



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JACILENE SIQUEIRA DE SIQUEIRA

**RECICLAGEM DE RESÍDUO A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO
MINERAL: PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS**

**BELÉM
2011**

JACILENE SIQUEIRA DE SIQUEIRA

**RECICLAGEM DE RESÍDUO A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO
MINERAL: PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS**

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará,
como parte dos requisitos
necessários para a obtenção
do título de Mestre em
Engenharia Química**

Linha de pesquisa: Processos Inorgânicos

ORIENTADORES: Prof. Dr. Célio Augusto Gomes Souza

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

BELÉM

2011

JACILENE SIQUEIRA DE SIQUEIRA

**RECICLAGEM DE RESÍDUO A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO
MINERAL: PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS**

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará,
como parte dos requisitos
necessários para a obtenção
do título de Mestre em
Engenharia Química**

Linha de pesquisa: Processos Inorgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)

Prof. Dra. Marlice Cruz Martelli
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)

Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo
(FEC – ITEC – UFPA – Membro)

Prof. Dra. Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)

Dedico

Aos meus pais, Vicente e Maria,

Por todo amor, dedicação e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar ao meu lado em todos os momentos, por permitir desfrutar de mais esta etapa em minha vida.

Aos meus pais, Vicente Sérgio e Maria das Mercês, por todos os valores ensinados, por serem os responsáveis pela minha formação moral e intelectual, pelo amor e incentivo e por sempre acreditarem em mim em todos os momentos.

Aos meus irmãos, pela amizade e companheirismo.

As minhas queridas, Ana Beatriz, Giovanna e Maria Luíza pela felicidade que me propiciam sempre.

Ao meu namorado, Rodrigo Freire, pelo carinho e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao professor Célio Augusto, pela orientação e atenção dadas no decorrer do trabalho.

Ao Professor José Antônio, pelas orientações fornecidas à conclusão deste trabalho.

Aos técnicos, Max, da Engenharia Química, Arnaldo e Maneco, da Engenharia Civil, pelas fundamentais colaborações.

Ao aluno de graduação, Alex pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de curso, Camila, Elinéia, Gabriela, Júlio e Paulo Rodrigo, que sempre estiveram presentes em minha trajetória acadêmica e pessoal.

A FAPESPA e a VALE pelo auxílio financeiro.

Por fim, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho, dando-me força e incentivo.

“O futuro não é um lugar onde estamos indo,
mas um lugar que estamos criando.
O caminho para ele não é encontrado,
mas construído
e o ato de fazê-lo
muda tanto o realizador quando o destino.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de aproveitamento do resíduo obtido a partir da combustão do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado, de uma refinaria de alumina no estado do Pará. Neste contexto, foi avaliada a incorporação de cinzas volantes, como pozolana, em substituição parcial do cimento na produção de argamassas. Para tanto, foram elaborados corpos de prova utilizando-se o cimento do tipo Portland CII-E-32. As misturas foram definidas na proporção 4:1, ou seja, 4 partes de agregado (sílica) e 1 parte de aglomerante (cimento e cinza), com a inserção de cinza nos teores de 10, 20, 30, 40 e 50 em porcentagem com relação ao cimento, além da argamassa sem adição. Foram definidas duas relações água/aglomerante, 0,4 e 0,8. Após tempo de cura de 7 e 28 dias, foram feitos testes de resistência à compressão para análise de comportamento. Além disso, as argamassas com a relação água/aglomerante 0,8 foram sujeitas a análises complementares de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, cujos resultados obtidos mostraram-se compatíveis quando comparados com os dados da literatura, demonstrando ser viável a aplicação das cinzas estudadas na indústria da construção civil.

Palavras-chave: Cinza volante, Cimento Portland, Argamassa

ABSTRACT

This work aims to evaluate the possibility of use of waste obtained from the combustion of coal in fluidized bed boilers, an alumina refinery in Pará state. In this context, we evaluated the incorporation of fly ash as pozzolan, to partially replace cement in mortar production. To that end, samples were prepared using Portland cement type CII-E-32. The mixtures were in the ratio 4:1, that is 4 parts aggregate (silica) and 1 part of binder (cement and ash), with the inclusion of the ash of 10, 20, 30, 40 and 50 percentage with respect to the cement, beyond the mortar without addition. We defined two relation water / binder, 0,4 and 0,8. After 7 and 28 days curing time, were tested for compressive strength analysis of behavior. In addition, the mortar with the water / binder 0.8 were subjected to further analysis of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, water absorption, porosity and bulk density, the results obtained were consistent when compared with literature data, showing that viable application of ash studied in the construction industry.

