A/F, pois haviam indicativos que esta deveria ser próxima de 2 (GLASSER; ZHANG, 2001). Assim, com base nas formulações anteriores F3-15 e F3-18, formulou-se a F3-21 (A/F=2,1), mantendo o mesmo acréscimo de 0,3 na razão A/F.

Estas formulações, conforme as Tabelas 4.11 (proporção das matérias-primas) e 4.12 (composição de óxidos), foram preparadas em quantidade suficiente para medir a resistência mecânica em 7 e 28 dias, com 5 corpos de prova para cada condição.

Tabela 4.11. Quadro de pesagem das misturas com diferentes valores de A/F.

Formulação	Matérias-primas (%-p)				
	Calcário	RB	Argila	Gesso Fortaleza	Razão A/F
F3-15	54,17	18,55	9,25	18,03	1,5
F3-18	54,13	15,41	12,45	18,01	1,8
F3-21	54,10	13,07	14,83	18,00	2,1

Tabela 4.12. Composição química, em base óxido das formulações com diferentes valores de A/F.

Óxidos	Formulado (%-p)		
	F3-15	F3-18	F3-21
CaO	51,71	51,60	51,52
Al₂O₃	10,11	10,29	10,42
SiO₂	13,48	14,99	16,10
Fe₂O₃	6,75	5,72	4,95
SO₃	11,75	11,75	11,75
TiO₂	1,26	1,05	0,89
Na₂O	2,21	1,85	1,58
K₂O	0,56	0,47	0,40
MgO	1,66	1,65	1,65
Outros	0,52	0,65	0,74
Total	100,00	100,00	100,00

Todos os clínqueres foram sintetizados em queimas a 1230°C, por 0,5h, obtendo o C₄A₃S em quantidade considerável, conforme o DRX da Figura 4.7. Observa-se que para o material F3-15, no qual existe uma maior disponibilidade de Fe as linhas de difração de maior intensidade referem-se ao C₄AF. Entretanto, com o aumento na relação A/F para 1,8 e 2,1, pode-se observar que as intensidades relativas das linhas principais do C₄AF diminuem, enquanto ocorre um aumento nas intensidades das linhas das fases β-C₂S e C₄A₃S.

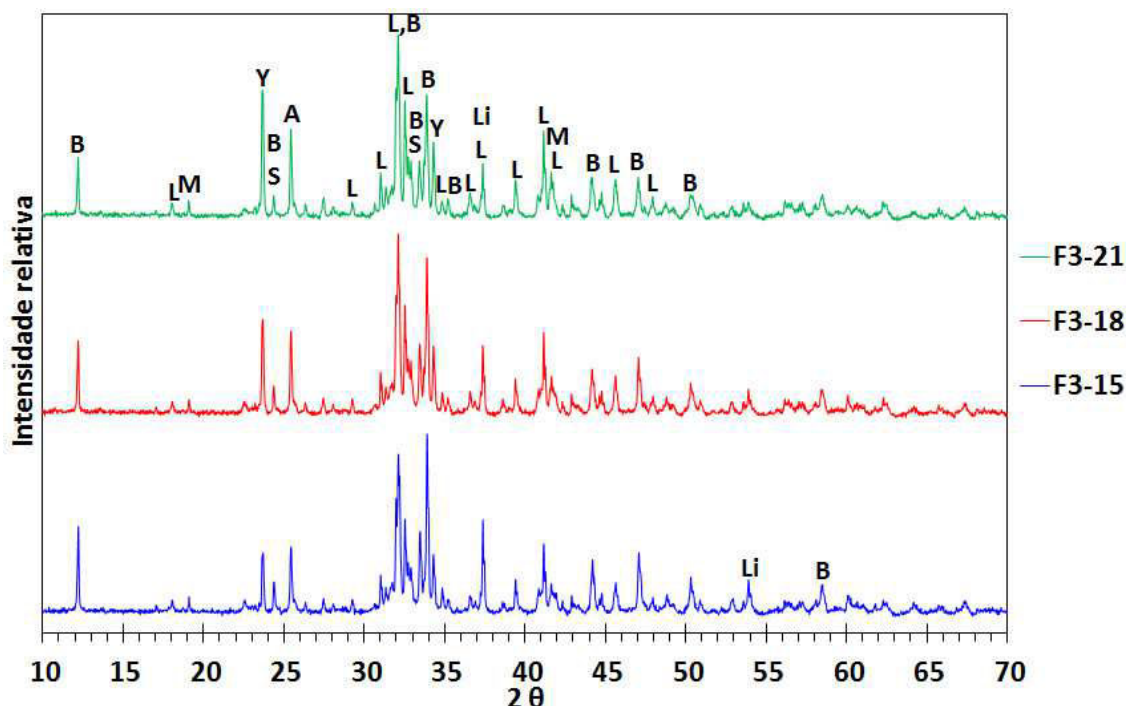


Figura 4.7. DRX dos clínqueres F3-15, F3-18 e F3-21; preparados a 1230°C, por 0,5h. As fases são identificadas conforme a legenda: **B** - C₄AF (Brownmillerite); **L** - β-C₂S (Belita); **M** - C₁₂A₇ (Mayenite); **S** - C₂F (Srebrodolskite); **Y** - C₄A₃S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - CaO (CaO livre).

A Tabela 4.13 apresenta a análise quantitativa de fases obtidas pelo método de Rietveld, com os respectivos valores de parâmetros de refinamento. O GOF refinado tende a 1, mas valores abaixo de 2 são aceitáveis para quantificações de cimento, já o Rwp deve ser o menor possível. Observa-se que para as três formulações F3-15, F3-18 e F3-21, as fases majoritárias são β-C₂S e C₄AF, e para as duas últimas formulações, C₄A₃S é a terceira fase em quantidade. Nota-se que o aumento de 0,6 na relação A/F, da F3-15 para a F3-21, produz um aumento de 6,13%-p na concentração do C₄A₃S no clínquer, isto é, quase dobrou o seu teor em F3-21 com relação à F3-15. Aumentando-se a razão A/F, as alterações na composição do clínquer foram: aumento de 7,97%-p de belita (17% relativo); redução de 10,24%-p de C₄AF (37% relativo); e redução de 2,86%-p de CaO livre (72% relativo). A presença de cal livre é um fator deletério tanto para a resistência mecânica quanto para a durabilidade do cimento, pois sua hidratação gera portlandita (CH) que, além de expansiva e não conferir resistência, é bastante susceptível à lixiviação e a ataques químicos. Desta maneira, pode-se considerar que os cimentos que mais

sofrieriam os efeitos prejudiciais deste constituinte são, na ordem crescente, o F3-21, F3-18 e F3-15.

Tabela 4.13. Composição de fases por DRX-Rietveld dos clínqueres F3-15, F3-18 e F3-21, para queima em 1230°C, por 0,5h.

Clínquer	Fases (%-p)							Parâmetros de refinamento	
	β -C ₂ S	C ₄ AF	C ₄ A ₃ S	CS	C ₁₂ A ₇	C ₂ F	C	GOF	Rwp
F3-15	46,75	27,70	6,32	7,32	5,73	2,19	3,98	1,45	7,33
F3-18	48,93	22,33	9,34	8,79	6,01	2,27	2,32	1,46	7,58
F3-21	54,72	17,46	12,45	8,06	4,38	1,80	1,12	1,41	7,33

A Figura 4.8 mostra o gráfico do teor das fases em função da razão A/F. Pode-se comprovar a tendência observada de que quando se aumenta a relação A/F, ou seja, reduzir RB/argila os teores de C₄A₃S e β -C₂S aumentam, enquanto os teores de C₄AF diminuem. A explicação para o aumento de β -C₂S é que a argila São Simão fornece quase duas vezes mais SiO₂ do que Al₂O₃, porém esta entra na formulação como fonte de Al₂O₃ para balancear A/F, inevitavelmente trazendo um excesso de SiO₂. Isto demonstra uma limitação destas matérias-primas, pois para continuar aumentando A/F sem promover uma maior formação de belita, deveria ser utilizada uma matéria-prima rica exclusivamente em Al₂O₃, o que impactaria em elevados custos de matéria-prima para uma escala produtiva.

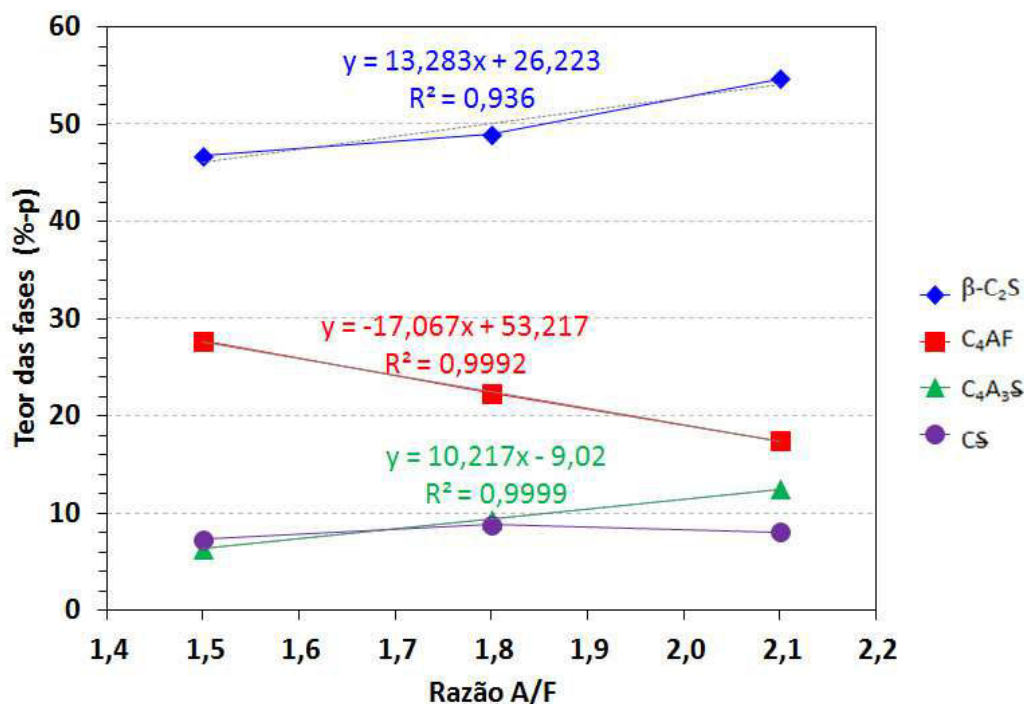


Figura 4.8. Teor (por Rietveld) das principais fases dos clínqueres em função da razão Al_2O_3/Fe_2O_3 , (A/F).

Com base na composição de fases da Tabela 4.13, a adição de gesso poderia ser calculada pela Equação 2.36 (CHEN; JUENGER, 2011), que considera o teor das fases C_4A_3S , C_4AF e CS para a formação da etringita. Todavia, por se tratar de uma equação empírica de equacionamento não compreendido, foi proposta uma equação (Equação 4.1, anteriormente representada como 3.1), com base no teor de CS residual e nas reações de hidratação das fases C_4AF (Equação 2.10 (CHEN; JUENGER, 2011)) e C_4A_3S (Equação 2.14 (HAVLICA e SAHU *et al.*, 1992 *apud* ODLER, 2000)), para máxima formação de etringita e mínima de portlandita. Com base nesta equação proposta e o teor de fases do clínquer, calcularam-se as adições de gesso apresentadas na Tabela 4.14, para preparar cada cimento.

$$\text{adição de gesso(\%p)} = 0,843(0,52(\%C_4A_3S) + 1,417(\%C_4AF) - 1,265(\%CS)) \quad (4.1)$$

Tabela 4.14. Adição de gesso calculada pela Equação 4.2 (proposta) para cada clínquer.

Formulação	F3-15	F3-18	F3-21
%-p de gesso	28,05	21,39	17,72

Os resultados de resistência à compressão uniaxial a 7 e 28 dias de cura, com 5 corpos de prova de cada condição, são apresentados na Figura 4.9. Valores não muito distintos dos obtidos anteriormente (Tabela 4.10) em argamassas feitas com os cimentos F3-15 e F3-18, sintetizados em menores temperaturas, exceto para o F3-18 1230°C, que foi feito anteriormente com apenas 1 corpo de prova. Comparando-se inicialmente ambas as idades, nota-se que o desempenho mecânico do F3-18 foi no mínimo semelhante ao do CII-Z32, enquanto que o F3-21 atingiu resistências superiores, equiparando-se à do CPV-ARI. O F3-15 não obteve em ambas as idades resultados de resistência mecânica comparáveis às referências comerciais utilizadas, mas atendeu às exigências de resistência para um cimento de Classe 25 (KIHARA; CENTURIONE, 2005).

Quanto à resistência das argamassas feitas com os cimentos sintetizados, observa-se que os valores médios de resistência a 7 dias tiveram um aumento relativamente linear de cerca de 15MPa, com a razão A/F. Todavia aos 28 dias esta tendência não foi observada, pois o F3-15 teve o maior incremento de resistência, seguido pelo F3-18 e F3-21, para o qual o aumento de resistência foi praticamente nulo considerando-se o desvio padrão.

Analisando-se, mais detalhadamente a resistência em cada idade de cura, nota-se que o F3-18 e o F3-21 tiveram resistência a 7 dias superiores à do CII-Z32 e do CPV-ARI, respectivamente. Entretanto, aos 28 dias de cura, somente a resistência do F3-18 continuou maior que a do CII-Z32, pois o F3-21 não apresentou nenhum ganho de resistência expressivo, obtendo valores menores do que o CPV-ARI.

Neste período de até 28 dias, o desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos Portland, se dá principalmente pela formação do gel C-S-H

oriundo da total hidratação do C_3S . Há também contribuições menos expressivas da hidratação do C_3A e C_4AF , gerando monossulfato e etringita (MONTEIRO; MEHTA, 1994). Já os cimentos sulfobelíticos, livres de C_3S , têm o seu desenvolvimento de resistência mecânica devido à hidratação do $C_{12}A_7$, C_4A_3S e C_4AF , que na adequada presença de CSH_2 , resultam na formação de etringita. As fases $C_{12}A_7$ e C_4A_3S têm rápida cinética de hidratação e reagem por completo em até 24 horas, já o C_4AF tem cinética mais lenta, porém crescente com a substituição de Fe^{+3} por Al^{+3} (KIHARA; CENTURIONE, 2005; ODLER, 2000). Por isso, devido tanto aos maiores teores de C_4A_3S do F3-15 (6,32%-p) para o F3-21(12,45%-p), além de possivelmente o F3-21 ter um C_4AF mais rico em Al^{+3} do que o F3-15, o F3-21 hidratou-se mais rapidamente, exibindo a maior resistência mecânica aos 7 dias. Todavia, o F3-15, com C_4AF de cinética mais lenta, continuou hidratando-se consideravelmente entre os 7 e 28 dias, chegando quase a dobrar sua resistência neste período. O efeito das fases $\beta-C_2S$ e C_2F pouco influenciam nesta idade de cura, pois o $\beta-C_2S$ só se hidrata significativamente depois de 28 dias e o C_2F não se hidrata (KIHARA; CENTURIONE, 2005).

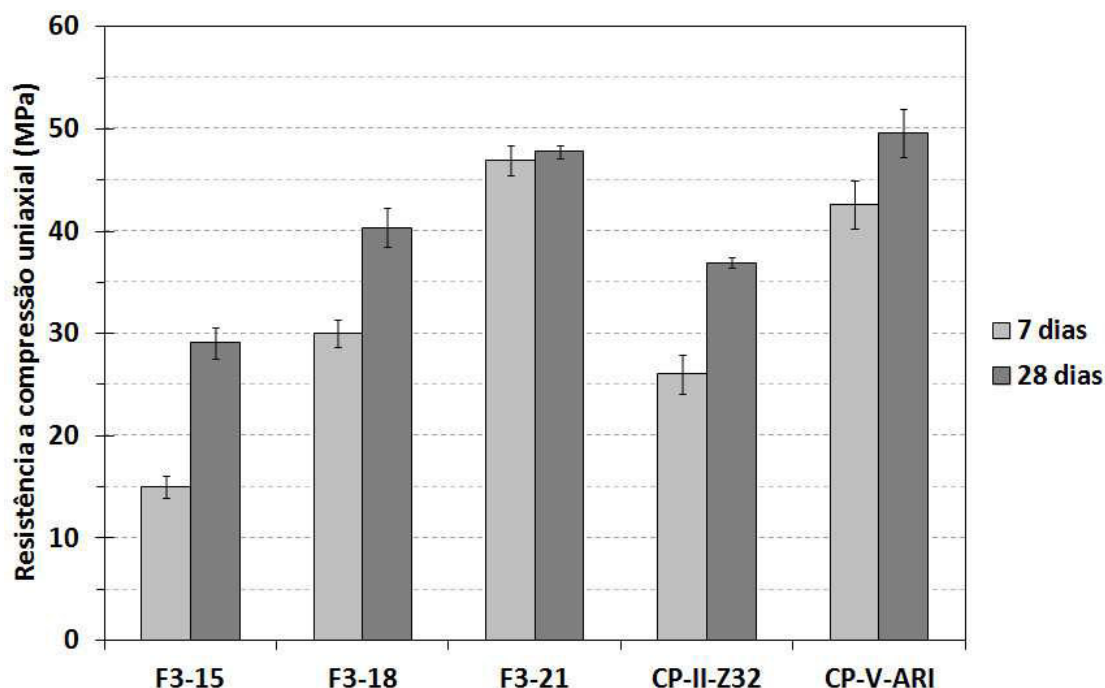


Figura 4.9. Resistência a compressão uniaxial das argamassas feitas com os cimentos sintetizados a 1230°C (F3-15, F3-18 e F3-21) e comerciais curadas por 7 e 28 dias.

Os resultados de porosidade aparente a 7 e 28 dias de cura são apresentados na Figura 4.10. Com o tempo de cura de 7 para 28 dias, observou-se uma redução na porosidade aparente, uma vez que, os hidratos ocupam os poros do material. Um cuidado com os cimentos sulfobelíticos é com a formação tardia de etringita, pois é expansiva, o que gera tensões no interior do sólido, podendo até causar o surgimento de trincas e aumento na porosidade aparente. Isto, todavia não foi constatado, pois a porosidade somente diminuiu com o tempo de cura, até os 28 dias. Comparativamente, a porosidade aparente do F3-18 foi semelhante à do CP-II-Z32, para ambas as idades, e a do F3-21 em 7 dias foi similar a do CP-V-ARI, porém menor do que a do mesmo em 28 dias, com 4,65% de porosidade. Baixos valores de porosidade, como obtidos para o F3-21 a 28 dias, são benéficos tanto para a resistência mecânica, como podem proporcionar maior durabilidade por diminuir a área de contato com meios agressivos e diminuir a permeabilidade.

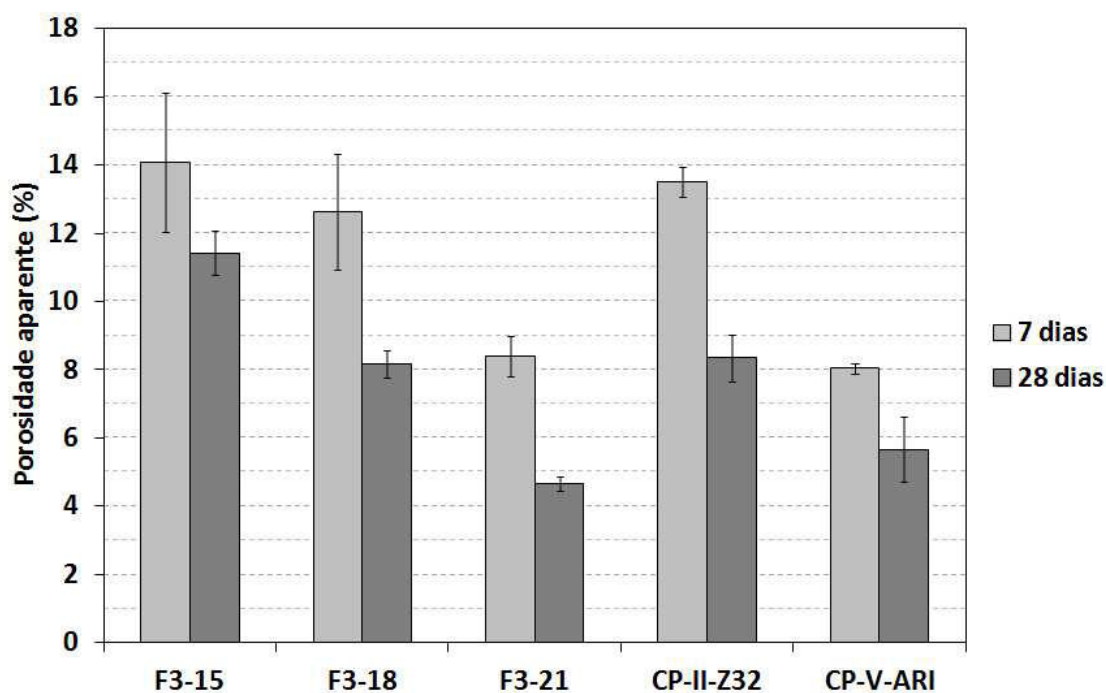


Figura 4.10. Porosidade aparente das argamassas feitas com os cimentos sintetizados e comerciais curadas por 7 e 28 dias.

A Figura 4.11 apresenta uma boa correlação de quanto menor a porosidade aparente maior a resistência mecânica, o que é coerente, pois somente a parte sólida do material oferece resistência à tensão aplicada. Entretanto, existem também os efeitos dos produtos de hidratação formados e de outros aspectos microestruturais, como tamanho e distribuição de tamanhos de poros.

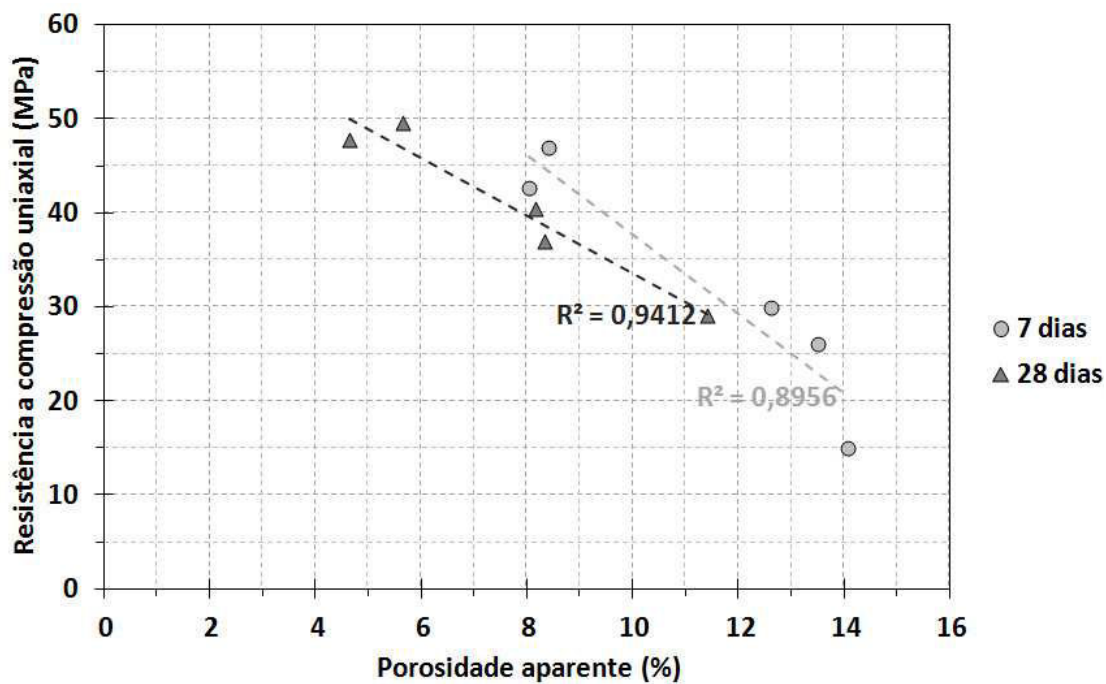


Figura 4.11. Resistência mecânica em função da porosidade aparente das argamassas feitas com os cimentos sintetizados e comerciais curadas por 7 e 28 dias.

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam respectivamente os difratogramas de raios X dos clínqueres anidros, F3-15, F3-18 e F3-21, e suas pastas de cimento hidratadas em função do tempo de cura. Além das fases anidras presentes nos clínqueres, notam-se nas pastas hidratadas a formação de etringita, gipsita e portlandita.

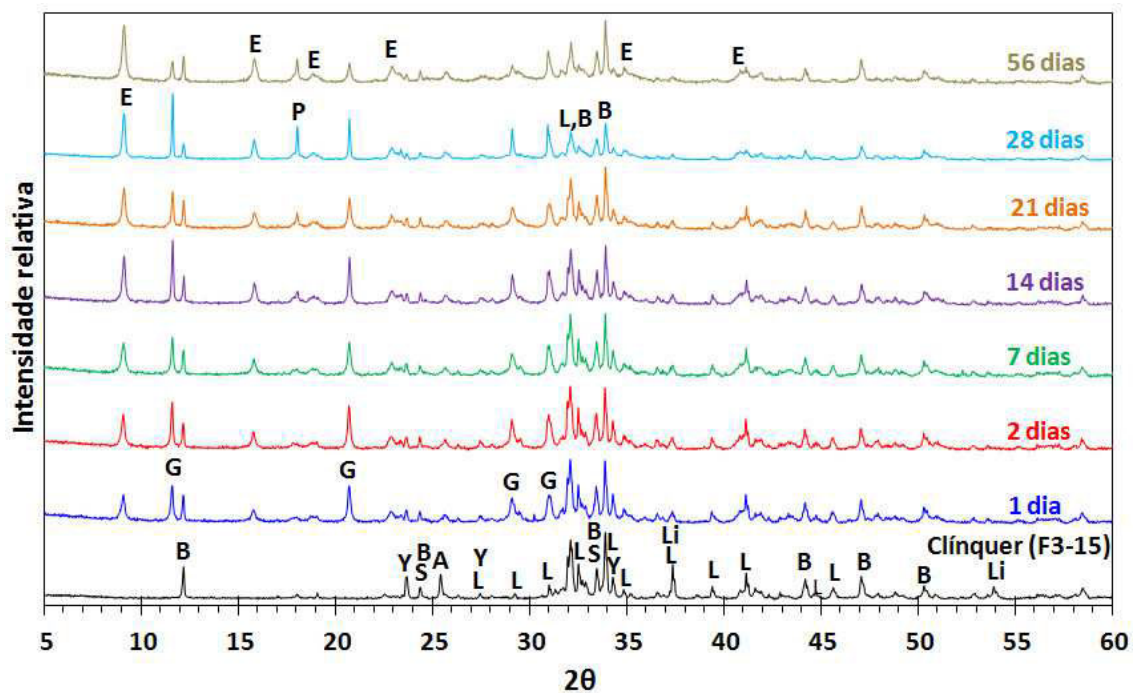


Figura 4.12. DRX do clínquer F3-15 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E** - $C_6A_5H_{32}$ (Etringita); **L** - β - C_2S (Belita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Y** - C_4A_3S (Yeelite); **G** - CSH_2 (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita).

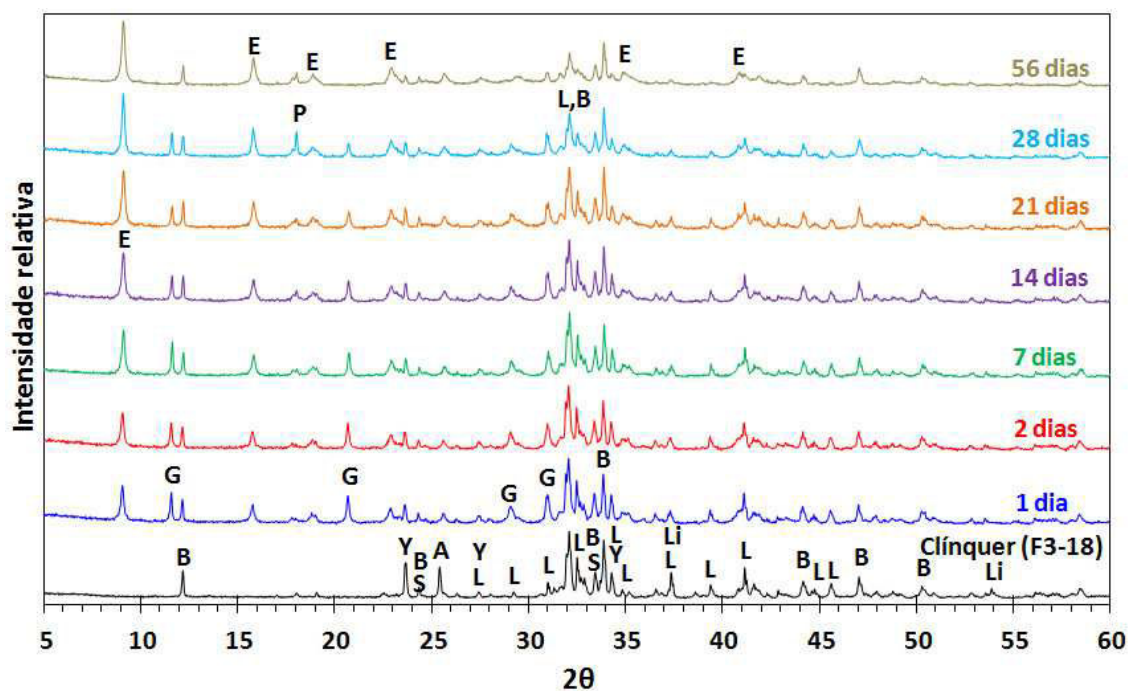


Figura 4.13. DRX do clínquer F3-18 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E**

- $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **L** - β - C_2S (Belita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **G** - CSH_2 (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita).

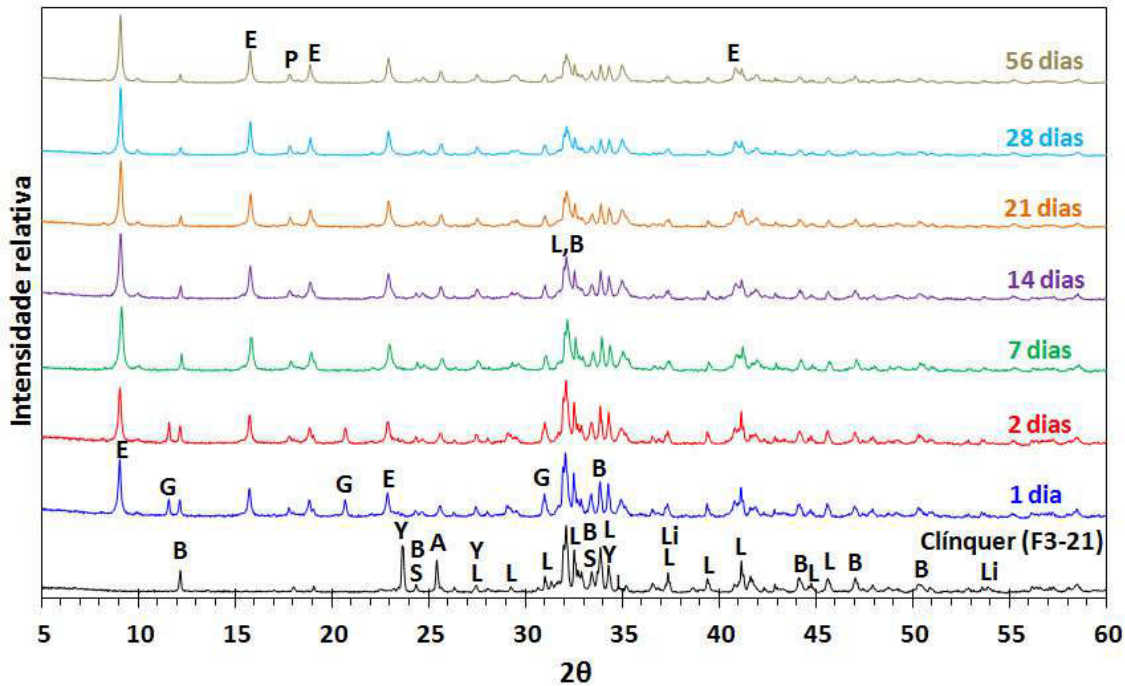


Figura 4.14. DRX do clínquer F3-21 e de pastas do correspondente cimento curadas em diversas idades, com as fases identificadas conforme a legenda: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **L** - β - C_2S (Belita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **G** - CSH_2 (Gipsita); **A** - CS (Anidrita); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **Li** - C (Lime); **P** - CH (Portlandita).

Notam-se nos difratogramas, que todos os cimentos tiveram rápida formação de etringita (E) em 1 dia de cura, o que deve ser decorrente da hidratação do C_4A_3S , que tem o seu pico principal drasticamente reduzido, além da hidratação total do $C_{12}A_7$ e uma pequena parcela do C_4AF . Em idades mais avançadas, observa-se o consumo de C_4AF para a formação gradual de etringita, porém até os 56 dias todas as pastas continuam a apresentar C_4AF residual. Um fato interessante nas pastas F3-15 e F3-18 é que o pico de portlandita (P) atinge sua intensidade relativa máxima aos 28 dias, mas aos 56 dias este se reduz significativamente, junto com a diminuição do pico de gipsita (G), que no caso do F3-18 este pico se extingue. Isto sugere que a portlandita, gipsita e hidróxido de alumínio reagiram para a formação de etringita de

acordo com a reação da Equação 2.18. O quanto de belita (β -C₂S, L) reagiu não é muito perceptível, pois seus produtos de hidratação são o gel C-S-H, que tem baixo grau de organização estando pouco evidente no DRX (TAYLOR,1964); e o outro produto, a portlandita, também é proveniente da hidratação da cal livre (Li). Além disso, os picos que são exclusivamente da belita são de baixa intensidade; todavia pela redução de intensidade de seus picos e considerável formação de portlandita, é possível afirmar que houve significativa hidratação da belita até os 56 dias de cura.

4.1.5. Estudo da adição de gesso

Com os resultados satisfatórios obtidos com as adições de gesso calculadas pela equação da proposta (P) (Equação 4.1), desejou-se comparar seus resultados com a adição calculada pela Equação da literatura (L) (CHEN; JUENGER, 2011), Equação 2.36, a fim de estabelecer qual proporciona melhor desempenho.

Nesta etapa do desenvolvimento, uma nova quantia dos clínqueres F3-15 e F3-21 foram preparados obtendo um DRX muito semelhante aos mesmos clínqueres anteriormente sintetizados. A quantificação das fases, porém, foi feita por um procedimento mais preciso e confiável, que considerava o fator de ocupação, obtendo assim parâmetros de refinamento melhores, GOF mais próximo de 1 e Rwp mais baixo, portanto tomou-se esta quantificação como a correta. Assim, esta quantificação apresentou teores bastante distintos dos encontrados anteriormente, que estão apresentados junto com a quantificação anterior na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Quantificação das fases dos clínqueres F3-15 e F3-21 da queima e quantificação anterior (fundo cinza) e da queima e quantificação nova (fundo branco).

Clínquer	Fases (%-p)							Parâmetros de refinamento	
	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS	C ₁₂ A ₇	C ₂ F	C	GOF	Rwp
F3-15	46,66	6,32	27,70	7,32	5,73	2,19	3,98	1,45	7,33
F3-15	47,02	4,35	31,78	6,32	2,98	4,69	2,85	1,25	6,20
F3-21	54,72	12,45	17,46	8,06	4,38	1,80	1,12	1,44	7,74
F3-21	53,75	6,18	25,78	7,57	—	5,47	1,26	1,31	6,84

Devido a esta expressiva mudança no teor das fases da quantificação anterior para a nova, principalmente na quantidade de C₄A₃S e C₄AF foi essencial recalcular sobre os valores da nova quantificação o teor de gesso a ser adicionado. Assim, comparou-se a adição de gesso calculada pela Equação da Literatura (L) (CHEN; JUENGER, 2011) e pela Equação Proposta (P), respectivamente Equações 2.36 e 4.1. As adições de gesso calculadas pelas mesmas são apresentadas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Adição de gesso para formar os cimentos: F3-15L e F3-21L (Equação da Literatura) e F3-15P e F3-21P (Equação Proposta).

Cimento		F3-15	F3-21
Adição de gesso (%-p)	Equação da Literatura (L)	28,41	23,34
	Equação Proposta (P)	33,28	25,43

Como esses cimentos apresentam uma hidratação considerável aos 7 dias de cura, foram feitos ensaios de resistência a compressão e porosidade aparente para ver se a adição de gesso poderia influenciar nestes resultados. Entretanto, notou-se como apresentado na Figura 4.15, que os valores sofreram pouca influencia das adições pela equação da literatura e a proposta, apesar dos resultados da equação da literatura terem alcançado resistências um pouco maiores.

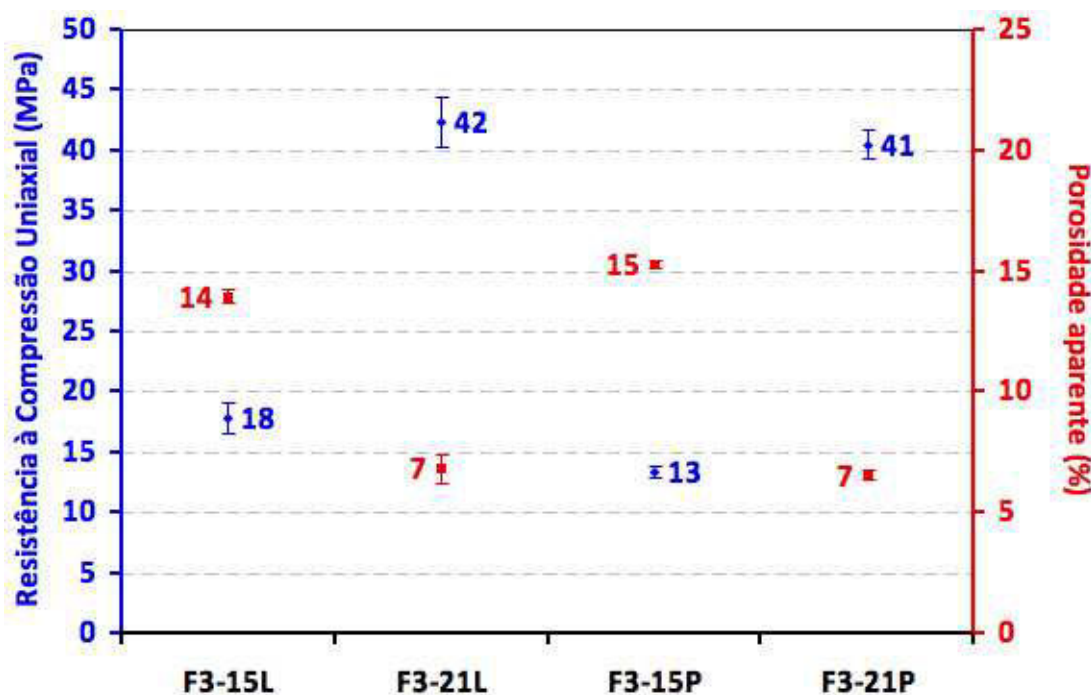


Figura 4.15. Resistência a compressão uniaxial mecânica e porosidade aparente de argamassas curadas por 7 dias, das formulações F3-15 e F3-21.

Na busca de outros indicativos de qual equação é mais apropriada para calcular a adição de gesso, foram preparadas pastas dos cimentos para serem curados por 7 e 28 dias e depois analisar seus produtos de hidratação por uma análise termogravimétrica diferencial (ATD). As Figuras 4.16 e 4.17 mostram os resultados de ATD de 7 e 28 dias respectivamente, evidenciando que todos os cimentos tiveram grande formação de etringita. Para 7 dias de cura, Figura 4.16, o pico de etringita foi maior para F3-15L do que F3-15P, porém maior para F3-21P do que F3-21L. Assim, não é possível associar somente a maior formação de etringita a maiores resistências mecânicas. Já para 28 dias, Figura 4.17, a intensidade do pico de etringita foi maior para as pastas F3-15L e F3-21L. Outra característica relevante é que as pastas F3-15 (L e P) a 7 dias ainda apresentam gipsita residual, que não reagiu, porém aos 28 dias a gipsita continua presente na F3-15P, mas quase totalmente consumida para na F3-15L.

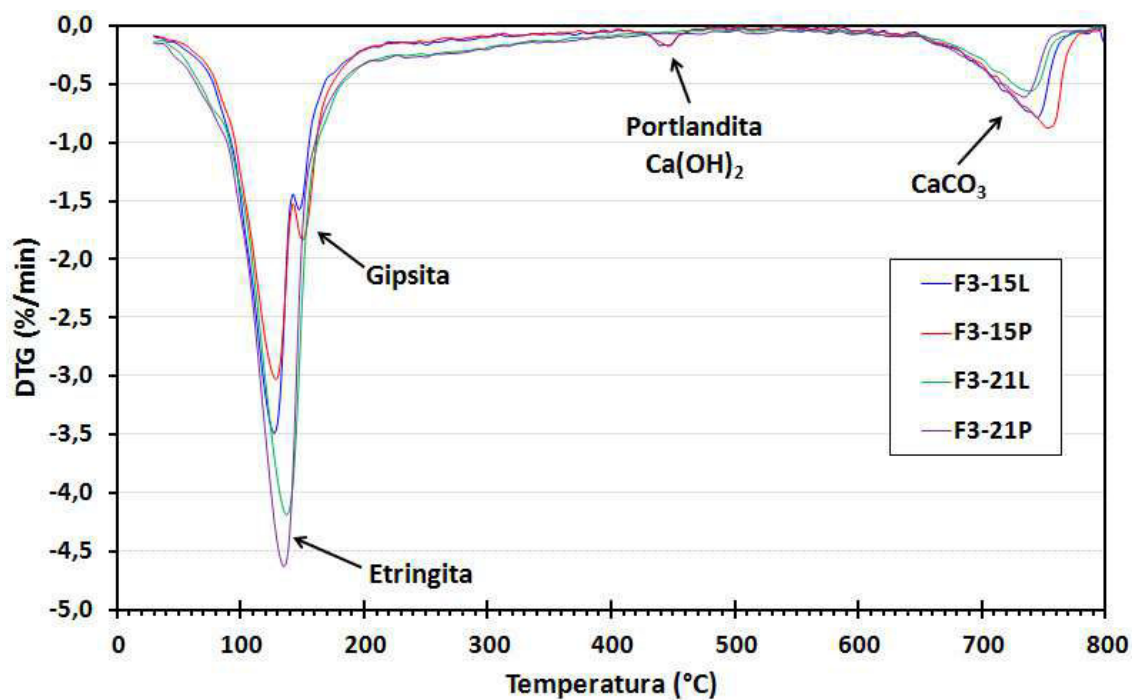


Figura 4.16. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) das pastas hidratadas por 7 dias, com os cimentos F3-15 e F3-21.

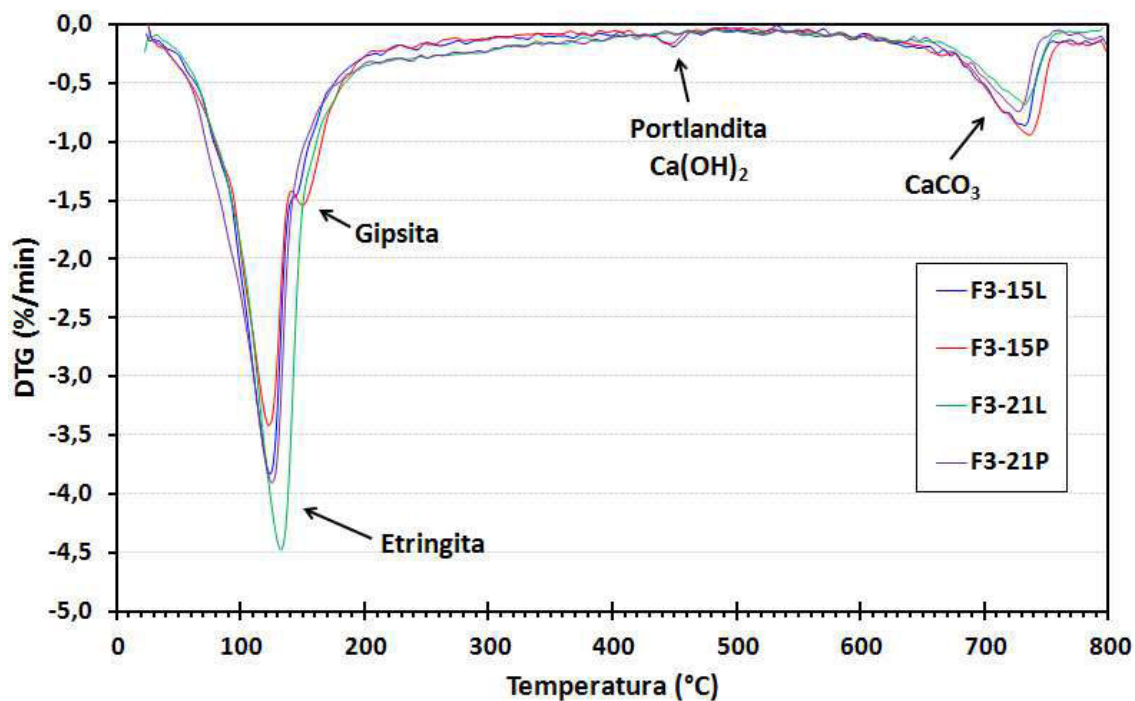


Figura 4.17. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) das pastas hidratadas por 28 dias, com os cimentos F3-15 e F3-21.

Portanto, a maior resistência mecânica aos 7 dias, juntamente com o desaparecimento da gipsita aos 28 dias de cura de pastas indicaram a adição de gesso calculada pela Equação da Literatura como a mais promissora, e assim esta será estabelecida para estas formulações.

4.1.6. Considerações sobre o desenvolvimento das formulações

Ao final de todos os testes e estudos de influencia realizados, as formulações de cimento sulfobelítico foram finalmente estabelecidas para serem caracterizadas. Sobre o estabelecimento das formulações, as seguintes constatações foram observadas, que se tornaram diretrizes:

- Formular de modo estequiométrico, em termos de óxidos para a formação das fases, não resulta na formação do C_4A_3S , pois a formação de outras fases é mais favorável e possivelmente o S entra em solução sólida nas outras fases.
- Deve haver um excesso de gesso na mistura para a formação de C_4A_3S .
- Uma elevada razão A/F favorece a formação de C_4A_3S , o que limita o uso de grandes quantidades de RB, por ser a maior fonte dos dois óxidos na razão fixa de A/F de 1. Com as atuais matérias-primas, a solução para aumentar A/F foi alterar a proporção entre RB e argila.
- A equação da Literatura é mais adequada para calcular a adição de gesso na constituição de cimento sulfobelítico, para que este tenha os produtos de hidratação desejados e maior desenvolvimento de resistência mecânica.

4.2. Caracterização dos cimentos

As formulações de cimentos sulfobelíticos sintetizados a partir do RB caracterizadas são: F3-15, F3-18 e F3-21. No entanto, uma modificação foi necessária devido ao término do gesso Fortaleza, de modo que o clínqueres F3-15 e F3-21 ainda foram sintetizados com este gesso, mas o F3-18 teve de ser sintetizado com um da marca Juntalider, por isso sua designação tornou-se F3-18a. De certa forma, essa troca de matéria-prima foi interessante para

testar a robustez da formulação, visando resultados semelhantes aos obtidos anteriormente para a F3-18. Quanto ao gesso adicionado aos clínqueres, para obter o cimento, utilizou-se somente o da marca Juntalider.

A seguir, as análises destas formulações são apresentadas iniciando com os clínqueres e cimentos; em seguida, as pastas cimentícias, buscando explicar os produtos de hidratação formados e as argamassas, explorando o desempenho mecânico destes cimentos. Por fim, um tópico de considerações sobre caracterização dos cimentos, visando correlacionar os resultados para ampliar a compreensão dos diferentes desempenhos entre os cimentos.

4.2.1. Clínqueres e cimentos

Formulações

As formulações para sintetizar os clínqueres sulfobelíticos têm suas proporções de matérias-primas e composições base óxidos calculadas a partir da composição das matérias-primas, apresentadas nas Tabelas 4.17 e 4.18, respectivamente. Nota-se, que o teor de gesso na formulação F3-18a foi mais elevado dos que das outras, mas isso deve-se à menor pureza, fonte de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, do gesso Juntalider, pois como pode ser visto na Tabela 4.18 o fornecimentos de SO_3 foi próximo para F3-15, F3-18a e F3-21.

Tabela 4.17. Quadro de pesagem das matérias-primas para a síntese do clínqueres sulfobelíticos.

Formulação	Matérias-primas (%-p)				
	Calcário	RB	Argila	Gesso Fortaleza	Gesso Juntalider
F3-15	54,17	18,55	9,25	18,03	—
F3-18a	47,67	14,59	12,26		25,48
F3-21	54,10	13,07	14,83	18,00	—

Tabela 4.18. Composição química, em base óxido das formulações.