Keywords: Fly ash, Portland cement, mortar

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Desenho 1.1:	Caldeira de leito fluidizado circulante da refinadora de alumina em estudo	15
Fluxograma 2.1:	Fabricação do cimento Portland	22
Figura 2.1:	Principais fases do cimento Portland	25
Figura 2.2:	Produtos da hidratação do cimento	27
Figura 2.3:	Cristais de C-S-H	28
Figura 2.4:	Cristais de hidróxido de cálcio	29
Figura 2.5:	Carvão mineral	37
Figura 2.6:	Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão	40
Figura 2.7:	Processo de formação das cinzas	41
Figura 2.8:	Formato das partículas de cinzas volantes	45
Fotografia 3.1:	Cinza volante	50
Gráfico 3.1:	Análise granulométrica da cinza volante	52
Gráfico 3.2:	Difração de raios X da cinza volante	53
Figura 3.1:	Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante	54
Gráfico 3.3:	Análise granulométrica da sílica	57
Fotografia 3.2	Misturador mecânico	58
Fotografia 3.3:	a) Moldes de tamanho 50 mm x 100 mm b) Corpos de prova .	58
Fluxograma 3.1:	Metodologia experimental para obtenção das argamassas	60
Fotografia 3.4	Prensa utilizada para teste de resistência à compressão	61
Fotografia 3.5:	Equipamento de difração de raios X.....	62
Gráfico 4.1:	Absorção de água aos 28 dias	65
Gráfico 4.2:	Massa específica aparente aos 28 dias	66
Gráfico 4.3:	Porosidade aparente aos 28 dias	67
Gráfico 4.4:	Resistência à compressão para os dois fatores aos 7 dias	69
Gráfico 4.5:	Resistência à compressão para os dois fatores aos 28 dias ...	70
Gráfico 4.6:	Comparação das resistências	71
Gráfico 4.7:	Difratograma de raios X para a argamassa de referência	73
Gráfico 4.8:	Difratograma de raios X para a argamassa com adição de	73