Óxidos	Formulações (%-p)		
	F3-15	F3-18a	F3-21
CaO	51,71	50,24	51,52
Al ₂ O ₃	10,11	10,02	10,42
SiO ₂	13,48	15,69	16,10
Fe ₂ O ₃	6,75	5,57	4,95
SO ₃	11,75	11,44	11,75
TiO ₂	1,26	1,01	0,89
Na ₂ O	2,21	1,70	1,58
K ₂ O	0,56	0,46	0,40
MgO	1,66	3,16	1,65
Outros	0,52	0,71	0,74
Total	100,00	100,00	100,00

Visando, exclusivamente, uma comparação de composição química, base óxido, entre o clínquer Portland e os sulfobelíticos, as composições destes foram posicionadas em diagramas ternários de equilíbrio de fases. Vale ressaltar que diagramas de fases não foram utilizados previamente durante a concepção das formulações, principalmente devido à falta de diagramas do CaSO₄ e Fe₂O₃, somente encontrado FeO, em combinação aos outros óxidos, também pela complexidade de um diagrama que envolvesse os 5 óxidos principais: CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaSO₄, além do processamento dos cimentos não atingir condições de equilíbrio. Contudo, foram utilizados os diagramas CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Figura 4.18) e CaO-CA-C₂F (Figura 4.19) para localizar composições de um clínquer Portland e dos clínqueres sulfobelíticos sintetizados. De modo geral, no diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Figura 4.18), o clínquer Portland e os sulfobelíticos apresentam uma composição próxima, porém sendo os sulfobelíticos mais ricos em alumina. Todavia, considerando o sistema CaO-CA-C₂F (Figura 4.19), as diferenças de composição se tornam mais nítidas, sendo o cimento Portland mais rico em CaO.

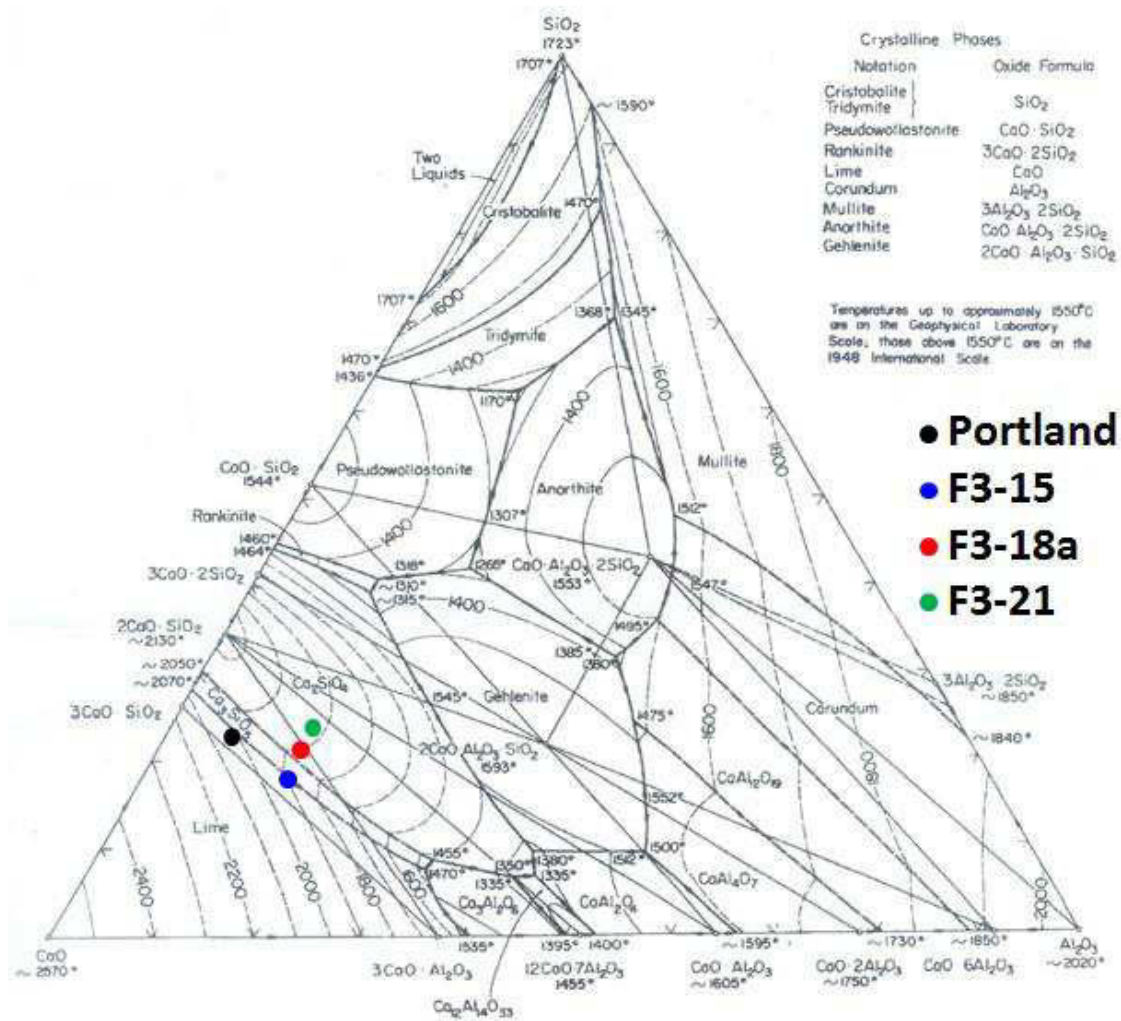


Figura 4.18. Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases CaO-SiO₂-Al₂O₃ com a composição dos clínqueres posicionadas.

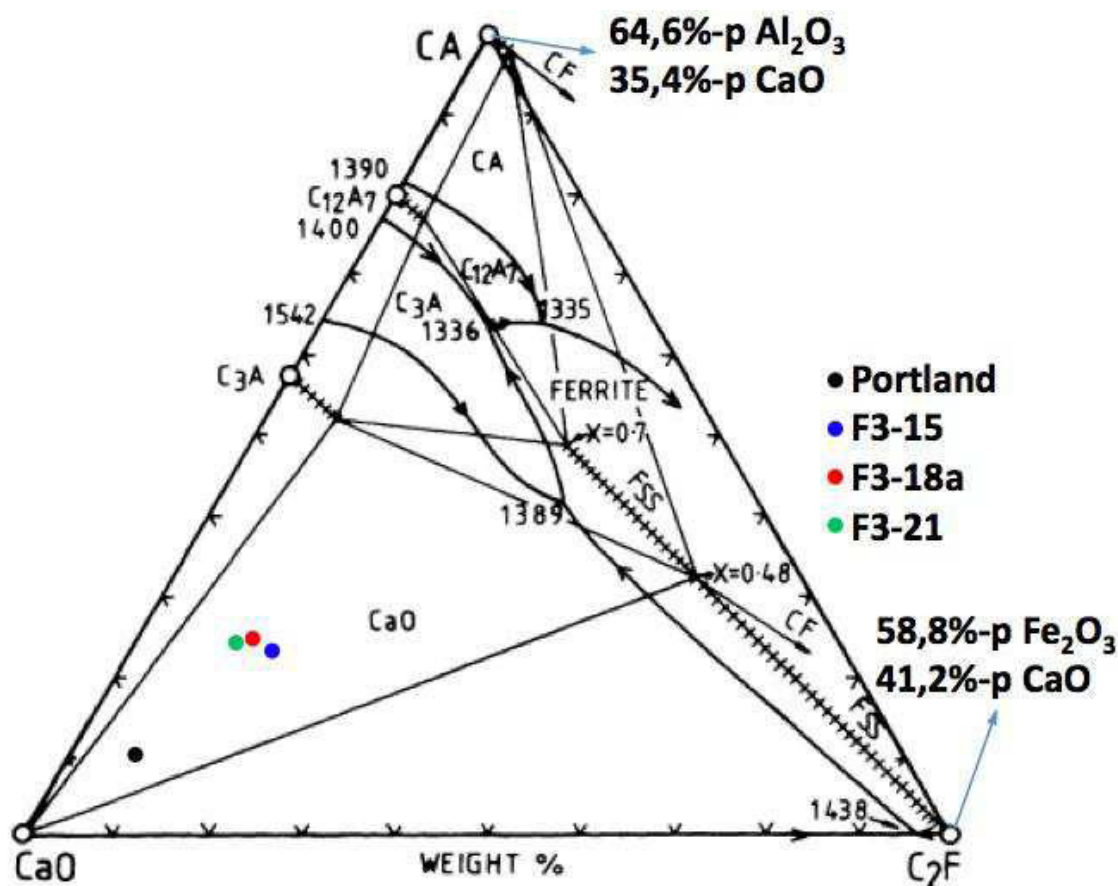


Figura 4.19. Projeção da superfície liquidus do diagrama de equilíbrio de fases, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mas mostrando somente a região do $\text{CaO-CA-C}_2\text{F}$ com a composição dos clínqueres posicionadas. Este diagrama trata-se de um trecho escaleno do diagrama de óxidos puros $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, assim sua conversão para a representação equilátera causa distorções nas escalas de cada lado do triângulo.

Resultados de DRX e Método de Rietveld para as formulações finais

Os clínqueres F3-15, F3-18a e F3-21 foram sintetizados em queimas a 1230°C , seguindo uma curva de queima previamente estabelecida (subseção 3.2.1. Fig. 3.11), obtendo-se fases desejadas: $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_4AF , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e CS , além de outras fases como C_{12}A_7 , CaO livre e C_2F , como pode ser visualizado nos difratogramas da Figura 4.20. Conforme observando previamente, pela intensidade relativa dos picos, o aumento da relação A/F proporcionou maior formação de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ e menor de C_4AF , corroborando com a quantificação das

fases, por Rietveld, (Tabela 4.19) a partir do mesmo difratograma (Figura 4.20).

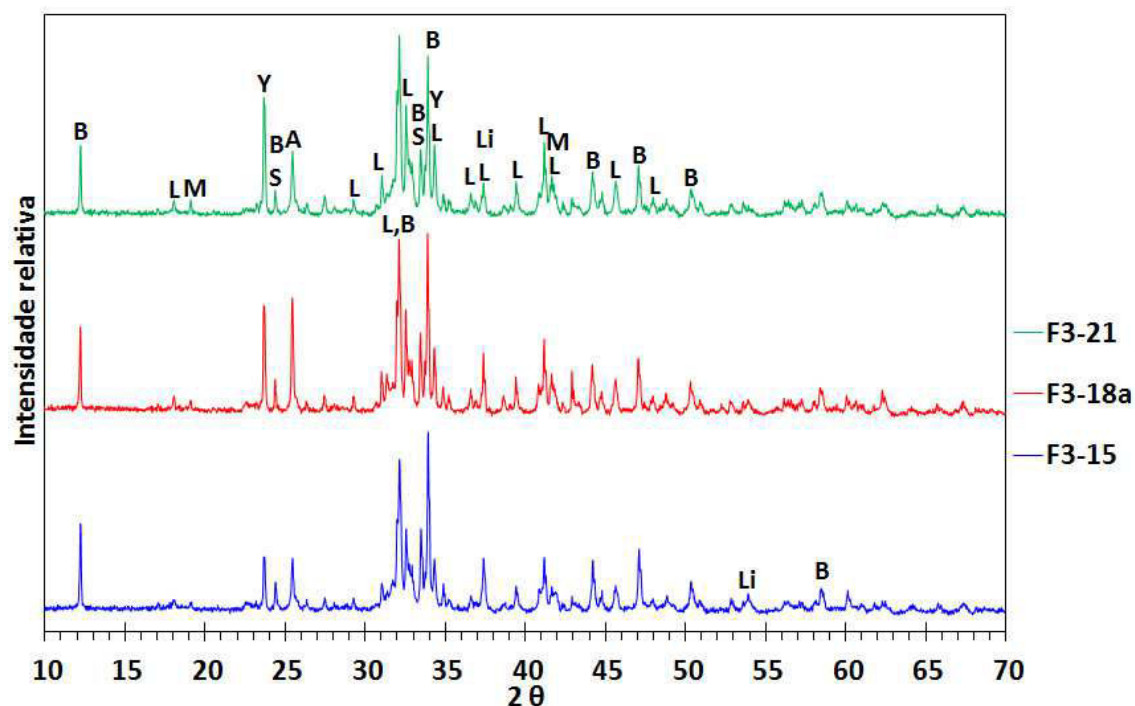


Figura 4.20. DRX dos clínqueres sulfobelíticos sintetizados, com as fases identificadas conforme a legenda: **B** - C_4AF (Brownmillerite); **L** - $\beta-C_2S$ (Belita); **M** - $C_{12}A_7$ (Mayenite); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **A** - CS (Anidrita); **Li** - C (Lime).

Tabela 4.19. Quantificação das fases dos clínqueres sulfobelíticos sintetizados.

Clínquer	Fases (%-p)							Parâmetros de refinamento	
	C_2S	C_4A_3S	C_4AF	CS	$C_{12}A_7$	C_2F	C	GOF	Rwp
F3-15	46,14	4,56	28,28	4,72	1,66	11,81	2,90	1,13	5,45
F3-18a	53,29	5,81	25,31	7,40	0,67	6,28	1,25	1,27	6,35
F3-21	55,75	6,31	25,00	5,23	0,95	6,11	0,65	1,15	5,84

Utilizando a Equação da literatura (Equação 2.36), calculou-se a adição de gesso para cada clínquer que foi de: 26,83%-p para F3-15, 22,95%-p para F3-18a e 24,45%-p para F3-21. Uma nova análise de DRX, exibida na Figura 4.21, foi feita comparando-se os cimentos sulfobelíticos sintetizados com os

cimentos Portland CP-II-Z32 e CP-V-ARI e um cimento CSA comercial. A quantificação das fases destes cimentos é apresentada na Tabela 4.20.

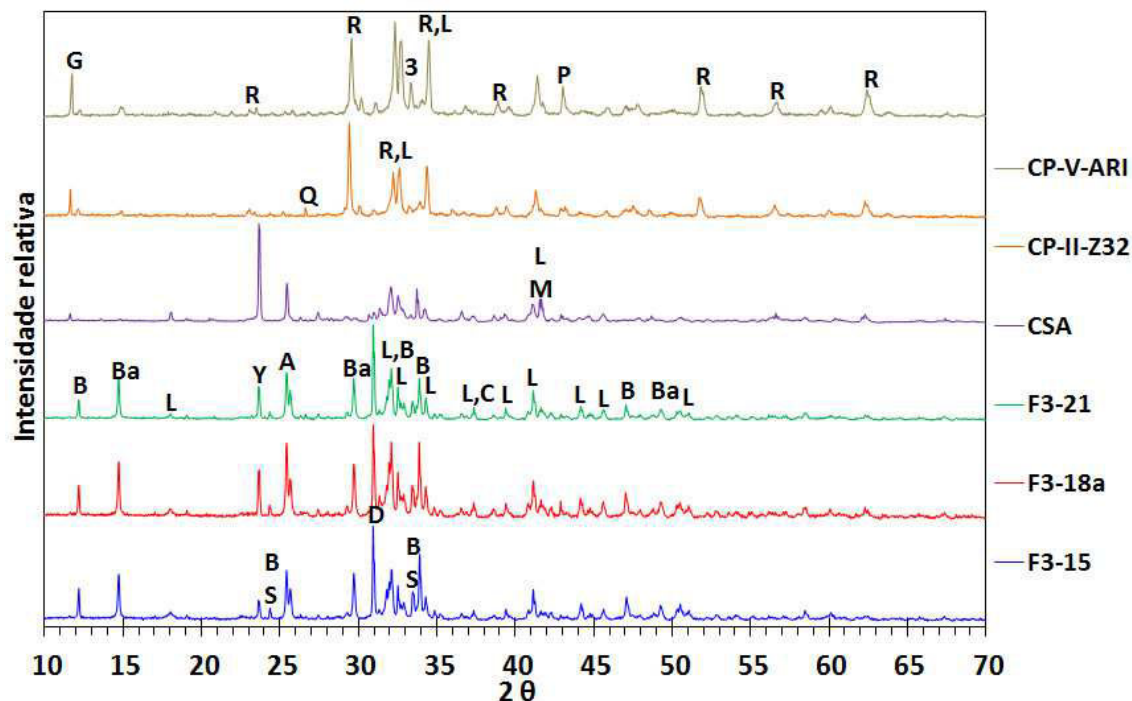


Figura 4.21. DRX dos cimentos sulfobelíticos sintetizados, de um cimento CSA e de dois cimentos Portland (CP-II-Z32 e CP-V-ARI). A legenda das fases segue: **G** - CSH_2 (Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $\text{CSH}_{1/2}$ (Bassanita); **L** - $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Belita); **R** - C_3S (Alita); **Y** - $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (Yeelimite); **S** - C_2F (Srebrodolskite); **A** - CS (Anidrita); **Q** - SiO_2 (Quartzo); **D** - $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ (Dolomita); **3** - C_3A (aluminato tricálcico); **C** - CaCO_3 (Calcita); **P** - CH (Portlandita).

Tabela 4.20. Quantificação das fases dos cimentos sulfobelíticos sintetizados (F3-15, F3-18a, F3-21), de um cimento CSA e de dois cimentos Portland (CP-II-Z32 e CP-V-ARI).

Fases (%-p)	Cimentos					
	F3-15	F3-18a	F3-21	CSA	CP-II-Z32	CP-V-ARI
C₃S	–	–	–	–	69,06	64,49
C₂S	33,80	41,00	42,09	40,30	7,28	13,09
C₄A₃S	3,30	4,44	4,80	35,45	–	–
C₄AF	20,65	19,56	18,89	1,31	4,07	3,81
C₃A	–	–	–	–	2,68	3,08
C₁₂A₇	3,45	5,74	3,92	5,64	–	–
C₂F	1,29	0,54	0,75	–	–	–
CS	10,65	6,60	6,53	15,00	–	–
CSH_{1/2}	15,04	12,80	13,66	–	4,27	3,47
CSH₂	0,67	0,59	0,53	2,30	2,41	2,84
CaO	2,08	0,91	0,40	–	–	–
MgO	–	–	–	–	2,92	4,61
CaCO₃	–	–	–	–	7,31	4,62
(Ca,Mg)CO₃	9,15	7,83	8,24	–	–	–
GOF	1,43	1,57	1,34	1,66	1,19	1,24
Rwp	5,02	5,36	4,85	6,07	4,96	5,19

Pela Tabela 4.20, nota-se a tendência dos cimentos Portland de serem majoritariamente compostos de alita, com menos belita, C₃A e C₄AF; já o cimento CSA e os sulfobelíticos sintetizados são principalmente constituídos de belita e possuem o C₄A₃S. A diferença marcante entre o cimento CSA e os sulfobelíticos sintetizados foi o teor elevado de C₄A₃S e baixo de C₄AF, ao contrário dos sulfobelíticos que apresentaram baixa formação de C₄A₃S e alta de C₄AF. Esta constatação corrobora com as investigações da razão A/F, que quando baixa, entre 1,5 e 2,1, caso dos cimentos sintetizados, favorece a formação de C₄AF em detrimento do C₄A₃S.

Observou-se nitidamente a diferença das fases de sulfato de cálcio entre os cimentos Portland comerciais, constituídos de gipsita e bassanita, e os cimentos CSA e sulfobelíticos. No CSA a anidrita deve ser oriunda do clínquer durante processamento para assegurar a formação do C_4A_3S , mas também há um pouco de gipsita proveniente de um gesso adicionado. Já nos cimentos sulfobelíticos, que tiveram um gesso comercial adicionado, apresentaram mais bassanita, menos anidrita e gipsita. Essa comparação, com relação ao CSA, mostra que seria interessante, no caso dos cimentos sulfobelíticos, investigar a utilização de mais gesso na síntese do clínquer, visando a formação de anidrita e deixando menos gesso, na forma de gipsita, para ser acrescentado. Além disso, os teores de carbonatos inertes, calcário e dolomita foram maiores nos cimentos sintetizados, devido a adição do gesso comercial.

Distribuição de tamanho de partículas (DTP) dos cimentos finais

Uma análise da distribuição de tamanho de partículas dos cimentos finais foi realizada com o intuito de comparar a reatividade e tendências a empacotamento das partículas, ambas as características que impactam diretamente no desempenho mecânico de produtos cimentícios endurecidos.

A reatividade de um mesmo cimento é maior quanto mais finas são suas partículas, pois maior é sua área superficial específica, de modo que uma maior concentração das partículas sofrerá completa dissolução, gerando mais hidratos e conseqüentemente, resultando em maiores resistências mecânicas. Além disso, o desenvolvimento de resistência ocorrerá mais rapidamente, pois com uma maior dissolução, mais rapidamente a solução atingirá a supersaturação e núcleos de hidratos começarão a se formar. Desta forma, cimentos mais finos tendem a ter um tempo de pega mais reduzido. Nos cimentos analisados, constituídos de diferentes fases e em diferentes teores, somente a distribuição de tamanho de partículas é insuficiente para fazer uma análise de reatividade, porém indica a contribuição desta característica física do material.

A tendência de empacotamento é menos significativa para partículas reativas, como cimentos, pois tanto estas poderão ser completamente dissolvidas e reprecipitadas como hidratos de tamanhos distintos, quanto ter

seu tamanho significativamente reduzido por dissolução incompleta. Usualmente, quanto mais contínua, menos polimodal, uma curva de distribuição de tamanho de partículas, maior é a sua tendência a um bom empacotamento, densificando o sólido formado e melhorando a resistência mecânica.

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de partículas, medidas por espalhamento de laser, dos cimentos analisados: CP-II-Z32, CP-V-ARI, CSA, F3-15, F3-18a e F3-21, respectivamente. Estas figuras apresentam a distribuição discreta (eixo da esquerda) e acumulada (eixo da direita), ambas dadas em porcentagem volumétrica. A partir destas curvas, o software do equipamento Mastersizer 2000 fornece valores de referencia como: D10, D50, D90, e uma estimativa da área superficial específica, que considera as partículas esferas perfeitas; estes valores são apresentados na Tabela 4.21.

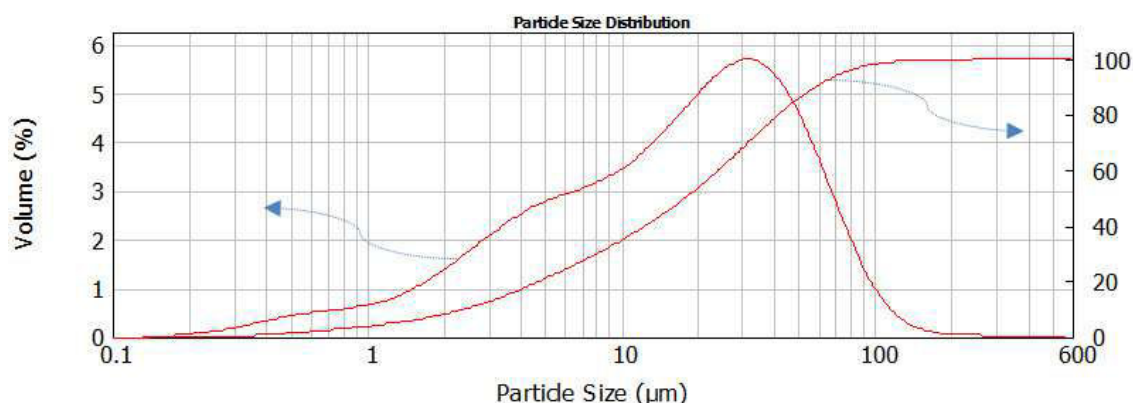


Figura 4.22. Distribuição de tamanho de partículas discreta e acumulada do cimento CP-II-Z32.

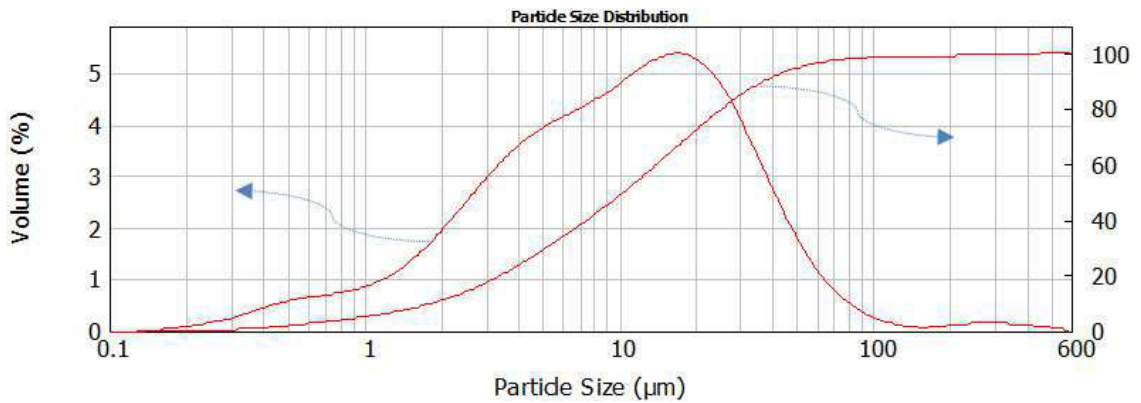


Figura 4.23. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento CP-V-ARI.