	10%	
Gráfico 4.9:	Difratograma de raios X para a argamassa com adição de 20%	74
Gráfico 4.10:	Difratograma de raios X para a argamassa com adição de 30%	74
Gráfico 4.11:	Difratograma de raios X para a argamassa com adição de 40%	75
Gráfico 4.12:	Difratograma de raios X para a argamassa com adição de 50%	75
Gráfico 4.13:	Comparação dos difratogramas de raios x para todos os teores	76
Figura 4.1:	Microscopia eletrônica de varredura da argamassa de referência	77
Gráfico 4.14:	Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 1	78
Gráfico 4.15:	Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 2	78
Gráfico 4.16:	Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 3	79
Figura 4.2:	Microscopia eletrônica de varredura da argamassa com 10% de cinza	79
Gráfico 4.17:	Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% de cinza através do espectro EDS na região 1	80
Gráfico 4.18:	Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% de cinza através do espectro EDS na região 2	81
Gráfico 4.19:	Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% de cinza através do espectro EDS na região 3	81
Figura 4.3:	Microscopia eletrônica de varredura da argamassa com 40% de cinza	82
Gráfico 4.20:	Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 40% de cinza através do espectro EDS na região 1	83
Gráfico 4.21:	Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 40% de cinza através do espectro EDS na região 2	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Composição química do clínquer de cimento Portland.....	23
Tabela 2.2:	Principais compostos do cimento Portland.....	23
Tabela 2.3:	Características das principais fases mineralógicas do cimento Portland.....	26
Tabela 2.4:	Produtos da hidratação do cimento Portland.....	29
Tabela 2.5:	Tipos de cimento Portland.....	30
Tabela 2.6:	Composição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.....	31
Tabela 2.7:	Exigências químicas para materiais pozolânicos.....	33
Tabela 2.8:	Exigências físicas para materiais pozolânicos.....	34
Tabela 2.9:	Setores industriais e seus respectivos resíduos gerados.....	36
Tabela 2.10:	Composição química da cinza volante.....	46
Tabela 3.1:	Análise granulométrica da cinza.....	51
Tabela 3.2:	Análise química da cinza.....	52
Tabela 3.3:	Propriedades do cimento utilizado.....	55
Tabela 3.4:	Análise granulométrica da sílica.....	56
Tabela 3.5:	Proporções dos materiais empregados.....	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Geral	15
1.1.2	Específicos	15
1.2	JUSTIFICATIVA	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	ARGAMASSAS	18
2.2	AGLOMERANTES	19
2.2.1	Cimento Portland	19
2.2.1.1	Histórico	19
2.2.1.2	Histórico no Brasil.....	20
2.2.1.3	Definição	21
2.2.1.4	Composição química do cimento Portland	22
2.2.1.5	Hidratação do cimento Portland	27
2.2.1.6	Tipos de cimento Portland.....	30
2.2.2	Pozolanas	32
2.3	AGREGADO	34
2.4	RESÍDUOS	35
2.5	CARVÃO MINERAL	36
2.5.1	Produtos da combustão do carvão mineral	38
2.5.1.1	Mecanismo de formação de cinzas	39
2.5.1.2	Importância da reciclagem da cinza de carvão	42
2.5.1.3	Cinzas volantes	44
2.5.1.4	Estudos sobre a utilização de cinzas volantes em concretos e argamassa	46
2.5.1.5	Estudos sobre a utilização de cinzas volantes no estado do Pará.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	50
3.1.1	Cinza volante	50
3.1.2	Cimento Portland	55
3.1.3	Sílica	55
3.1.4	Água	57

3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	57
3.2.1	Resistência à compressão	61
3.2.2	Difração de raios X.....	61
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	62
3.2.4	Determinação da porosidade aparente, massa específica aparente e absorção de água	62
3.2.4.1	Porosidade aparente	63
3.2.4.2	Massa específica aparente	63
3.2.4.3	Absorção de água	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA	65
4.2	MASSA ESPECÍFICA APARENTE	66
4.3	POROSIDADE APARENTE	67
4.4	RESISTÊNCIA Á COMPRESSÃO	68
4.4.1	Resistência à compressão para os dois fatores aos 7 dias	68
4.4.2	Resistência à compressão para os dois fatores aos 28 dias	70
4.4.3	Comparação da resistência à compressão e aplicação	70
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	72
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	77
5	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

A geração de subprodutos é uma das consequências de qualquer processo industrial. No Brasil, com o crescimento desse setor, tornam-se maiores as quantidades destes rejeitos, surgindo a constante preocupação com o descarte não adequado. Contudo, comumente buscam-se soluções eficazes para a diminuição dos impactos ambientais e redução de custos. O aproveitamento de resíduos industriais como matéria-prima destinados a construção civil, vem se consolidando como uma alternativa viável do ponto de vista técnico, ambiental e econômico, pois tende a minimizar ou até mesmo eliminar estes resíduos.

O desenvolvimento da reciclagem vem buscando assiduamente uma melhoria na qualidade de vida do ponto de vista ambiental, reduzindo assim, os resíduos gerados pela atividade industrial. Sendo assim, as diversas indústrias vêm buscando opções para diminuir os custos visando a redução dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade perante o mercado consumidor. (SILVA, 2005 apud SANTOS, 2008)

O uso de novos materiais na indústria da construção civil, sobretudo os materiais provenientes de resíduos industriais, tem sido cada vez mais intenso. Existem pelo menos duas razões básicas que induzem a essa realidade: a primeira deve-se ao grande volume de materiais que a construção civil demanda, e a segunda é devido à vinculação do tema, à valorização e ao uso de resíduos industriais no setor da construção civil e na área de proteção ambiental (MARGON, 2002).

A queima do carvão mineral em caldeiras, além de gerar vapor, também produz resíduos durante o processo, ou seja, produtos da combustão do carvão, conhecidas como cinzas.

A indústria da construção civil é normalmente o maior usuário dos subprodutos do carvão mineral. Eles estão sendo cada vez mais usados como material aditivo ao concreto para obter melhores propriedades de produtos frescos e endurecidos. O uso de cinzas volantes modifica a composição da pasta de cimento, influencia a hidratação e a microestrutura de argamassas e pastas, a permeabilidade e a resistência do concreto [POON, 1997].

A primeira utilização da cinza volante de carvão mineral, como agente cimentante no concreto, data de 1936 nos Estados Unidos. No Brasil, onde há

normalização para o uso da cinza do carvão mineral produzida em usinas termelétricas em cimentos compostos, o emprego sistemático de cinza volante como pozolana iniciou na década de sessenta, com a construção das estruturas de concreto do aproveitamento hidrelétrico de Jupuíá (POZZOBON, 1999)

Pozolanas são todos aqueles materiais inorgânicos, naturais ou artificiais, que adquirem resistência mecânica quando entram em contato com água, onde há hidróxido de cálcio ou materiais que produzem este, como exemplo o cimento Portland em sua hidratação.

Cinzas volantes são subprodutos resultantes da combustão do carvão mineral em caldeiras. Para as empresas geradoras, este resíduo torna-se um problema em relação ao descarte final. Desta forma, se faz necessário estudar aplicações tecnológicas para essas cinzas. A reutilização de cinzas na formulação de argamassas e concretos é uma alternativa interessante, visto que este material possui atividade pozolânica.

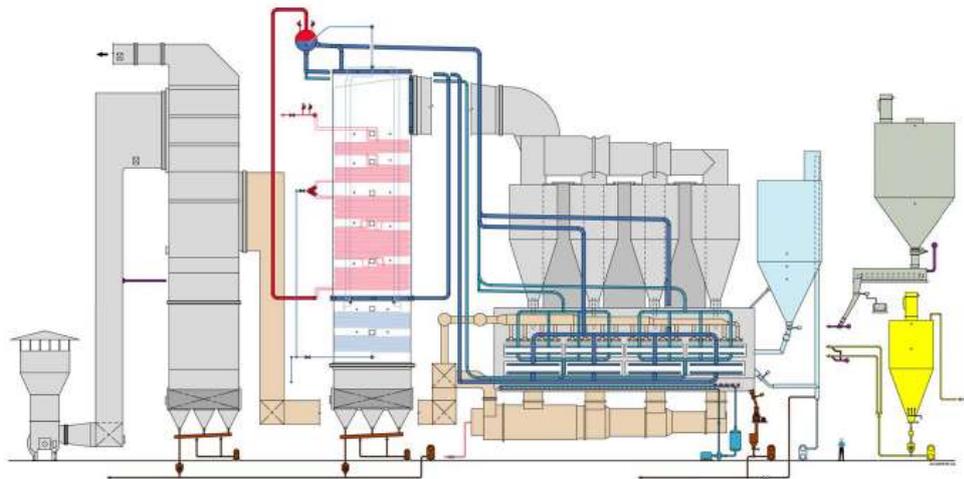
Por suas características físico-químicas, o uso desses subprodutos obtidos na queima do carvão mineral é associado a produtos que contenham hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Estes são geralmente a cal hidratada e/ou cimento Portland, que misturados com as cinzas de carvão e em presença de água reagem quimicamente, combinando o hidróxido de cálcio dos aglomerantes com óxido de silício (SiO_2) na fase vítrea das cinzas e, no caso de associação com o cimento Portland, resultando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que melhora as características de desempenho do compósito (MARGON, 2002).

Diversas pesquisas foram desenvolvidas envolvendo subprodutos de carvão mineral para seu aproveitamento em artefatos da indústria civil. Na região norte, sobretudo, no estado do Pará, devido às poucas unidades geradoras de vapor a carvão existentes, os trabalhos envolvendo o reaproveitamento de cinzas ainda são embrionários e inovadores. Tancredi (2010) estudou as propriedades do concreto com adição de cinzas em substituição ao cimento Portland, mostrando ser viável a utilização desse resíduo. Rocha Júnior (2011) realizou a caracterização física, química e mineralógica da cinza volante utilizando-a na síntese de zeólitas, obtendo resultados satisfatórios. Silva (2009) estudou a influência da cinza volante na pasta de cimento e concluiu que esta cinza volante mostrou-se interessante para a utilização como pozolana em mistura com o cimento. Assim, este trabalho tem como objetivo o estudo da incorporação de cinzas volantes, provenientes da queima do

carvão mineral em caldeiras de uma refinadora de alumina, em substituição parcial do cimento na formulação de argamassas.