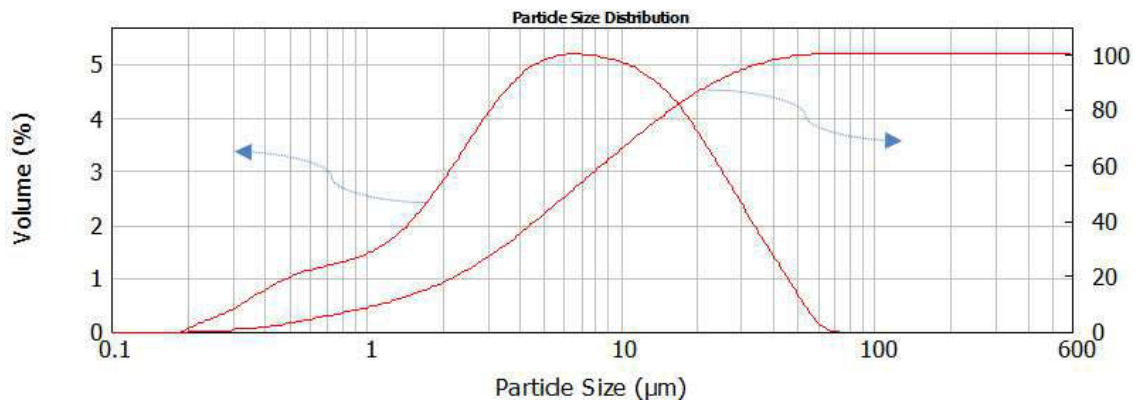


Figura 4.24. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento CSA.

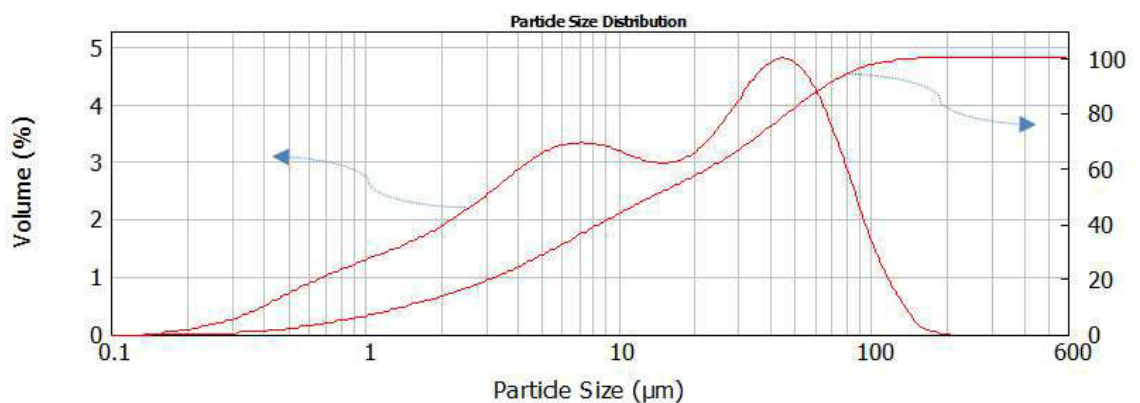


Figura 4.25. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-15.

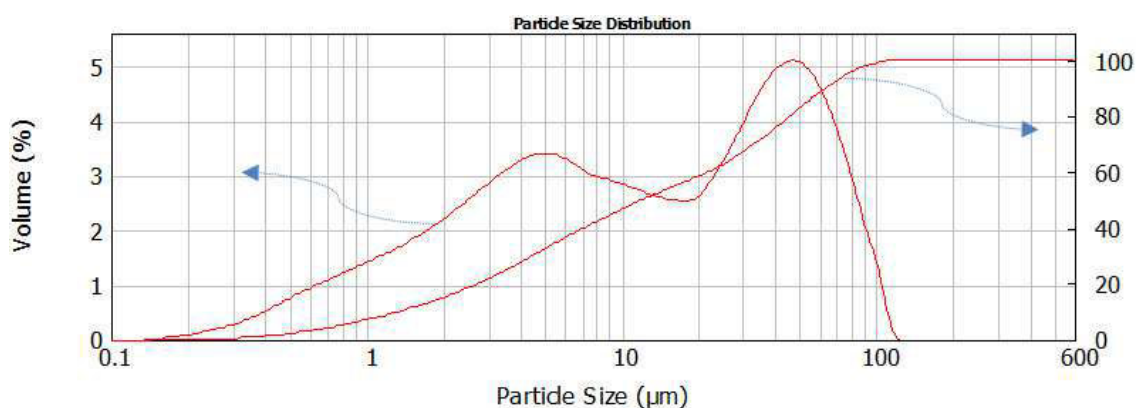


Figura 4.26. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-18a.

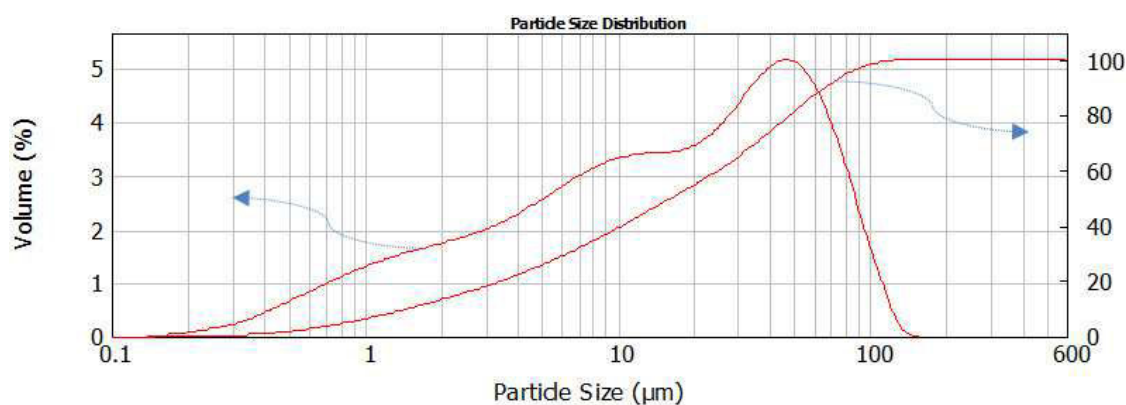


Figura 4.27. Distribuição de tamanho de partículas discreta (%-v) e acumulada (%-v) do cimento F3-21.

Tabela 4.21. Valores de D10, D50, D90 e área superficial específica obtidos das distribuições de tamanho de partículas dos cimentos analisados, correspondentes as distribuições apresentadas nas Figuras 4.22 a 4.27.

Cimentos	CP-II-Z32	CP-V-ARI	CSA	F3-15	F3-18a	F3-21
D90 (μm)	57,8	37,1	23,7	65,9	62,4	65,6
D50 (μm)	17,8	10,4	6,3	13,8	12,0	16,2
D10 (μm)	2,4	1,8	1,2	1,4	1,3	1,5
Área superficial específica (m²/g)	1,18	1,56	2,18	1,62	1,75	1,51

Nota-se que todos os cimentos, apesar da integra constituição fina, apresentaram larga distribuição de tamanho de partículas abrangendo de 0,2 μm até mais de 100 μm, exceto o CSA, no qual todas as partículas são

menores que 70 μm . Características coerentes com o esperado também foram observadas: de que o cimento CP-V-ARI é mais fino do que o CP-II-Z32, e por uma composição de fases semelhante, a área superficial específica do primeiro deve ser maior, o que justifica o seu desenvolvimento de resistência mecânica mais rápido. Ainda assim, o CSA demonstrou ser o mais fino de todos os cimentos analisados, o que está de acordo com sua elevada reatividade, curto tempo de pega, e rápido desenvolvimento de elevadas resistências mecânicas.

Entre os cimentos sintetizados encontram-se tanto valores próximos de D90, D50 e D10, quanto o formato das curvas é semelhante, mostrando que o processo de moagem foi reprodutível. Esta semelhança permite reduzir os efeitos da finura no desempenho mecânico e ressaltar a influência da composição de fases.

Quanto ao formato das curvas, diferentemente dos cimentos comerciais, principalmente o CSA, que apresentaram curvas de distribuição granulométrica aparentemente mais contínuas, nos cimentos sintetizados, percebeu-se uma maior tendência à curva bimodal, com pico de tamanho de partícula mais frequentes entre 40 e 50 μm , e o segundo pico mais frequente entre 5 e 7 μm . Surgiram três hipóteses, porém não testadas, mas que podem ter ocorrido conjuntamente e resultou nessas diferentes tendências, uma da curva mais bimodal do que a outra. A primeira é que seja uma característica intrínseca do tipo de moinho empregado, no caso dos cimentos comerciais, são moinhos de bolas de grande capacidade (volume), já os preparados em laboratório passaram por moinhos de fricção. Já a segunda é que essa tendência bimodal seja devido à maior diferença de dureza das fases, que com um mesmo tempo de moagem, fez com que as partículas constituídas majoritariamente das fases menor dureza adquirissem um menor tamanho mais frequente, já as constituídas majoritariamente pelas fases de maior dureza, tornaram-se frequentemente menos finas. A última hipótese é que o curva aparentemente bimodal, seja a sobreposição da curva do clínquer sulfobelítico e o gesso de adição, pois este foram moídos separadamente, ao invés da moagem conjunta, que é realizada em cimenteiras.

4.2.2. Pastas de cimento hidratadas

Resultados de DRX

As pastas constituídas de cimento e água na relação a/c de 0,5 depois de curadas nas idades de: 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias; foram caracterizadas por DRX para observar os produtos de hidratação formados. As Figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33; apresentam a formação dos produtos de hidratação nos cimentos: CP-II-Z32, CP-V-ARI, CSA, F3-15, F3-18a e F3-21; respectivamente, desde o cimento anidro até o curado por 90 dias.

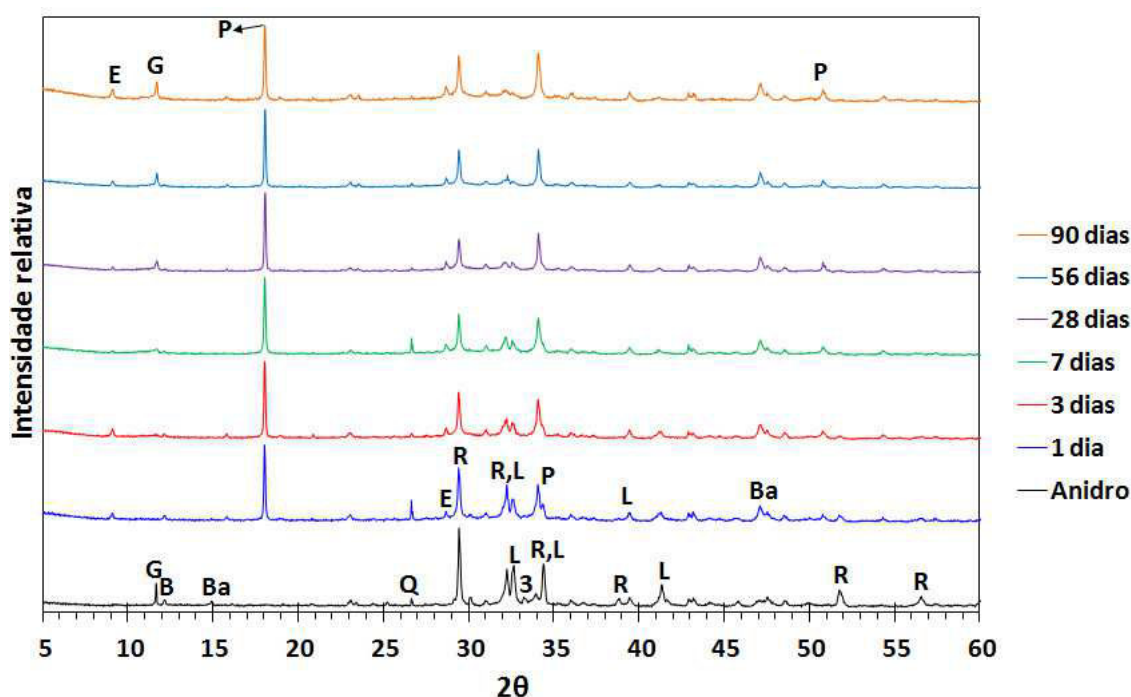


Figura 4.28. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CP-II-Z32. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **G** - CSH_2 (Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $CSH_{1/2}$ (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **Q** - SiO_2 (Quartzo); **R** - C_3S (Alita); **L** - $\beta-C_2S$ (Belita); **3** - C_3A (aluminato tricálcico).

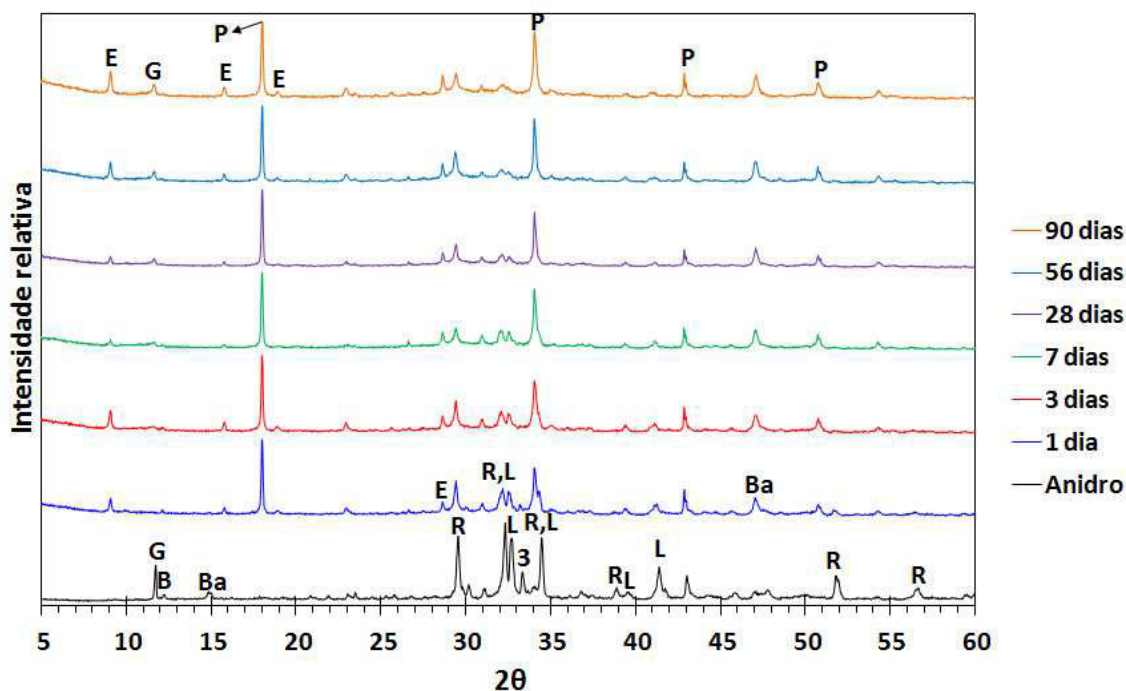


Figura 4.29. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CP-V-ARI. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **G** - CSH_2 (Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $CSH_{1/2}$ (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **R** - C_3S (Alita); **L** - β - C_2S (Belita); **3** - C_3A (aluminato tricálcico).

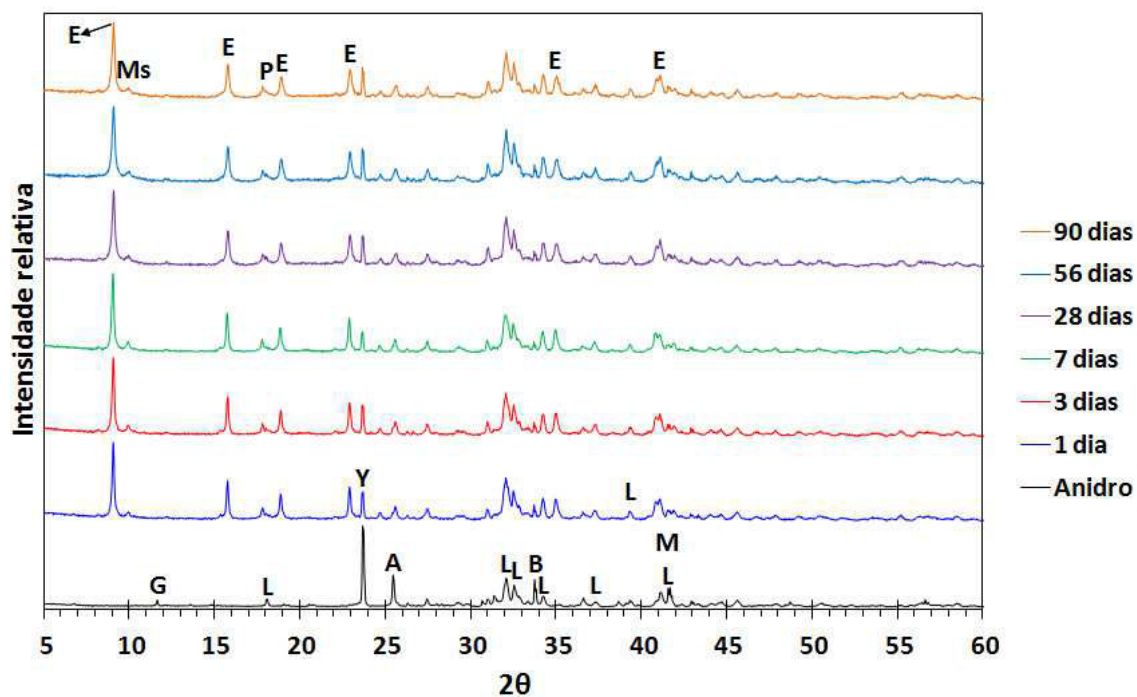


Figura 4.30. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento CSA. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **Ms** -

C_4ASH_{16} (Monossulfato); **G** - CSH_2 (Gipsita); **P** - CH (Portlandita); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **L** - β - C_2S (Belita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **M** - $C_{12}A_7$ (Mayenita).

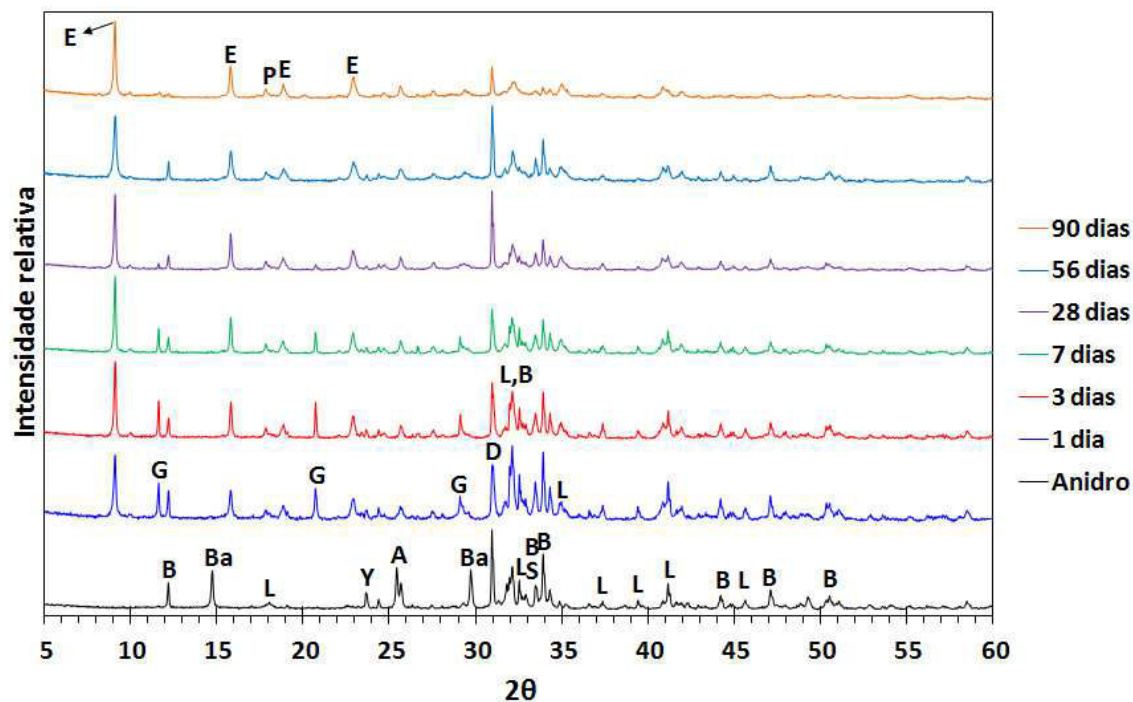


Figura 4.31. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-15. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **G** - CSH_2 (Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $CSH_{1/2}$ (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - β - C_2S (Belita); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - $(Ca,Mg)CO_3$ (Dolomita); **S** - C_2F (Srebrodolskite).

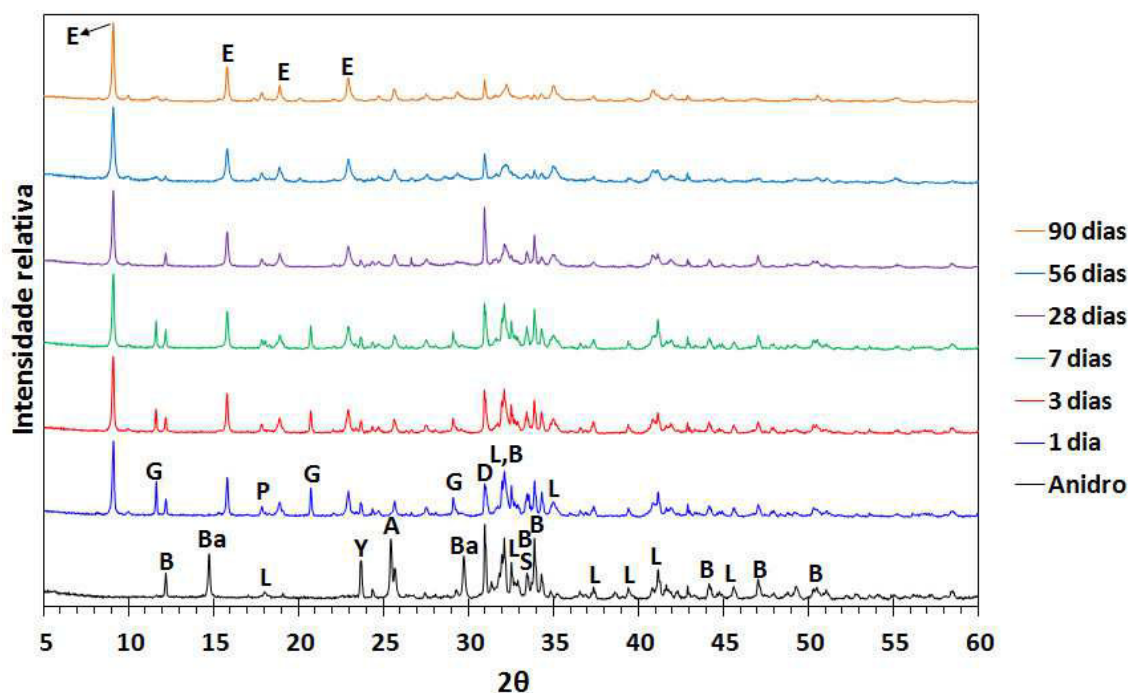


Figura 4.32. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-18a. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **G** - CSH_2 (Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $CSH_{1/2}$ (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - $\beta-C_2S$ (Belita); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - $(Ca,Mg)CO_3$ (Dolomita); **S** - C_2F (Srebrodolskite).

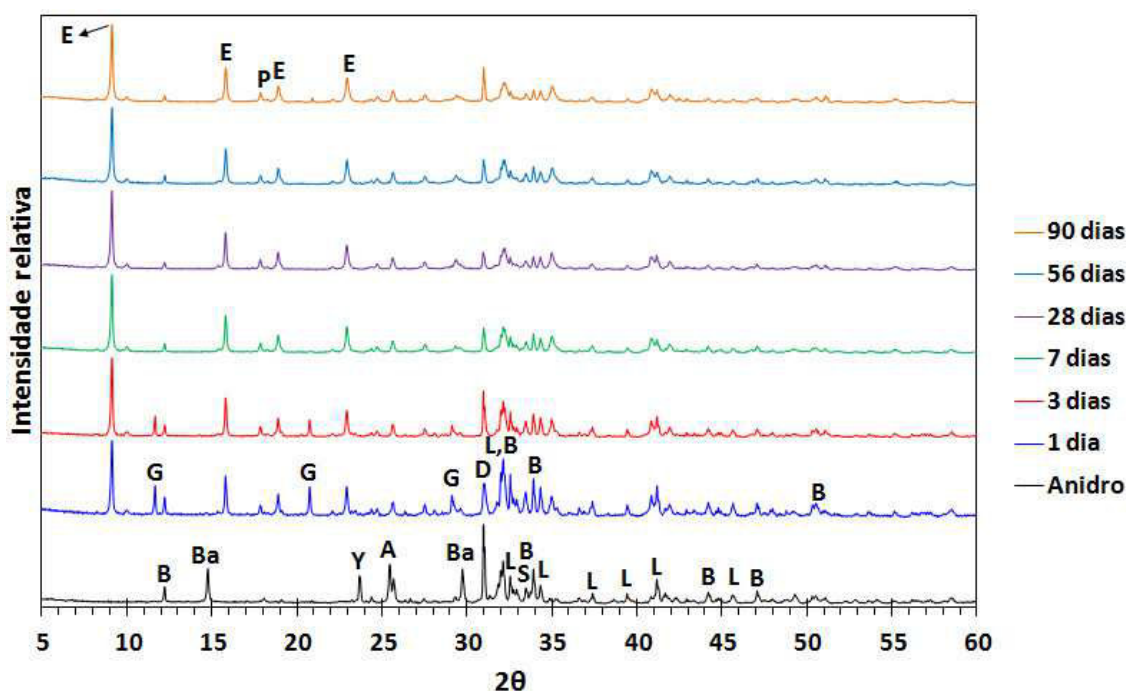


Figura 4.33. Evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura do cimento F3-21. A legenda das fases segue: **E** - $C_6AS_3H_{32}$ (Etringita); **G** - CSH_2

(Gipsita); **B** - C_4AF (Brownmillerite); **Ba** - $CSH_{1/2}$ (Bassanita); **P** - CH (Portlandita); **L** - $\beta-C_2S$ (Belita); **Y** - C_4A_3S (Yeelimite); **A** - CS (Anidrita); **D** - $(Ca,Mg)CO_3$ (Dolomita); **S** - C_2F (Srebrodolskite).

Pelos difratogramas apresentados, nota-se uma evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura das pastas cimentícias. As pastas de cimento Portland, Figura 4.28 e 4.29, tiveram já no primeiro dia de hidratação o desaparecimento da gipsita, consumida pelo C_3A e C_4AF para a formação de etringita (Equações 2.10 e 2.20). Além da elevada formação de Portlandita resultante, principalmente, da hidratação da alita (Equação 2.6), mas também da belita (Equação 2.7). O gel C-S-H não aparece no DRX, pois é uma fase amorfa, não apresentando picos de difração. Entre o CP-II-Z32 e o CP-V-ARI, percebe-se que o consumo da alita para hidratação, assim como a formação de portlandita, ocorre mais rapidamente no CP-V-ARI, o que certamente tem influência deste material ser mais fino como constatado anteriormente. Apesar da gipsita ser consumida rapidamente, próximo aos 28 dias de cura, ela torna a aparecer possivelmente de reação de decomposição da etringita e de monossulfato.

O cimento CSA apresentou logo no primeiro dia de hidratação uma enorme redução no pico de C_4A_3S e CS para o aparecimento do pico de etringita, conforme as reações esperadas (Equações 2.14 e 2.15). Houve também uma perceptível formação de monossulfato, o que sugere as reações na ausência (Equação 2.13) ou escassez (Equação 2.15) de sulfatos de cálcio. Já a portlandita encontrada sugere que seja produto de hidratação do $C_{12}A_7$ em uma reação análoga à do C_4AF (Equação 2.11), ou mesmo do $\beta-C_2S$ (Equação 2.7), o que é menos provável pela baixa cinética de hidratação. Vale destacar que, de modo geral, o difratograma da pasta hidratada a um dia é muito semelhante ao da pasta hidratada a 90 dias, o que é coerente com o rápido desenvolvimento de resistência mecânica deste cimento já em 1 dia, e depois somente pequenos incrementos de resistência.

Os cimentos sulfobelíticos, no geral, apresentaram difratogramas de hidratação semelhantes ao do CSA, com rápida formação de etringita pelo consumo de C_4A_3S e fontes de sulfato, neste caso o $CSH_{1/2}$. Todavia,

houveram diferenças marcantes, como a formação de gipsita nos primeiros dias e o seu desaparecimento somente por volta dos 28 dias para o F3-15 e F3-18a e 7 dias para o F3-21. A formação de monossulfato e portlandita nestes cimentos deve ter ocorrido de maneira idêntica à hidratação do CSA, mas a portlandita deve ser mais proveniente da hidratação do C_4AF (Equação 2.11) do que do $C_{12}A_7$.

Apesar de ser bastante interessante quantificar os produtos de hidratação, o uso do Método de Rietveld é bem mais complexo para estes, principalmente, devido a grande quantidade de hidratos amorfos, como o gel C-S-H e AH_3 que se formam. Quantificações razoáveis podem ser mais facilmente exploradas pelos métodos termogravimétricos, que são apresentados a seguir.

Resultados de TG/ATD

Em uma análise de TG/ATD das pastas cimentícias, também foi possível acompanhar a evolução dos produtos de hidratação com o tempo de cura. Esta técnica permite distinguir e até mesmo quantificar os produtos de hidratação formados, pois cada um destes apresentam temperaturas de desidratação bem características, porém algumas destas são próximas, sobrepondo-se e dificultando a distinção. As Figuras 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, apresentam análises termogravimétricas diferenciais (ATD) das pastas de cimento hidratados: CP-II-Z32, CP-V-ARI, CSA, F3-15, F3-18a e F3-21, respectivamente, em idades de 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias de cura. Antes de se discutir os gráficos, vale ressaltar que a etringita ($C_6AS_3H_{32}$) contém estequiometricamente em sua fórmula empírica 32 moléculas de água, quantidade muito superior à do gel C-S-H ($C_3S_2H_3$), que contém 3 moléculas de água ou mesmo a portlandita (CH) que contém apenas uma molécula. Esta constatação deve ser considerada quando se analisa a intensidade dos picos em ATD, ou mesmo perdas de massa em TG, que para uma mesma quantidade em moles de etringita são muito superiores à C-S-H e portlandita.

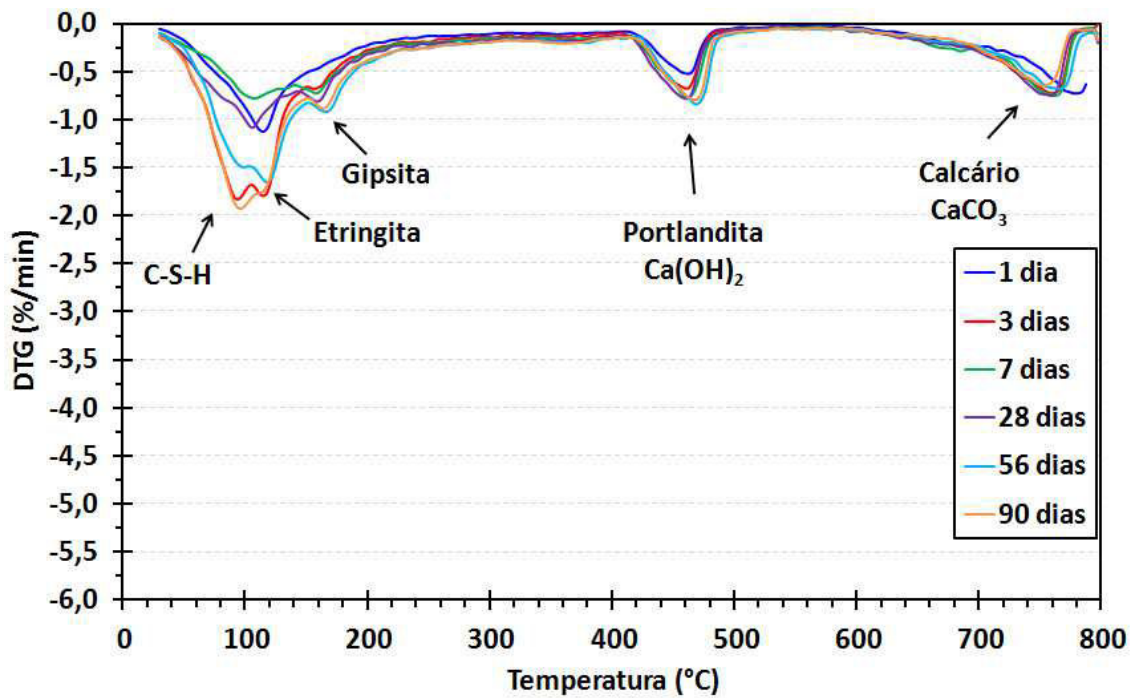


Figura 4.34. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CP-II-Z32 em diferentes idades de cura.

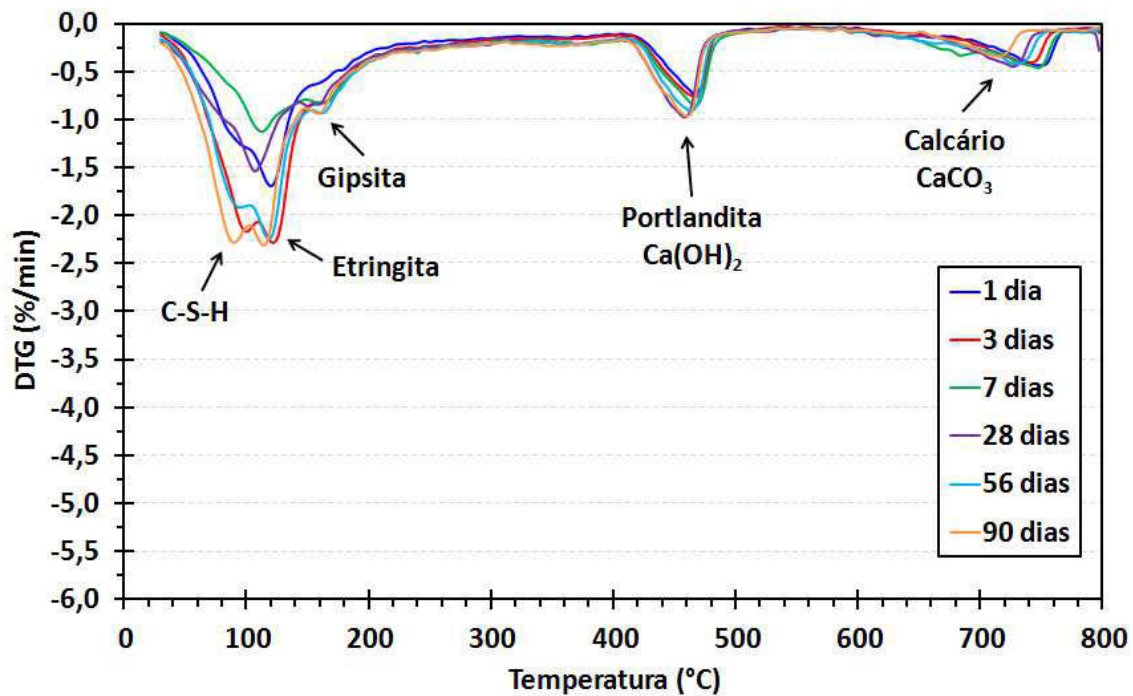


Figura 4.35. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CP-V-ARI em diferentes idades de cura.

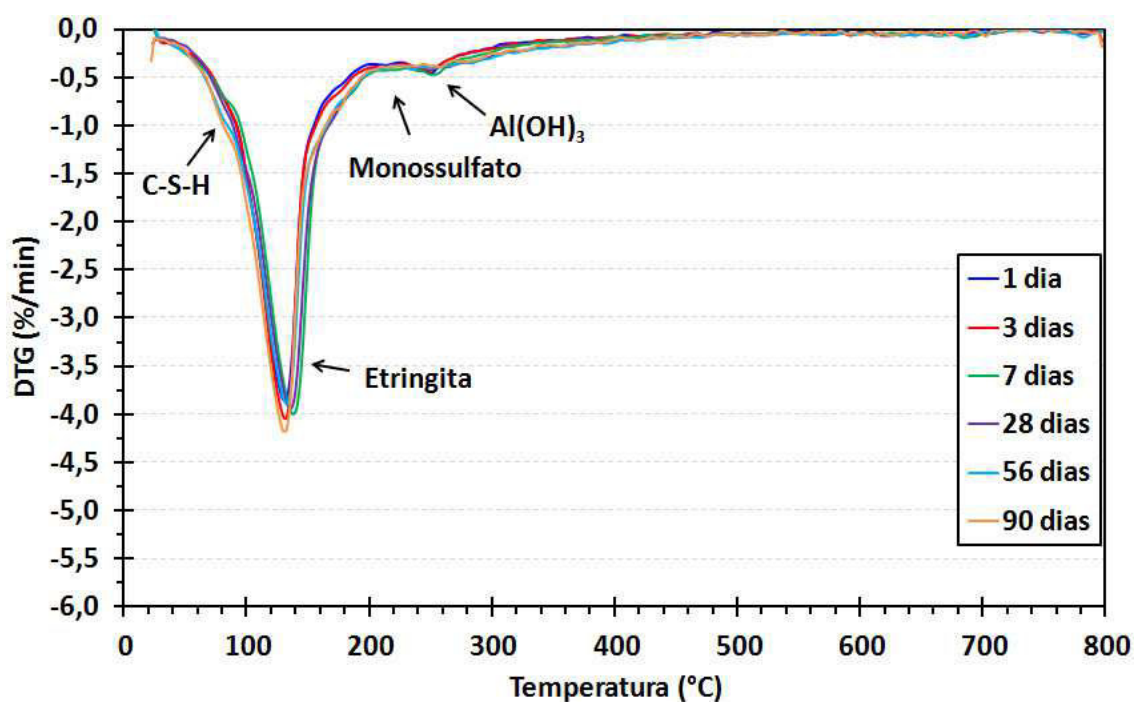


Figura 4.36. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de CSA em diferentes idades de cura.

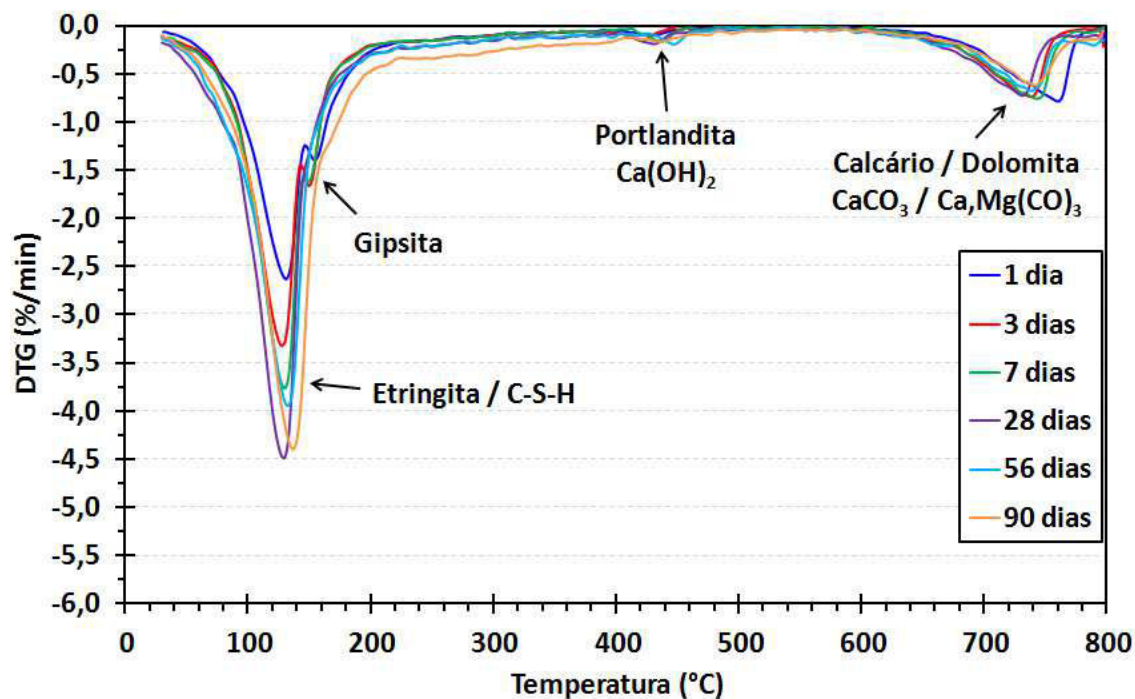


Figura 4.37. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-15 em diferentes idades de cura.

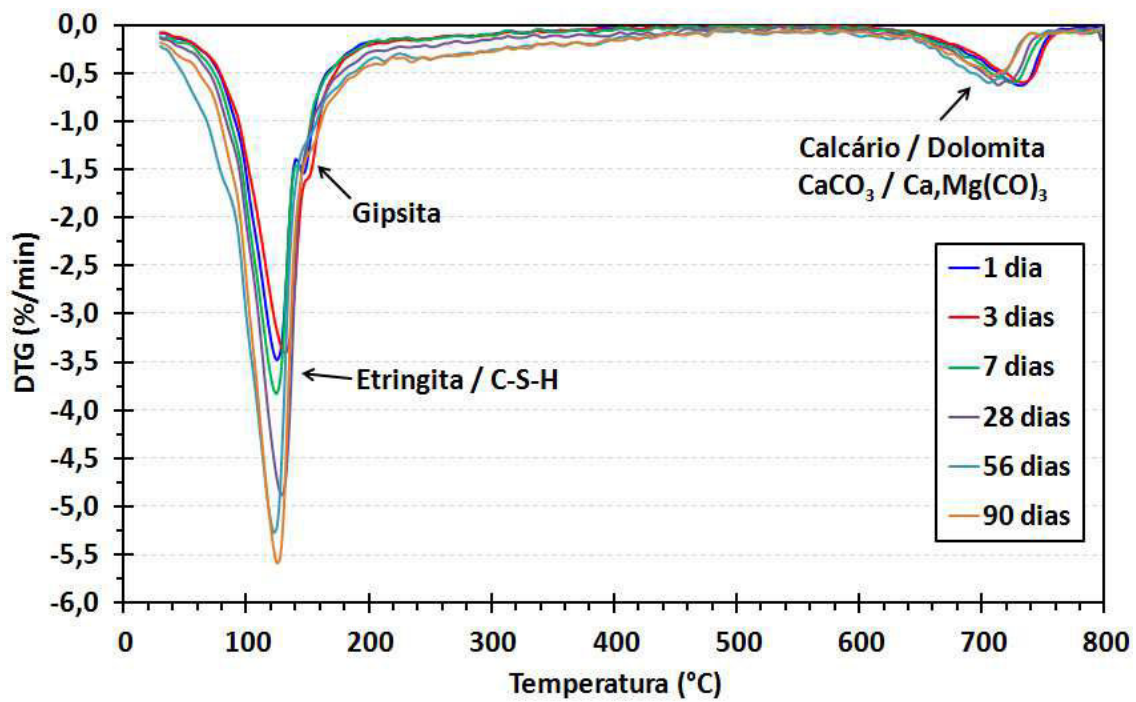


Figura 4.38. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-18a em diferentes idades de cura.

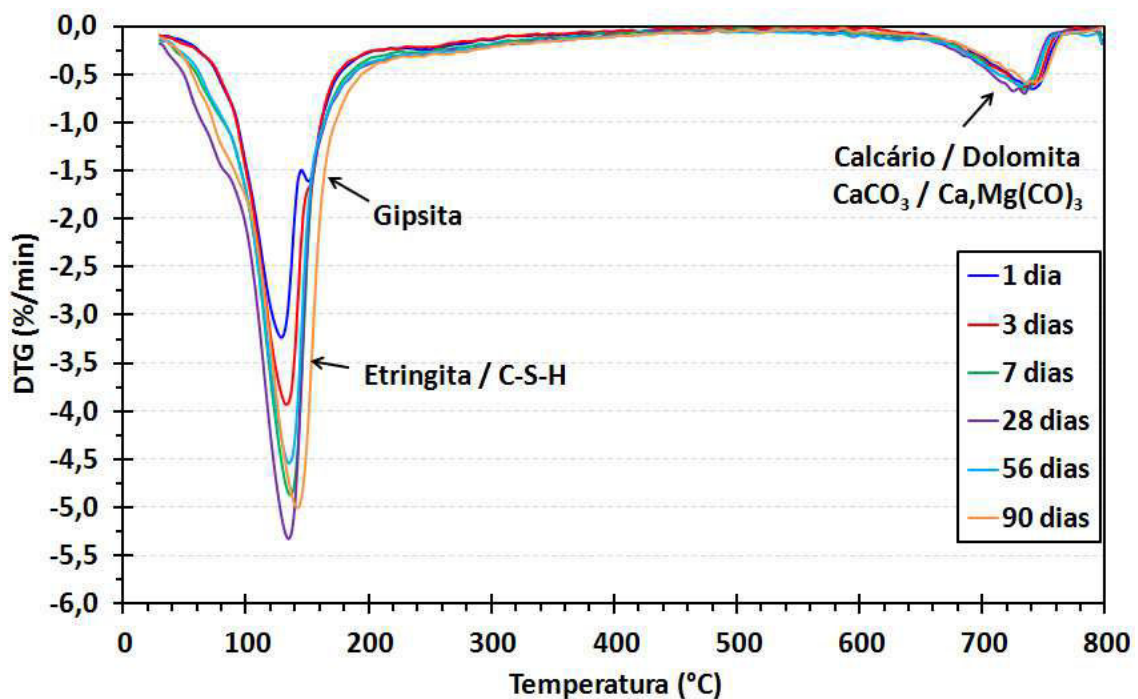


Figura 4.39. Análise termogravimétrica diferencial (ATD ou DTG) de uma pasta de F3-21 em diferentes idades de cura.

Das Figuras 4.34 e 4.35, dos cimentos Portland, nota-se no 1º dia a rápida formação de etringita e portlandita, mas por volta do 7º dia a etringita começa a se decompor em gipsita e monossulfato, sendo este último não muito nítido. Por volta do 3º dia, a formação do gel C-S-H, oriundo da hidratação da alita, se torna perceptível. Com exceção da portlandita e do calcário, na forma de fíler, as fases da região C-S-H/etringita sofrem significativas alterações ao longo dos 90 dias de cura.

Por outro lado, o cimento CSA (Figura 4.36) apresenta uma rápida formação de etringita, monossulfato e hidróxido de alumínio amorfo, e estas fases se mantêm praticamente constantes do dia 1 ao 90. No entanto, após cerca de 56 dias, sinais de C-S-H começam a aparecer, indicando a hidratação lenta da belita. Este cimento, como já visto no DRX, não apresenta adições de fíler de calcário e a portlandita, pelo baixo teor, não é notada na ATD.

De modo semelhante ao CSA, os cimentos sulfobelíticos tiveram rápida formação de etringita, porém esta aumentou em idades mais curtas e depois oscilou diminuindo e aumentando em idades mais longas, indicando certa instabilidade da etringita formada com relação à pasta do CSA. A gipsita ainda foi detectada em pastas curadas de 3 a 7 dias de cura, coincidindo com o período em que seus picos ainda eram expressivos no DRX. Diferentemente do CSA, não foi percebida a formação expressiva de hidróxido de alumínio e monossulfato, indicando que a formação de etringita se deu por outras reações. Pela quantidade significativa de C_4AF , a reação da Equação 2.10 é provável que tenha contribuído majoritariamente pela formação de etringita e pelo consumo de gipsita, porém não houve indicativos da formação de hidróxido de ferro. As reações das Equações 2.17 e 2.18 também são plausíveis, a primeira pela formação exclusiva de etringita, consumindo C_4A_3S gipsita e portlandita, e a segunda por uma reação tardia que consumiria hidróxido de alumínio, portlandita e gesso para gerar unicamente etringita. Além disso, todas as pastas apresentaram o pico de descarbonatação do calcário/dolomita, pelas impurezas do gesso Juntalider e somente o F3-15 mostrou vestígio da formação de portlandita.

A partir das curvas de TG, obtidas junto com as de ATD, foi possível quantificar a quantidade de água quimicamente ligada (-OH) aos hidratos que sofrem desidroxilação até 400°C. Esta temperatura foi escolhida para incluir: gel C-S-H, etringita, gipsita, monossulfato e hidróxido de alumínio, e excluir a portlandita, que no caso destes cimentos não traz melhorias no desempenho. Assim, a Figura 4.40 apresenta a perda de massa de 30 a 400°C, que é diretamente proporcional à quantidade em massa dos hidratos de interesse, de cada pasta cimentícia no decorrer da cura até 90 dias.