O processo de queima do carvão mineral da indústria de alumina em estudo é realizado em fornalhas de leito fluidizado circulante, conforme Figura 1.1, com queima de carvão de 32t/h e disponibilidade de produção de vapor de 240t/h.

De acordo com Santana (2002) o processo de combustão em leito fluidizado produz de 50 a 95% de cinzas volantes e de 5 a 10% de cinzas de fundo, conforme o carvão e a granulometria utilizados.



Desenho 1.1: Caldeira de leito fluidizado circulante da refinadora de alumina em estudo

Fonte: SIQUEIRA, 2008

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo do efeito da substituição parcial do cimento Portland por cinza proveniente da combustão de carvão mineral de caldeiras de leito fluidizado circulante, da empresa Alunorte, nas propriedades de argamassas para uso na construção civil.

1.1.2 Específicos

1. Avaliar as características físico-químicas da cinza;

2. Produzir argamassas com cinza volante nos teores de 10, 20, 30, 40 e 50% como substituto do cimento, além de argamassa sem adição;
3. Avaliar o desempenho das argamassas produzidas através de ensaios de resistência à compressão;
4. Avaliar as características das argamassas com análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente;

1.2 JUSTIFICATIVA

- Ambiental

A construção civil, até agora, tem-se alimentado, em grande escala de recursos naturais e fontes de energia não renováveis, e para que continue a desenvolver-se de forma sustentável, é necessário que o atual modelo seja substituído por outro que priorize economizar estes recursos, evitar desperdícios, reduzir a geração de resíduos e reciclá-los, sempre que possível.

A reciclagem é de fundamental importância para a redução do impacto ambiental e vem se mostrando ser uma alternativa interessante para a utilização dos resíduos pela indústria da construção civil, desenvolvendo materiais que atendam aos padrões técnicos, melhorando suas propriedades e não oferecendo riscos ao meio ambiente (SILVA, 2005)

- Tecnológica

Segundo Pozzobon (1999) a cinza volante é empregada em maior quantidade na fabricação de cimento Portland composto, como substituição parcial do clínquer e na produção de concretos e argamassas, como substituição parcial do cimento.

O principal efeito da cinza é o “efeito de pó finamente dividido”. A cinza volante aumenta o espaço disponível na estrutura criada pelas partículas de cimento, aumentando assim a hidratação do cimento. Com o progresso da hidratação do cimento, as partículas de cinza volante reagem quimicamente com Ca^{2+} , OH^- e SO_4^{2-} para formar produtos de hidratação adicionais. Silicato de cálcio

hidratado, aluminato de cálcio hidratado e aluminosulfato de cálcio hidratado são positivamente identificados (XU, 1993).

Por este motivo, uma busca na literatura mostra que vários trabalhos sobre o emprego das cinzas volantes na indústria da construção civil foram realizados, obtendo resultados satisfatórios em relação às propriedades de argamassas e concretos contendo esse resíduo.

- Econômica

Um dos graves problemas sociais e ambientais, relacionado ao desenvolvimento industrial, sem dúvida, é a disposição de resíduos em áreas pouco adequadas. Por conseguinte, paralelamente ao desenvolvimento tecnológico devem-se incluir alternativas que visem a minimização na disposição de resíduos em grandes áreas, como o reaproveitamento desses subprodutos produzidos pelas empresas, consumindo, desta forma, menos energia e matéria-prima, além de produzir materiais mais econômicos, agregando valor a um material que antes seria apenas estocado.

A gestão corporativa de aterros destinados à deposição de resíduos industriais e minerais ainda é uma prática comum no Brasil. Entretanto, não é a única solução para o seu correto gerenciamento, tendo em vista que as alternativas de reciclagem de resíduos estão ganhando crescente importância na produção industrial. Além da reduzida demanda de áreas para a disposição final dos resíduos e as restrições ambientais cada vez maiores, a reciclagem pode também ajudar na redução do custo do tratamento do resíduo antes da sua disposição e, conseqüentemente, na preservação dos recursos naturais e de energia (SCANDOLARA, 2010).