Nota-se que as pastas de cimentos Portland tiveram menor quantidade de água ligada do que as de sulfobelíticos e do CSA, em parte isso se deve às diferenças entre o gel C-S-H e a etringita, pois além da etringita ser volumosa, ainda possui 32 moléculas de água em sua estrutura. Todavia, apesar do pico em 3 dias devido a etringita, estas pastas apresentaram um crescimento contínuo da formação do gel C-S-H até os 90 dias, o que se deve inicialmente à hidratação da alita e depois da belita. A curva da pasta do CSA corrobora a estabilidade da etringita observada na ATD, pois dos 7 aos 90 dias a perda de massa permanece praticamente constante. Da mesma forma, nas pastas dos sulfobelíticos, foi observada a instabilidade da etringita, pois esta começa a oscilar acentuadamente a partir dos 28 dias de cura. Apesar destas pastas apresentarem maior teor de hidratos estruturais do que o CSA aos 90 dias, a instabilidade da etringita, pode causar expansão e a degradação mecânica do material cimentício.

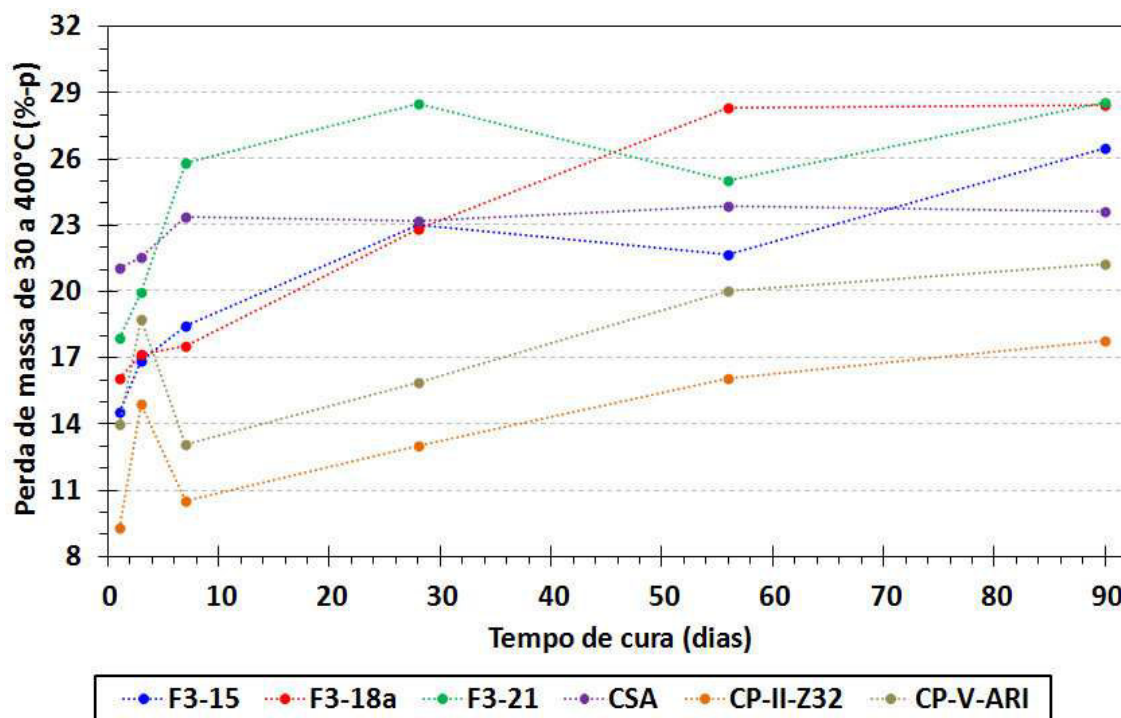


Figura 4.40. Perda de massa de 30 a 400°C das pastas cimentícias dos cimentos analisados em diferentes idades de cura.

4.2.3. Argamassas

As argamassas preparadas com os cimentos analisados tiveram desenvolvimentos de resistência mecânica com tempo de cura, conforme apresentados na Figura 4.41. Os resultados, medidos por resistência à compressão uniaxial, de maneira geral, mostraram ganho de resistência com o tempo de cura, ou seja, com a hidratação do cimento. Comparativamente, os cimentos sulfobelíticos F3-18a e F3-21 apresentaram um comportamento de desenvolvimento de resistência semelhante ao CP-V-ARI, com grandes ganhos até 7 dias e quase uma estabilização após os 28 dias. Todavia, em idades posteriores a 56 dias até 90 dias, estes cimentos sulfobelíticos sofreram perdas significativas de resistência, que foram de -14,8% para o F3-18a e -10,8% para o F3-21. O F3-15 logo nas primeiras idades teve um desempenho mecânico insatisfatório. Por outro lado, o CSA destacou-se de início, exibindo em 1 dia de cura 39,3 MPa de resistência e manteve-se com a melhor resistência mecânica até os 90 dias.

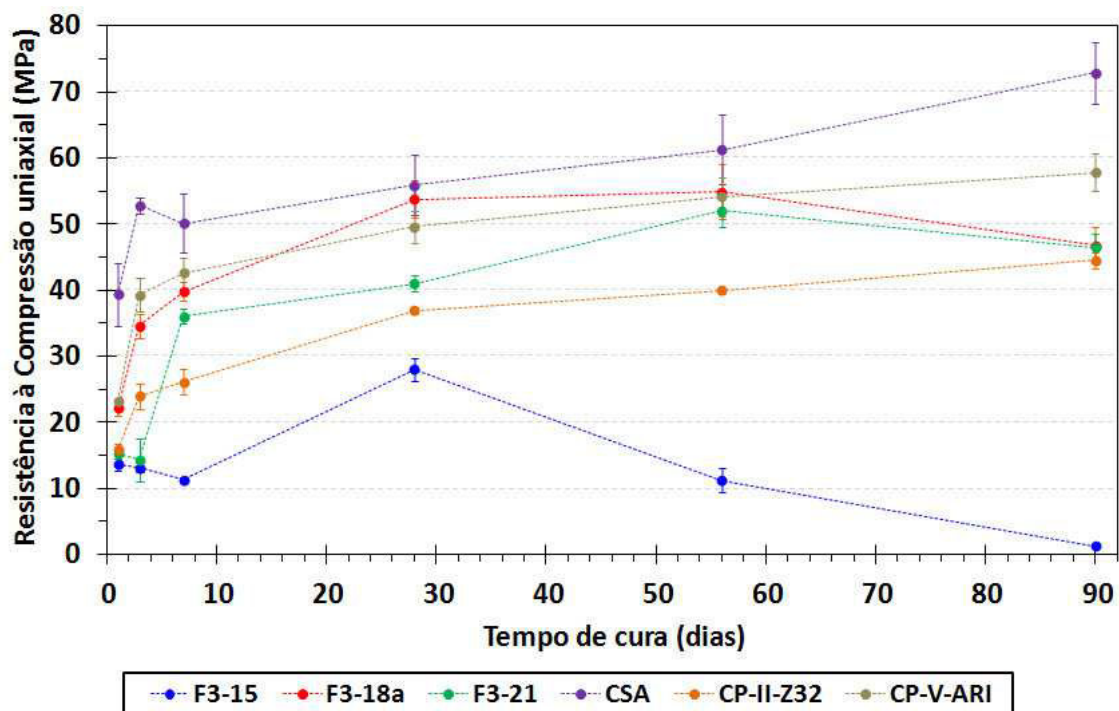


Figura 4.41. Desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos analisados, medido por resistência à compressão uniaxial de argamassas curadas em diferentes idades.

De modo inverso ao ganho de resistência mecânica com o tempo de cura, a evolução da porosidade aparente, apresentada na Figura 4.42, tende a diminuir com o tempo de cura, pois os hidratos formados ocupam os vazios da estrutura, reduzindo a porosidade. De modo geral, todas as argamassas, exceto a F3-15 e CP-II-Z32, exibiam um comportamento semelhante de redução de porosidade. A F3-15, na qual notou-se o aparecimento de trincas superficiais, apresentou um crescimento acentuado de porosidade, pois as trincas se comportam como poros para este método de medida. Já o CP-II-Z32 teve um fechamento da porosidade mais lento do que os outros cimentos, coerente com a menor resistência até os 28 dias, mas este também nesta idade exibiu porosidade inferior a 10%. O CP-V-ARI foi a argamassa que em idades mais avançadas apresentou a menor porosidade, alcançando valores inferiores a 5%.

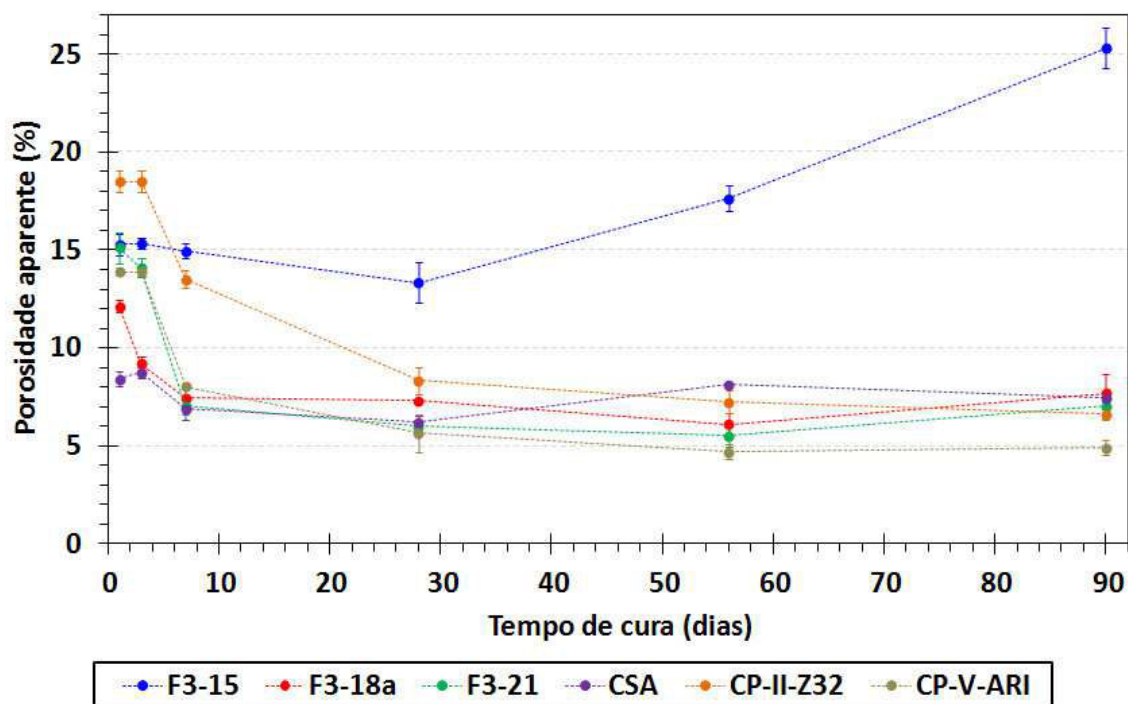
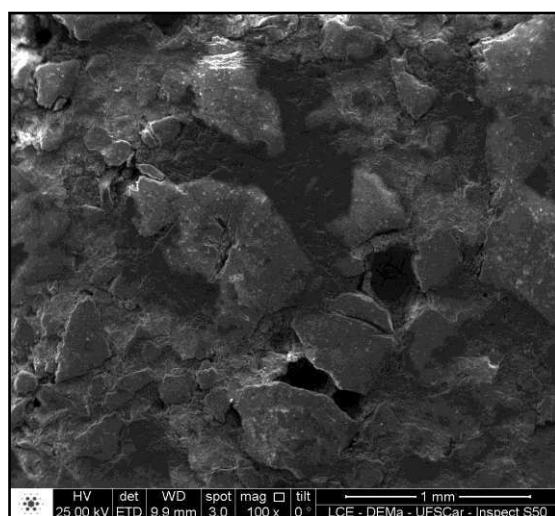
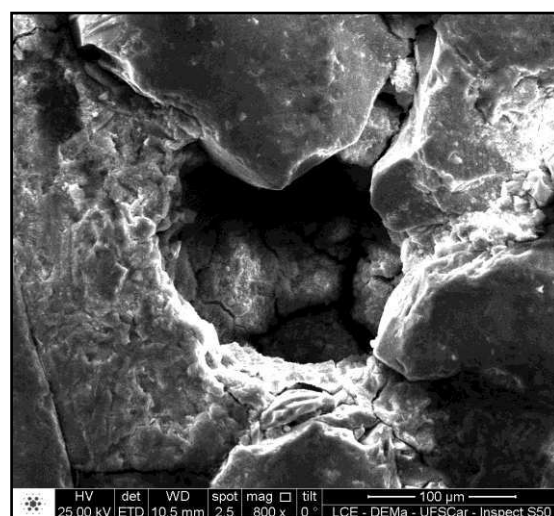


Figura 4.42. Porosidade aparente de argamassas, preparadas com os cimentos analisados, com o tempo de cura.

Visando compreender melhor o arranjo microestrutural dos produtos de hidratação que conferem resistência mecânica a estas argamassas, algumas amostras, curadas em 7 e 90 dias, foram observadas no MEV. A Figura 4.43 (a-f) mostra alguns detalhes microestruturais do CP-V-ARI curado por 7 dias, com a descrição na legenda.



(a)



(b)

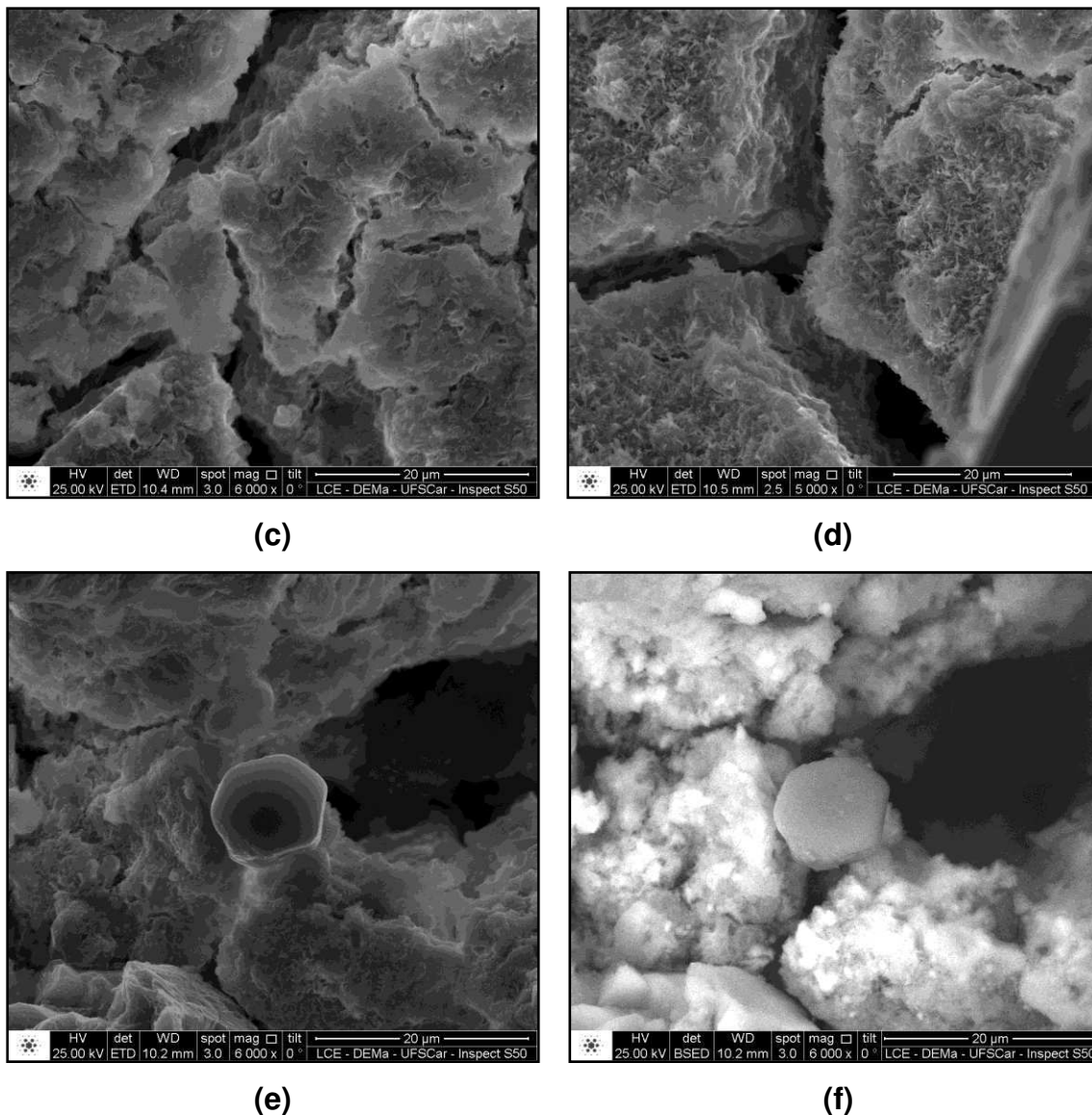
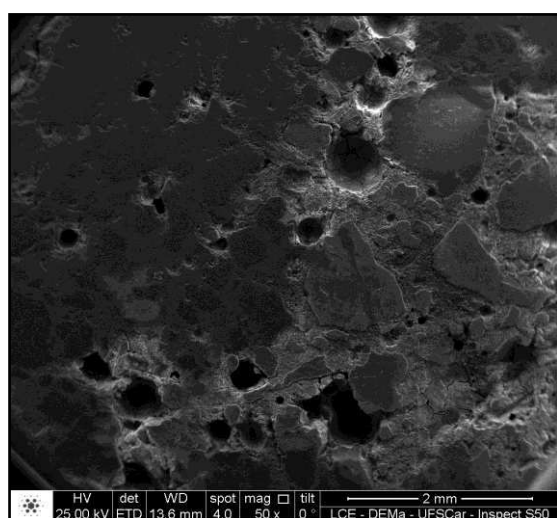


Figura 4.43. Micrografia por MEV de argamassas de CP-V-ARI curado por 7 dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) a distribuição de agregados e poros; (b) trincas em poros; (c) trinca na matriz cimentícia e o gel C-S-H; (d) trinca na matriz cimentícia com etringita e gel C-S-H combinados; (e) cristal hexagonal bem definido de portlandita; (f) mesma região observada anteriormente, mas no modo BSE (*Back-Scattered Electron*) confirma a natureza do cristal de portlandita.

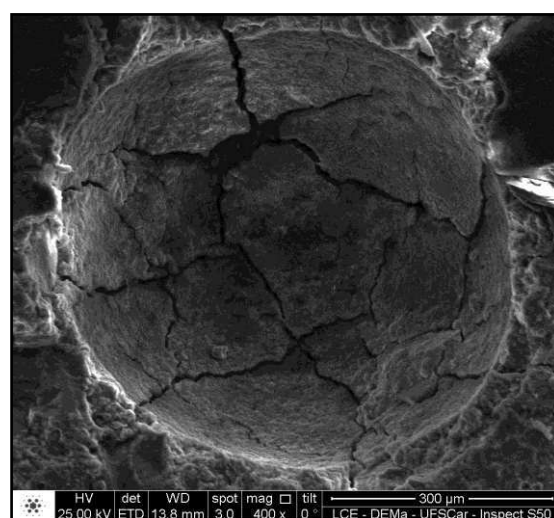
De modo geral, estas imagens (Figura 4.43) mostraram boa coesão dos produtos de hidratação, o que justifica as elevadas resistências mecânicas obtidas (Figura 4.43b). No entanto, vale destacar a facilidade de se encontrar trincas, principalmente nos poros. O modo BSE (usado na Figura 4.43f), que

distingue elementos mais pesados, com tonalidades mais claras e elementos mais leves com tonalidades mais escuras, facilita a identificação do cristal hexagonal de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ das imagens Figura 4.43f e Figura 4.43e. Isto, tanto devido à morfologia hexagonal característica, quanto à tonalidade mais escura que revela a ausência, ou baixa concentração de Fe (elemento mais pesado).

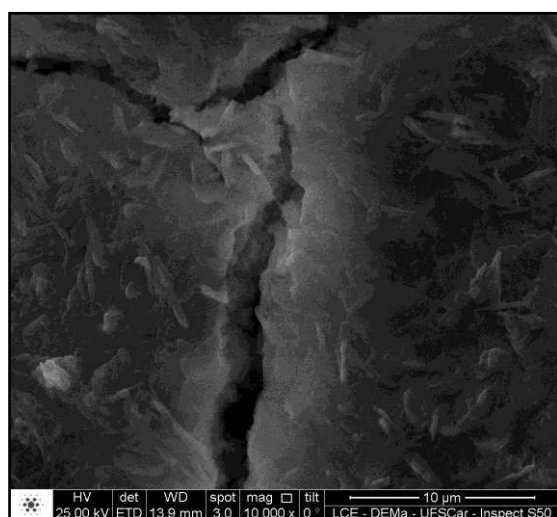
A Figura 4.44 (a-f) mostra alguns detalhes microestruturais do CSA curado por 7 dias, com a descrição na legenda.



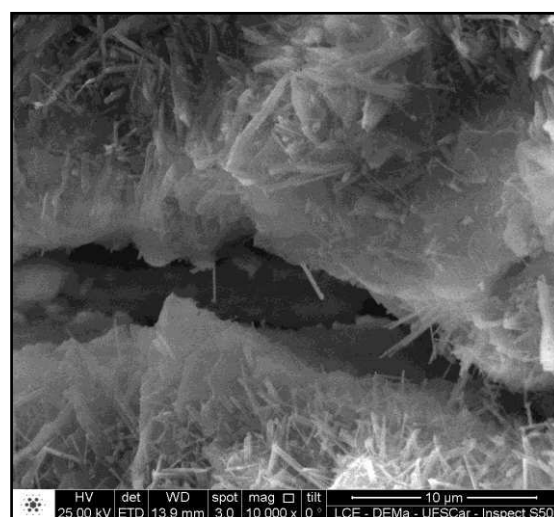
(a)



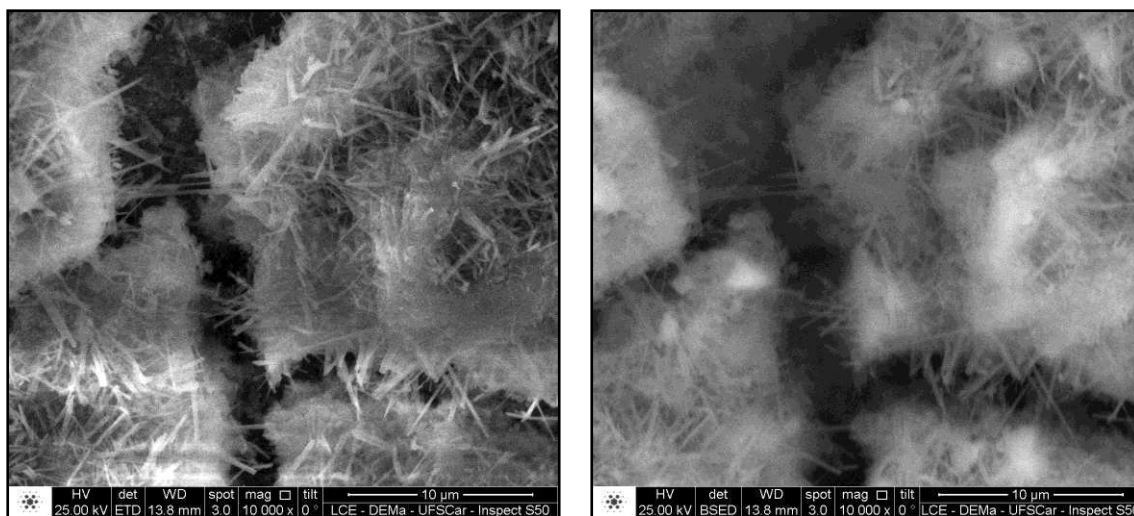
(b)



(c)



(d)



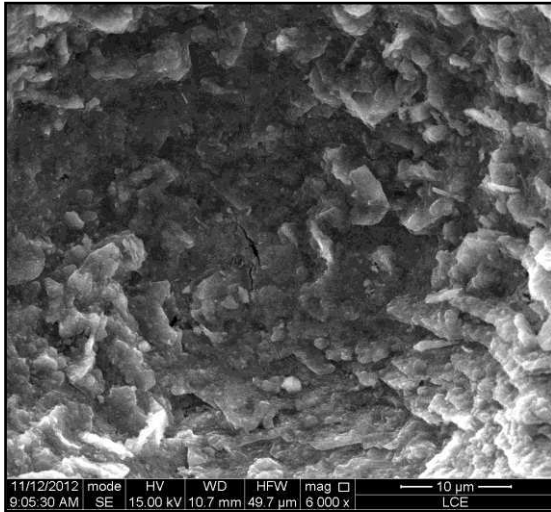
(e)

(f)

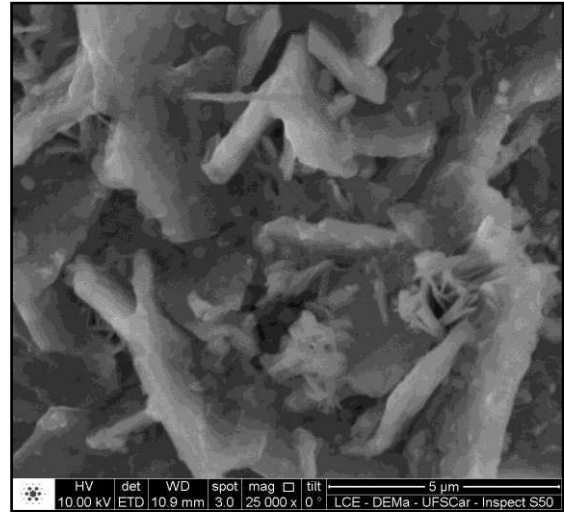
Figura 4.44. Micrografia por MEV de argamassas de CSA curado por 7 dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) a distribuição de agregados e poros; (b) trincas em poros; (c) trincas na matriz cimentícia e cristais de etringita em formação; (d) trinca na matriz com etringita bem formada; (e) trincas na matriz cimentícia com cristais de etringita bem formada de morfologia acicular e orientação aleatória; (f) mesmo local anterior, mas no modo BSE (*Back-Scattered Electron*), indicando, pela tonalidade mais escura, baixo teor ou ausência de Fe^{+3} nas agulhas de etringita.

Pelas imagens na Figura 4.44, nota-se que argamassas com cimento CSA são tão coesas, em 7 dias de cura, quanto o CP-V-ARI, e os poros também apresentam trincas. Entretanto, o produto de hidratação formado é majoritariamente etringita, com cristais em algumas regiões (Figuras 4.44d e Figura 4.44e) muito bem cristalizados e de morfologia acicular e orientação espacial aleatória. A imagem Figura 4.44f vista no modo BSE, que é do mesmo local que a Figura 4.44e, evidencia que há baixa ou inexistente substituição de Fe^{+3} por Al^{+3} na etringita, pois as agulhas desta fase têm uma tonalidade mais escura que outras regiões da matriz, as quais devem ser mais ricas em Fe^{+3} .

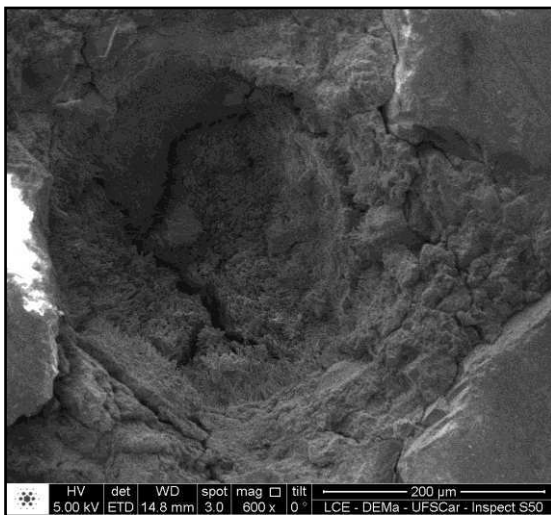
A Figura 4.45 (a-f) mostra alguns detalhes microestruturais do F3-18a curado por 7 dias e 90 dias, com a descrição na legenda.



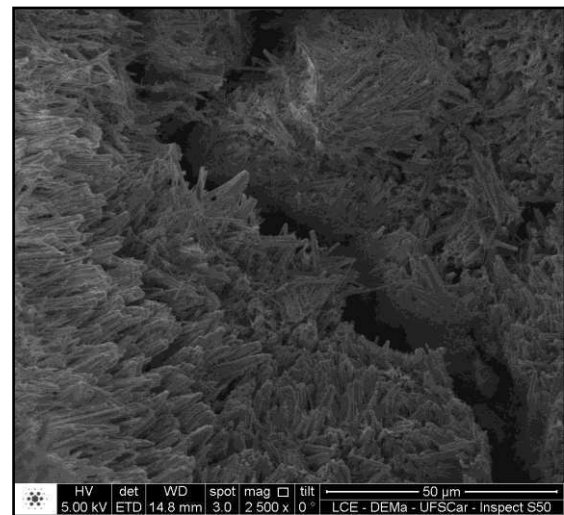
(a)



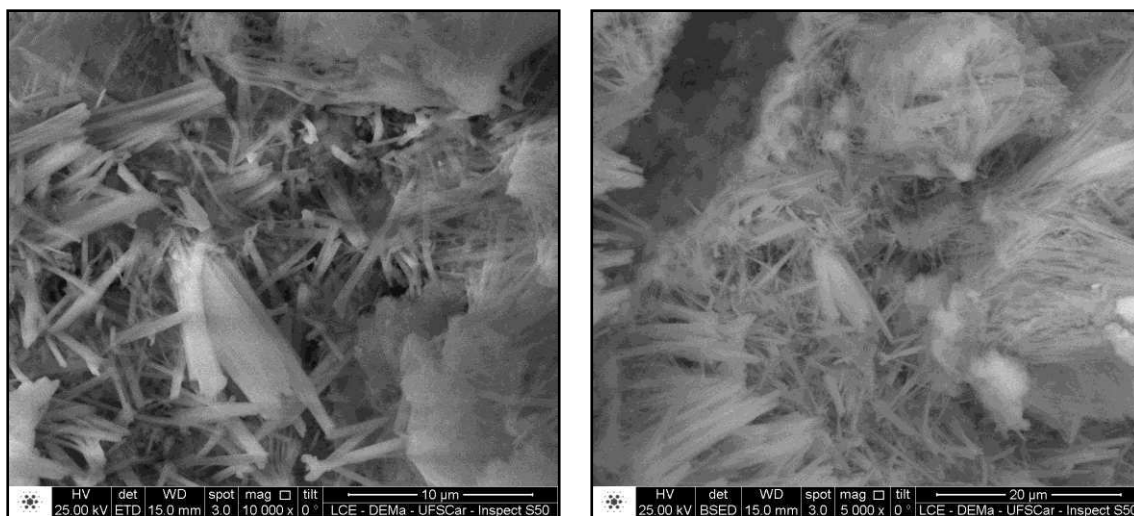
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Figura 4.45. Micrografia por MEV de argamassas de F3-18a curado por 7(a-b) e 90 (c-f) dias. Observadas no modo SE (*Secondary Electron*), as imagens apresentam: (a) interior de um poro com trincas; (b) hidratos formados com morfologia de plaquetas, mas também alguns indícios de formação de etringita acicular; (c) poro com trincas cheio de agulhas de etringita; (d) aumento no mesmo poro da imagem anterior, mostrando a grande formação de agulhas de etringita que se agrupam em feixes em uma direção preferencial radial ao poro; (e) grandes cristais bem formados de etringita acicular, com um pouco mais de aleatoriedade em sua orientação espacial, mas ainda com agrupamento de feixes de orientação preferencial; (f) da mesma região que a imagem anterior, mas vista no modo BSE (*Back-Scattered Electron*), indicando, pela tonalidade mais clara, um teor considerável de Fe^{+3} nas agulhas de etringita.

Pelas imagens na Figura 4.45, percebeu-se pouca formação de etringita acicular bem cristalizada aos 7 dias de cura, assim foi preciso observar as argamassas curadas a 90 dias. A partir desta idade, nas imagens Figura 4.45(c-f), nota-se uma etringita acicular muito bem cristalizada, mas com uma tendência a se agrupar em feixes de cristais paralelos, que indicam uma direção de crescimento dos mesmos. Esta configuração dos cristais de etringita é bem distinta daquelas formada no CSA curado por 7 dias (Figura 4.44e), além do maior tamanho dos cristais da F3-18a (Figura 4.45e), sendo que ambas imagens têm a mesma ampliação de 10.000 vezes. A imagem (Figura 4.45f) no modo BSE mostra a mesma região da imagem anterior, com

ampliação de 5.000 vezes, que se comparada com a imagem correspondente do CSA (Figura 4.44f), nota-se que a etringita do F3-18a tem uma tonalidade mais clara do que a do CSA. A partir desta constatação, infere-se que a etringita do F3-18a possui uma substituição de Al^{+3} por Fe^{+3} maior do que a formada no CSA, principalmente quando consideramos os agrupamentos em feixes paralelos de etringita. Isso ainda sugere, mesmo pelo teor das fases anidras, que a etringita majoritária do CSA seja oriunda da hidratação do C_4A_3S , ao contrário do F3-18a que a majoritária é proveniente da hidratação do C_4AF , conseqüentemente apresentando maior substituição de Fe^{+3} (Equação 2.10), e minoritariamente do C_4A_3S , que poderiam ter originado as agulhas de orientação mais aleatória.

4.2.4. Aprimorando os cimentos sulfobelíticos

Devido às perdas de resistência mecânica em idades avançadas de cura dos cimentos sintetizados F3-18a e F3-21, decidiu-se investigar um possível aprimoramento que pudesse evitar esta degradação. Partindo da observação de trincas na base de corpos de prova de resistência mecânica do F3-18a curados por 90 dias, conforme as imagens da Figura 4.46, uma hipótese foi formulada para esta constatação atrelada a degradação por expansão. A hipótese é de que, possivelmente a gipsita livre que não formou etringita dissolvesse-se em gotículas presentes pela umidade da cura, estas por efeito da gravidade fossem carregadas para a base do corpo de prova. Na base a solução líquida se tornaria supersaturada, favorecendo a precipitação de novos cristais de gipsita numa reação expansiva, que geraria tensões e conseqüentemente trincas.

Uma outra hipótese, que todavia não foi avaliada nesta dissertação seria uma disponibilidade de sódio suficiente no cimento que desencadeasse uma degradação por reação álcali agregado expansiva.



Figura 4.46. Imagens mostrando as trincas na base de corpos de resistência mecânica do F3-18a curados por 90 dias.

Os detalhes superficiais comparativos do topo e base dos corpos de prova vistos de um estéreo microscópio são apresentados na Figura 4.47. Esta figura mostra o que seria uma fase esbranquiçada depositada na superfície da base. Assim por meio de desgastes superficiais, recolheram-se amostras de ambas as extremidades dos corpos de prova (base e topo) para análise por DRX. Os difratogramas da base e topo do corpo de prova, apresentados na Figura 4.48, mostram como o principal pico da gipsita se tornou relativamente mais intenso na base, confirmando a hipótese da transferência de gipsita para a base do corpo de prova. Como o DRX foi feito em uma argamassa com 3 vezes mais areia do que cimento, em massa, e o pico principal do quartzo em 2θ de 26,63 é muito intenso, este precisou ser cortado para que os outros ficassem em evidência e pudessem ser comparados.

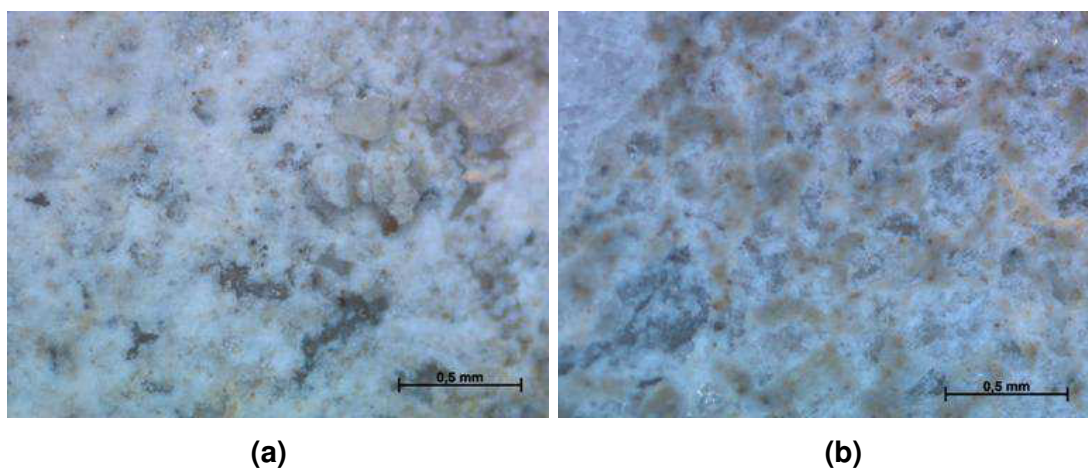


Figura 4.47. Imagens de estéreo microscópio da argamassa F3-18a curada por 90 dias. (a) a base e (b) o topo do corpo de prova.

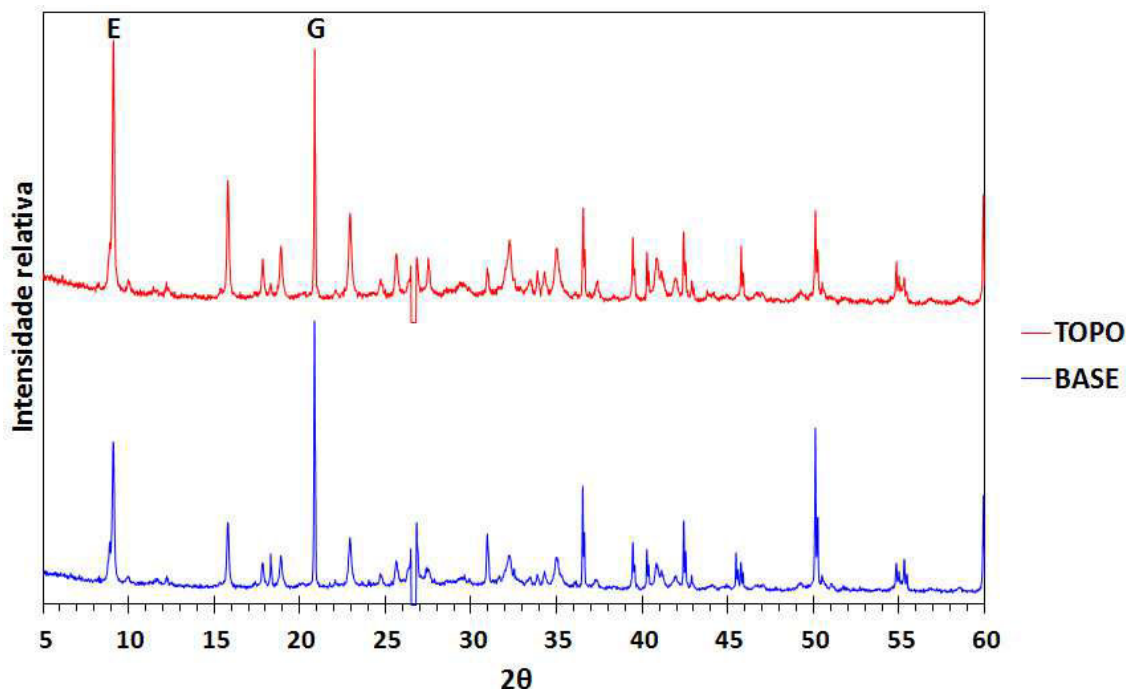


Figura 4.48. DRX do material raspado da base e do topo de corpo de prova F3-18a curado por 90 dias. Indicação dos picos principais da Etringita (**E**) e da Gipsita (**G**).

Portanto, decidiu-se remediar este tipo de degradação do F3-18a, testando 90%, 80% e 70% do gesso anteriormente adicionado ao clínquer, obtendo as adições absolutas de 20,65%-p, 18,36%-p e 16,06%-p ao clínquer, assim estes cimentos são designados de F3-18a-90; F3-18a-80; e F3-18a-70, respectivamente. A avaliação da melhoria de desempenho destes cimentos em idades avançadas, assim como a manutenção de um bom desempenho em idades curtas foi realizada monitorando-se a resistência mecânica e porosidade aparente, nas idades de 28, 56, 90 e 120 dias de cura.

Os resultados de resistência mecânica são apresentados na Figura 4.49, no qual são comparados os resultados do F3-18a, com as suas reduções de gesso F3-18a-90; F3-18a-80; e F3-18a-70; e o cimento CSA comercial. Nota-se que as diminuições de gesso causaram uma redução significativa na resistência mecânica até os 56 dias, já aos 90 dias os valores foram mais próximos, pois o F3-18a apresentou grande perda de resistência, enquanto a F3-18a-80 e F3-18a-70 ainda estavam ganhando resistência. Entre os

cimentos com menos gesso a distinção de resistência mecânica foi sutil até os 56 dias, depois o F3-18a-70 destacou-se com maior resistência aos 90 e 120 dias. Entretanto, a perda de resistência mecânica em maiores idades esteve presente em todas as formulações, inclusive no cimento comercial de referência CSA. Isto pode ser um indício de que a cura saturada de umidade por idades longas cause outro efeito deletério em cimento que tem a etringita como principal produto de hidratação.

Quanto a idade em que a degradação ocorre, notaram-se alterações com o teor de gesso adicionado ao clínquer. Os F3-18a e F3-18a-90, com mais gesso, tiveram a perda de resistência percebida antes, já aos 90 dias, enquanto que os F3-18a-80 e F3-18a-70, com menor adição de gesso, ainda apresentaram aumento de resistência até os 90 dias, porém isso não evitou a perda aos 120 dias. O CSA apresentou a perda mais acentuada aos 120 dias diminuindo sua elevada resistência de 72 MPa para valores próximos aos do F3-18a-70 de 48MPa, ou seja, uma queda de 34% da resistência.

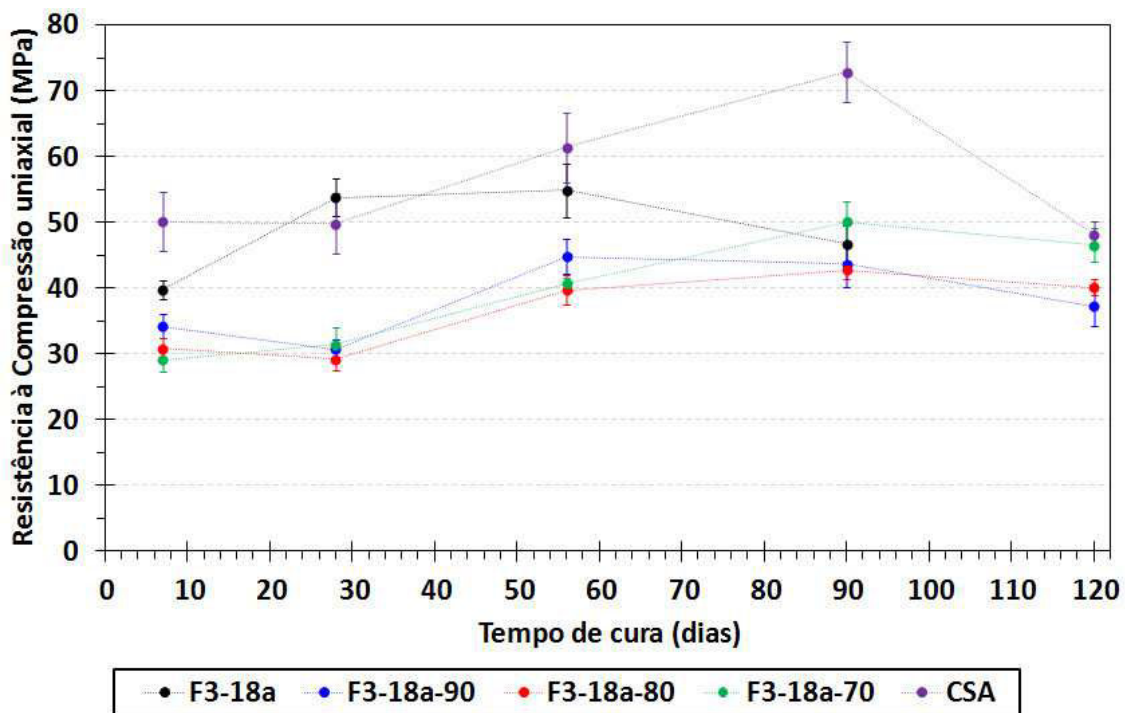


Figura 4.49. Desenvolvimento de resistência mecânica dos cimentos F3-18a e CSA, medido por resistência à compressão uniaxial de argamassas curadas em diferentes idades.

Por outro lado, os resultados de porosidade aparente, na Figura 4.50, não se mostraram úteis para compreender a degradação em idades avançadas. Primeiramente, por que houve pouca distinção entre as porosidades após os 28 dias, mantendo-se na faixa de 4 a 8%. Além de que, mesmo com acentuadas quedas de resistência mecânica não percebeu-se nenhum grande aumento de porosidade, pelo contrário, a porosidade permaneceu constante ou diminuindo. Esta constatação sugere que estas degradações estejam mais associadas a transformações químicas de rearranjo dos produtos de hidratação do que danos físicos como microtrincas.

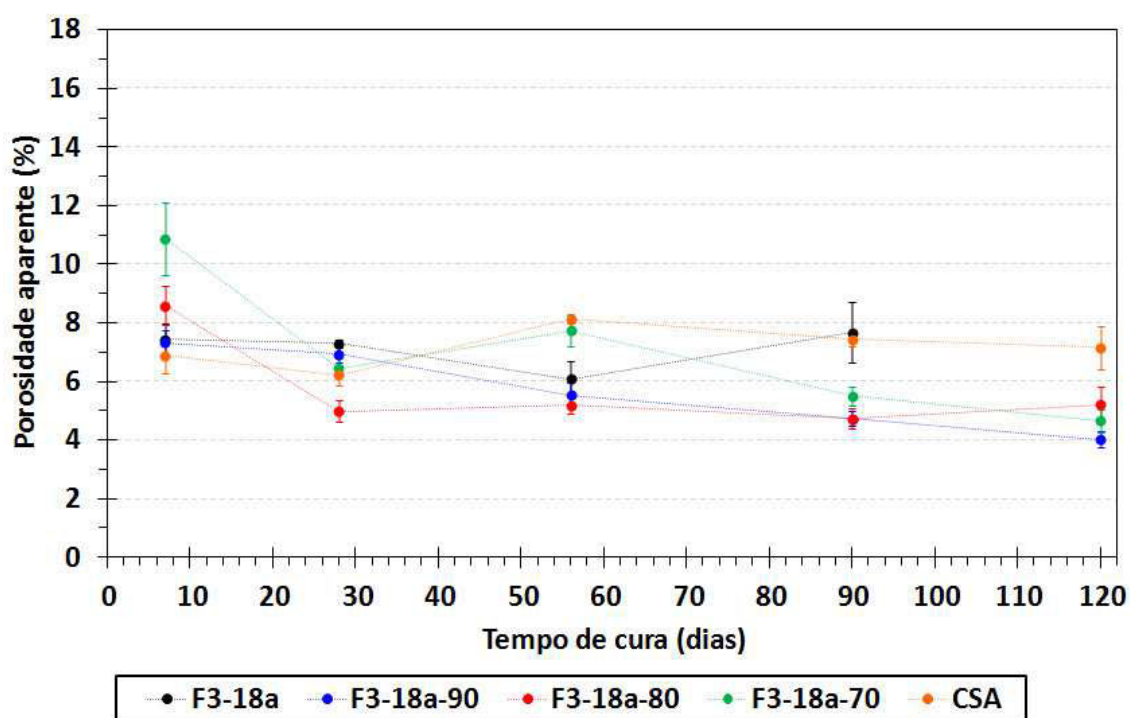


Figura 4.50. Redução da porosidade aparente de argamassas, preparadas com os cimentos F3-18a e CSA, com o tempo de cura.

De uma maneira geral, o problema de degradação mecânica das argamassas sulfobelíticas não foi plenamente sanado, porém pelos resultados de redução de gesso até 30%-p (F3-18a-70), tem-se indícios de que esta solução não pode ser descartada. Reduções maiores poderiam remediar este problema, mas em detrimento de menores resistências mecânicas iniciais.

4.2.5. Considerações sobre a caracterização dos cimentos

Os clínqueres e os cimentos produzidos mantiveram uma composição semelhante à que havia sido obtida durante o desenvolvimento dos cimentos, com exceção do gesso adicionado mais impuro com dolomita. A distribuição de tamanho de partículas (DTP) permitiu justificar a maior resistência do CP-V-ARI, com relação ao CP-II-Z32, por ser mais fino e não pelo teor de alita. O menor tamanho de partículas dos CSA frente aos sulfobelíticos sintetizados foi mais um fator que levou o CSA ao desenvolvimento de maiores resistências mais rapidamente.

Quanto à análise dos produtos de hidratação das pastas cimentícias, o uso combinado das técnicas de DRX e TG/ATD mostrou-se complementar, pois o DRX detectou hidratos cristalinos mesmo em menores teores, que por TG/ATD ou não eram perceptíveis ou sofriam sobreposição de outros picos. Por outro lado, o DRX não foi capaz de identificar fases amorfas, como o gel C-S-H dos cimentos Portland ou mesmo o hidróxido de alumínio gerado na hidratação do CSA, mas a técnica de TG/ATD identificou estas fases, apesar da quantificação exata destas não ter sido possível. Portanto, ambas as técnicas delinearam os hidratos que conferem coesão e resistência mecânica aos cimentos hidratados, sendo o gel C-S-H, e em menos proporções a etringita e o monossulfato para os cimentos Portland; e a etringita para o CSA e os sulfobelíticos sintetizados. Vale destacar a relevância da quantificação da perda de massa de 30-400°C, para mostrar o efeito da instabilidade da etringita nos cimentos sulfobelíticos, diferentemente do CSA, na qual a etringita formada se mantém estável durante toda a cura de 90 dias. Esta instabilidade da etringita, muito provavelmente, pode ter sido a causa da perda da resistência mecânica das argamassas de cimentos sulfobelítico em idades avançadas.

O desempenho mecânico das argamassas feitas com os cimentos sulfobelíticos, ao longo do tempo, demonstrou o potencial que existe nestas fórmulas, porém é de imediata urgência a investigação e prevenção da degradação em idades avançadas. Apesar de não ter alcançado as resistências elevadas do CSA, os cimentos sulfobelíticos atingiram valores

interessantes com relação aos cimentos Portland. Estas resistências satisfatórias e baixas porosidades dos cimentos sulfobelíticos, não são decorrentes da finura destes cimentos, pois chegam a ser mais grossos que os Portland, mas sim devido à grande quantidade de hidratos formados, até maior do que no CSA. Contudo, esta quantidade de hidratos instáveis, que como observado no MEV parece ser mais oriunda da hidratação do C_4AF do que o C_4A_3S , parece ser a responsável pela degradação, que só pode ser retardada com a redução da adição de gesso, porém não plenamente evitada.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos, após testar maneiras de formular e processar um cimento sulfobelítico, foi possível obtê-lo utilizando o RB como matéria-prima. O desenvolvimento destas condições de síntese envolveram, na ordem, os seguintes testes de: formular pela estequiometria; formular com excesso de sulfato, reduzir as temperaturas de queima, trabalhar com a relação A/F, determinar teores de adição de gesso ao clínquer. Com isso, formulações de clínquer empregando 13,1%-p (F3-21); 14,6%-p (F3-18a); e 18,6%-p (F3-15) de RB como matéria-prima foram sintetizadas, o que corresponde 9,9%-p (F3-21); 11,2%-p (F3-18a); e 13,6%-p (F3-15) de RB no cimento.

Entretanto, das formulações de cimento sulfobelítico desenvolvidas, somente as com menores teores de RB, F3-21 e F3-18a, obtiveram resistências mecânicas satisfatórias até os 56 dias de cura, sendo ambas superiores a um CP-II-Z32, e o F3-18a semelhantes a um CP-V-ARI. Em idades superiores a 56 dias de cura, todavia, ambos os cimentos sintetizados apresentaram perdas de resistência mecânica por algum tipo de deterioração, possivelmente associado à instabilidade da etringita formada. Esta deterioração, no entanto, durante o período desta dissertação, não pode ser plenamente remediada.

Complementarmente, análises de DRX, TG/ATD, e imagens de MEV, dos cimentos sulfobelíticos sintetizados e de um cimento CSA comercial permitiram adquirir um melhor entendimento do que proporcionou o desenvolvimento de resistência mecânica e a perda da mesma em idades avançadas. A proporção das fases anidras dos cimentos sulfobelíticos não pôde ser muito mais aproximada do CSA do que foi. Isto, devido a próprias limitações das matérias-primas, como a argila São Simão ($S/A \approx 2$), que foi empregada para aumentar A/F mais inevitavelmente aumentava também $S/(A+F)$.

Com relação às adições de gesso, apesar de ter sido utilizada uma equação empírica da literatura, talvez essa ainda possa ser reduzida para evitar degradações mecânicas em idades avançadas, ou mesmo estudar adições de gessos de gipsita e não de bassanita.

Quanto aos produtos de hidratação formados, constatou-se que a etringita dos cimentos sintetizados era instável, oscilando entre formação e dissolução durante longos períodos de cura, diferentemente daquela formada no CSA, que se manteve estável até os 90 dias de cura.

Portanto, apesar da essencial correção dos processos de deterioração dos cimentos sulfobelíticos sintetizados, os resultados desta dissertação indicam futuro potencialmente promissor para estes cimentos sintetizados com RB. Isto, porque além de ambientalmente muito menos impactantes do ponto de vista energético e de emissão de CO₂, estes cimentos ainda consumiriam um resíduo de grande volume da indústria do alumínio, o que também propiciaria vantagens econômicas para a produção dos mesmos, tornando-se uma alternativa sustentável.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros seguem abaixo algumas sugestões:

- Seria de primordial importância identificar e remediar a degradação que ocorre com os cimentos sulfobelíticos hidratados após idades avançadas, maiores que 56 dias.
- Seria interessante sintetizar cimentos sulfobelíticos, majoritariamente com anidrita como fonte de sulfato, composição mais semelhante a constatada no cimento CSA.
- Ampliar a gama de caracterização destes cimentos, incluindo: tempo de pega; medida de área superficial BET ou Blaine; calorimetria da hidratação do cimento; porosimetria por intrusão de mercúrio para saber a distribuição de tamanho de poros, técnicas de microscopia eletrônica para saber a composição elementar dos hidratos formados; dentre outras técnicas a serem propostas de acordo com a contribuição para o entendimento. Além de técnicas para avaliar a durabilidade dos produtos cimentícios produzidos com este cimento como: carbonatação, ataques de sulfato e ácidos, reação álcali agregado e composição do lixiviado.
- Em paralelo às demais sugestões descritas, seria essencial fazer uma análise detalhada do potencial: econômico, ambiental (principalmente devido ao sódio) e de mercado, destes cimentos sulfobelíticos que utilizam RB como matéria-prima. Um trabalho com esta abordagem alavancaria a busca de soluções mais sustentáveis do que o cimento Portland.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S. A. (ALUNORTE). **Histórico**. Disponível em: <<http://www.alunorte.net/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?UserActiveTemplate=alunorte&sid=12>> Acesso em: 06 abr. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Básico sobre o cimento**. Disponível em: < <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/basico/basico-sobre-cimento>>. Acesso em: 08 jul. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7 ed. São Paulo, 2002. 28p. ISBN 85-87024-23-X.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). **O alumínio: alumínio primário**. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp> Acesso em: 14 abr. 2011.
- ASTM C133 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, 1994.
- BALANÇO MINERAL BRASILEIRO 2001. **Gipsita**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/gipsita.pdf>> Acesso em: 21 jun. 2011.
- BERNARDO, G.; TELESCA, A.; VALENTI, G. L. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. **Cement and Concrete Research** 36, p.1042-1047, 2006.
- BRITISH BROADCASTING CORPORATION. **Hungarian chemical sludge spill reaches Danube**. Disponível em: <<http://www.bbc.co.uk/news/world-europe-11491412>> Acesso em 07 abr. 2011.
- BRUNORI C. et al. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, **Journal of Hazardous Materials**, p.55-63, dez.2004.
- CHEN, Q. Y. et al. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review. **Waste Management**, v.29, p. 390-403, 2009.
- CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium Sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **Journal of Materials Science** 46, p. 2568–2577, 2011.
- CUBEROS, A. J. M. et. al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constrain. **Cement and Concrete Research** 39, p.833-842, 2009.

- CUBEROS, A. J. M. et. al. Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: clinkering and hydration. **Cement and Concrete Research** 44, p.6855-6862, 2010.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Economia Mineral do Brasil - 2009: Calcário – Gipsita - Cimento**. 2009a. 19p.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Economia Mineral do Brasil - 2009: Alumínio**. 2009b. 19p.
- DUVALLET et al. Low-energy, low CO₂-emitting Cements Produced from coal combustion by-products and red mud, **World of Coal Ash (WOCA) Conference**, mai. 2009.
- ENVIRONMENTAL PROTECY AGENCY (EPA). **TENORM Sources**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/radiation/tenorm/sources.html#summary-table>> Acesso em 03 mai. 2011a.
- ENVIRONMENTAL PROTECY AGENCY (EPA). **Electronic code of federal regulations**. Disponível em: <<http://ecfr.gpoaccess.gov>> Acesso em 14 abr. 2011b.
- FORTES, Gustavo M. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS SULFOBELÍTICOS SINTETIZADOS A PARTIR DO RESÍDUO DE BAUXITA** . 21 junho 2010. 86p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2010.
- GLASSER, F. P.; ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. **Cement and Concrete Research** 31, p.1881-1886, 2001.
- HUDSON, L. K. **Alumina Production**. EUA: Alcoa Research Laboratories, 1987. 288p.
- IDRISSI, M. et al., Characterization of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase. **Cement and Concrete Research** 40, p.1314-1319, 2010.
- JAMAICA OBSERVER. **Green light for US\$340 million cement plant**. Disponível em: <http://www.jamaicaobserver.com/business/Green-light-for-US-340-million-cement-plant_10433936 > Acesso em: 06 jan. 2012.
- JEFF GIRARD'S COUNTERTOP SOLUTIONS. **The Pros and Cons of Using CSA Cements**. Disponível em: <http://www.concretenetwork.com/blogs/jeff_girard/2008/12/pros-and-cons-of-using-csa-cements.html> Acesso em: 20 dez. 2010.

- JOHN, V. M. ÂNGULO, C. S. Seleção de usos potenciais para os resíduos. In: Coletânea Habitare. **Utilização de resíduos na construção habitacional**. Porto Alegre: Habitare, 2003. v.4. 64 p.
- KALOGRIDIS, D. et al. A quantitative study of the influence of non-expansive sulfoaluminate cement on the corrosion of steel reinforcement. **Cement and Concrete Research** 30, p.1731-1740, 2000.
- KAMICI, L. et al. Synthesis of belite cement of high hydraulic reactivity. **Cement and Concrete Research** 39, p.559-565, 2009.
- KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto Ensino, Pesquisa e Realizações Vol I**. Santa Maria, RS: Ibracon, 2005. p.295-322.
- LAVOISIER, ANTOINE LAURENT (1743-1794). Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/lavoisie.htm>> Acesso em: 25 ago. 2012.
- MADE-IN-CHINA.COM **CSA Cement (Calcium Sulfoaluminate Cement) with Rapid-Setting high & CSA Power** Disponível em: <<http://www.made-in-china.com/showroom/jianwuzh/product-detailSExmiZRrFntl/China-CSA-Cement-Calcium-Sulfoaluminate-Cement-with-Rapid-Setting-high-strength-CSA-Powder.html>> Acesso em: 10 jun. 2011.
- MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. 2001. 163 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001.
- MISRA, V. N. RATH, P. C. PARAMGURU, R. K. Trends in red mud utilization. **Mineral Processing & Extractive Metal**, v. 26, p. 01-08, 2005.
- MONTEIRO, P. J. .M.; MEHTA, P. K. **Concreto: estruturas, propriedades e materiais**. Tradução de Antonio C. Filho et al. São Paulo: Editora Pini, 1994. 573 p.
- MONTINI, M. **Aplicações de resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland**. 2009. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- MONTINI M. et al. Aplicações do resíduo de bauxita e da cinza pesada da Indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá-SP, 2009.
- MORSLI, K. et al. Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers. **Cement and Concrete Research** 37, p.639-646, 2007.

- ODLER, I. **Special Inorganic Cements**. Oxon, Inglaterra. Taylor & Francis Group, 2000. 395p. (Modern Concrete Technology, 8).
- OREWORLD TRADE (TANGSHAN) CO., LTD. **OREWORLD^{MT} CSA cement**. Disponível em: <<http://www.csacement.com/>> Acesso em: 10 jun. 2011.
- PERA, J.; AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research** 34, p.671-676, 2004.
- POLAR BEAR **CSA Cement (62.5,72.5,82.5,92.5)** Disponível em: <<http://www.csa-cement.com/products/csa-cement/csa-cement-625725825925.html>> Acesso em: 10 jun. 2011.
- QUILLIN, K. Performance of belite-sulfoaluminate cements. **Cement and Concrete Research** 31, p.1341-1349, 2001.
- RED MUD PROJECT. **Red Mud Applications**. Disponível em: <<http://www.redmud.org/Applications.html>> Acesso em: 08 abr. 2011a.
- RED MUD PROJECT. **Red Mud Characteristics**. Disponível em: <<http://www.redmud.org/Characteristics.html>> Acesso em: 04 abr. 2011b.
- RED MUD PROJECT. **Red Mud Industrial Uses**. Disponível em: <http://www.redmud.org/Industrial_Uses.html> Acesso em: 08 abr. 2011c.
- RED MUD PROJECT. **Ajka alumina plant accident**. Disponível em: <<http://www.redmud.org/Ajka.html>> Acesso em: 07 abr. 2011d.
- RIBEIRO, D. V; MORELLI, M. R. Estudo de viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland. In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 2008, Porto de Galinhas-PE, **Anais**, 13 p.
- Serviço Geológico do Brasil. **Os minerais argilosos**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1255&sid=129>> Acesso em: 06 dez. 2011.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **A Indústria do Cimento no Cenário das Mudanças Climáticas**. Rio de Janeiro, 2009. 12 p.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual 2011**. Rio de Janeiro, 2011. 59 p.
- SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v. 16, n. 8, p. 665-670, 1996.

- SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of iron rich cements using red mud. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 7, p. 1037-1046, 1997.
- TAYLOR, H. F. W. **The chemistry of cement**. Vol 1. London: Thomas Telford, 1964. 460p.
- TENÓRIO, J. A. S. et al. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland – Parte II: alita com adições de Fe e Al. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 56, n. 2, p. 113-117, abr./jun.2003.
- TORAYA, J. C. **Un siglo de Cemento en Latinoamérica**. Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto – IMCYC, México, 1999.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **2011 Minerals Yearbook: Bauxite and Alumina**. 2011a. 14p.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Gypsum**. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gypsum/mcs-2011-gypsu.pdf>> Acesso em: 21 jun. 2011b.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **2011 Minerals Yearbook: Clay and Shale**. 2011c. 14p.
- VANGELATOS, I.; ANGELOPOULOS, G. N.; BOUFOUNOS, D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. **Journal of Hazardous Materials**, p.473-478, fev.2009.
- WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminato cements – Experimental findings and thermodynamic modeling. **Cement and Concrete Research** 40, p.1239-1247, 2010.
- YAMASAKI, Sílvia M. T. **Aplicações de Cimentos Especiais na Construção Civil e Requisitos para sua Durabilidade**. 28 junho 2012. 94p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2012.

APÊNDICE A

Funcionamento da planilha de formulação “Formular.xls”

A planilha “Formular.xls” foi desenvolvida para preparar as formulações dos clínqueres sulfobelíticos estudados. Apesar das diversas versões e de atualização durante o desenvolvimento das formulações, a planilha manteve a mesma disposição de ferramentas para o seu funcionamento. Essa planilha possui as seguintes 3 abas essenciais: **Info. Inicial - Fases**, **Matérias-primas** e **FX** (formulação propriamente dita, na qual o X representa qualquer designação de formulação, por exemplo, X = 3-15 ou 3-18a, ou mesmo 3-21). Cópias do modelo de funcionamento da FX podem ser abas adicionais para elaborar outras formulações.

A aba **Info. Inicial – Fases**, como apresentada na Figura A.1, insere-se os pesos atômicos dos elementos químicos para o cálculo dos pesos molares, tanto dos óxidos, quanto das fases cimentícias. Nesta aba, foi decidido o valor da substituição molar de Al por Fe na fase $C_4A_{(3-x)}F_xS$, para o qual foi escolhida a substituição mais apropriada para formular de 30% molar, ou seja, em $C_4A_{(3-x)}F_xS$ com $x = 0,9$, resultado na fase $C_4A_{2,1}F_{0,9}S$ (IDRISSI et al., 2010).

Elemento	Peso Atômico		Legenda														
Ca	40.080	g/mol															
Al	26.980	g/mol															
Si	28.090	g/mol															
O	15.999	g/mol															
Fe	55.850	g/mol															
F	19.000	g/mol															
Na	22.990	g/mol															
S	32.060	g/mol															
H	1.008	g/mol															
C	12.011	g/mol															
			Substituição molar de Al por Fe (%) =		30.00												
			x =		0.90												
Componente	Peso molar		Substituição molar de Al por Fe (%)		x												
CaO	56.079	g/mol	42% (máxima)		1.26												
Al ₂ O ₃	101.958	g/mol	30% (mais apropriado)		0.90												
SiO ₂	60.089	g/mol	5% (menor)		0.15												
Fe ₂ O ₃	159.698	g/mol						Characterization (IDRISSI et al., 2010): um bom estudo									
SO ₃	80.059	g/mol						Special Inorganic Cements (SHARP et al., 1999 apud ODLER, 2000): não é o valor máximo									
Fe ₃ O ₄	231.548	g/mol															
FeO	71.849	g/mol															
CaSO ₄	136.138	g/mol															
H ₂ O	18.015	g/mol															
CaCO ₃	100.089	g/mol															
CO ₂	44.010	g/mol															

Figura A. 1. Imagem da aba **Info. Inicial – Fases** que mostra nas colunas B a D, linhas 3 a 14, os elementos relevantes a formulação com seus correspondentes pesos atômicos. Nestas mesmas colunas, nas linhas 16 a 28,

o cálculo do peso molar dos componentes (óxidos, sulfatos de carbonatos). Nas colunas G e H, linhas 6 a 12, estão as fases desejadas em clínqueres sulfobelíticos, com seus correspondentes pesos molares, e ao lado nas colunas K a P, linhas 7 a 12, está a composição destas fases em termos de óxidos. Nas colunas F a P, linhas 14 a 21, está uma análise do teor de Fe que pode substituir o Al na fase C_4A_3S .

A aba **Matérias-primas**, ilustrada na Figura A.2, mostra onde as matérias-primas são inseridas, com sua composição em base de óxidos e perda ao fogo. Com base nesta perda ao fogo e composição, é calculada a composição das matérias-primas normalizada após queima, como sendo o teor exato de óxidos que cada matéria-prima pode fornecer.

A	B	C	D	E	F	G
2	Composição das Matérias-primas (%-p) - Antes da queima					
3	Procedência	Mina Santa Helena	Alcoa	Minasolo	Fortaleza	Juntalider
4	Matéria-Prima	Calcário	RB	Argila São Simão	Gesso	Gesso
5	Componentes					
6	CaO	55.59	2.75	0.20	34.30	32.70
7	Al ₂ O ₃		24.54	28.00	0.30	0.08
8	SiO ₂	0.23	21.15	54.00	3.10	4.70
9	Fe ₂ O ₃		25.00	1.60	0.10	0.25
10	SO ₃				46.40	31.50
11	TiO ₂		4.83			0.01
12	Na ₂ O		8.18		0.30	0.01
13	K ₂ O		2.17			0.02
14	MgO	0.35	0.10		5.40	8.00
15	Outros			2.82	0.60	0.60
16	Total	56.17	88.72	86.62	90.50	77.87
17	Perda ao fogo	43.83	11.28	13.38	9.50	22.13
18	Fator de correção	1.78	1.13	1.15	1.10	1.28
19	Composição das Matérias-primas (%-p) - Normalizado após queima					
20	Componentes					
21	CaO	98.97	3.10	0.23	37.90	41.99
22	Al ₂ O ₃		27.66	32.33	0.33	0.10
23	SiO ₂	0.41	23.84	62.34	3.43	6.04
24	Fe ₂ O ₃		28.18	1.85	0.11	0.32
25	SO ₃				51.27	40.45
26	TiO ₂		5.45			0.01
27	Na ₂ O		9.22		0.33	0.01
28	K ₂ O		2.44			0.03
29	MgO	0.62	0.11		5.97	10.27
30	Outros			3.26	0.66	0.77
31	Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Figura A. 2. Imagem da aba **Matérias-primas**, mostrando nas linhas 2 a 18, a procedência das matérias-primas, sua composição em base de óxidos, a

somatória das mesmas no Total (linha 16), a perda ao fogo, e o fator de correção (valor que multiplica cada teor de óxido para normalizar a composição, desconsiderando a perda ao fogo). Já nas linhas 19 a 31 é apresentada a composição normalizada após queima, ou seja, corrigida para o exato teor de cada óxido que as matérias-primas fornecem para a síntese do clínquer.

Por fim, a aba **FX** (F3-18a exemplificando), apresentada na Figura A.3, mostra o procedimento de formulação em duas etapas consecutivas. A primeira etapa, Formulador 1, ajusta a composição de óxidos para a formação das fases conforme alvo de fases calculado pelas equações modificadas de Bogue (CHEN; JUENGER, 2011), na tabela indicada pela seta azul. Já a segunda etapa, Formulador 2, ajusta as matérias-primas, utilizando a composição normalizada após queima, da aba **Matérias-primas**, para que se tenha a composição de óxidos o mais próximo do alvo (cópia do resultado do Formulador 1) na tabela indicada pela seta laranja. Por fim, a quantidade de matérias-primas é copiada para a tabela de pesagem, já sendo corrigida para reconsiderar a perda ao fogo das matérias-primas. Outro recurso da tabela de pesagem é inserir a massa de mistura das matérias-primas “farinha” para calcular quanto de matéria-prima deve ser dosado, e abaixo, o quanto de clínquer, após queima, seria obtido em massa.

Descrição: teor de gesso 18%-p e relação A/F = 1,8. Visando a formação de fases, pelas equações de Chen e Juenger (2011) de: 18,79%C4AF; 14,33%C4A3S; 47,99%C2S; 18,0%C3S; e 0,89%CaO

Formulador 1			Formulador 2			Resultados					
Oxidos	Peso (g)	%-p	MP	Peso (g)	%-p	Oxidos	Formulado completo	Comparação (%(%-p))	Alvo (%-p)	Teste	Diferença (%) Comparação -Alvo
CaO	54.05	54.05	Calcário	1110.00	38.16	CaO	50.24	54.05	54.05	falta	0.00
Al ₂ O ₃	10.78	10.78	RB	536.40	18.44	Al ₂ O ₃	10.02	10.78	10.78	falta	0.01
SiO ₂	16.88	16.88	Argila	440.30	15.14	SiO ₂	15.69	16.88	16.88	excesso	0.02
Fe ₂ O ₃	5.99	5.99	Gesso	822.40	28.27	Fe ₂ O ₃	5.57	5.99	5.99	falta	0.01
SO ₃	12.30	12.30	Total	2909.10	100.00	SO ₃	11.44	12.30	12.30	falta	0.01
Total	100.000	100.000				TiO ₂	1.01				
						Na ₂ O	1.70				
						K ₂ O	0.46				
						MgO	3.16				
						Outros	0.71				
						Total	100.00	100.00	100.00		0.05
						Alcalis equivalente (Na ₂ O + 0,64K ₂ O)			2,00		
						Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃			1,80		

Equações de Chen e Juenger (2011); baseadas nas Equações modificadas de Bogue	Comparação Normalizado	Alvo %-p	Teste	Diferença (%) Comparação -Alvo		
C ₄ AF	3,043*(Fe2O3)	18.22	18.22	18.22	excesso	0.02
C ₄ A ₃ S	1,995*(Al2O3) - 1,273*(Fe2O3)	13.89	13.89	13.89	falta	0.03
C ₂ S	2,867*(SiO2)	48.39	48.39	48.39	excesso	0.00
C ₃ S	1,7*(SO3) - 0,445*(Al2O3) + 0,284*(Fe2O3)	17.82	17.82	17.82	falta	0.01
CaO livre	(CaO) - 1,867*(SiO2) - 1,054*(Fe2O3) - 0,35*(Al2O3) - 0,7*(SO3)	1.68	1.68	1.68	excesso	0.11
Total		100.00	100.00	100.00		0.17

Tabela de Pesagem		
MP	correção (g)	Peso (g)
Calcário	67.93	47.67
RB	20.78	14.59
Argila	17.47	12.26
Gesso Com.	36.30	25.48
Total	142.49	100.000

Massa de farinha (g) =	100.00
Massa de clínquer (g) =	70.18

Figura A. 3. Imagem da aba F3-18a, exemplificando o modelo FX. Mostrando: os Formuladores 1 e 2, a tabela que calcula o alvo de fases com as equações modificadas de Bogue auxiliando o Formulador 1, a tabela com o alvo de óxidos e que auxilia o Formulador 2 a determinar a dosagem das matérias-primas e a tabela de pesagem. A tabela nas colunas J a M, linhas 17 e 18, mostra o cálculo de alguns parâmetros importantes como o cálculo dos álcalis equivalentes e a relação A/F.