- Regional

Além das justificativas acima citadas é importante destacar o aspecto regional no desenvolvimento deste trabalho. A revisão da literatura mostrou não haver trabalhos envolvendo cinzas de carvão mineral para produção de argamassa utilizada na construção civil na Região Norte, sendo este, portanto um trabalho pioneiro nesta região.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ARGAMASSAS

As primeiras misturas de sucesso na junção de blocos de alvenaria foram batizadas com o nome de argamassa: misturas de cal, água e areia para construções [GUIMARÃES, 1997].

A argamassa pode ser definida como uma mistura homogênea de agregado miúdo, aglomerante inorgânico e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento.

As argamassas podem ser classificadas em argamassas mistas ou simples, de acordo com o tipo de aglomerante. As argamassas mistas contêm mais de um aglomerante (cimento e cal), enquanto as argamassas simples são compostas de apenas um aglomerante (cimento).

As aplicações das argamassas estão diretamente ligadas à quantidade de aglomerantes empregados, a granulometria da areia e a quantidade de água adicionada. Na construção civil, as argamassas são utilizadas para assentamento de alvenarias, revestimento de alvenarias (chapisco, emboço e reboco), revestimento de pisos (contrapisos), assentamento de revestimentos diversos (cerâmicas, rochas, etc.), além de outros (RIBEIRO et al, 2002).

Segundo Scandola (2010), a argamassa deve ter custo reduzido, plasticidade, aderência, retenção de água, homogeneidade, compacidade, resistência à infiltração, à tração e à compressão e durabilidade. Cada tipo de emprego exige diferentes características e propriedades que podem ser melhoradas com a inclusão de minerais e aditivos químicos.

Os tipos e a quantidades relativas desses componentes são chamados de traços e constituem fatores determinantes para as propriedades de uma argamassa. O aglomerante é o principal componente de uma argamassa, pois é ele que contém os compostos químicos que deflagram o processo de hidratação. Sintetizando, a qualidade de uma argamassa depende das características de seus componentes e a proporção da mistura entre eles. (BAUER, 1979 apud SCANDOLARA, 2010).

2.2 AGLOMERANTES

Aglomerante é um material ligante, em geral pulverulento, empregado na produção de uma pasta (mistura de aglomerantes e água) promovendo a união entre os grãos do material inerte (agregado). São utilizados na obtenção de argamassas e concretos.

Os aglomerantes podem ser classificados, quanto ao seu princípio ativo, em:

- I. Aéreos: são os aglomerantes que endurecem pela ação química do CO_2 no ar, como por exemplo, a cal aérea.
- II. Hidráulicos: são os aglomerantes que endurecem pela ação exclusiva da água, como por exemplo, a cal hidráulica e o cimento *Portland*. Este fenômeno recebe o nome de hidratação.
- III. Poliméricos: são os aglomerantes que tem reação devido a polimerização de uma matriz, como por exemplo, as resinas acrílicas.

O principal aglomerante utilizado na produção das argamassas e concretos é o cimento, conhecido mundialmente como cimento Portland. Dentre os vários tipos de aglomerantes, o cimento Portland e as pozolanas serão objetos de análise nesta seção.

2.2.1 Cimento portland

2.2.1.1 Histórico

A palavra CIMENTO é originada do latim CAEMENTU, que designava na velha Roma espécie de pedra natural de rochedos e não esquadrejada. A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos. Os assírios e babilônios usaram a argila, que tinha pouca resistência. Os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado, mais rígida e resistente. As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu , foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli , que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água. (BATTAGIN, 2009)

O espírito de pesquisa do Renascimento levou o homem a redescobrir os materiais de ligação, mas não há registros precisos de sua preparação até o século XVIII. O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton.

O engenheiro, encarregado de construir o farol de Eddystone, ao largo da costa de Corn na Inglaterra, procurava um aglomerante que endurecesse mesmo em presença de água, de modo a facilitar o trabalho. Em suas tentativas, verificou que uma mistura calcinada de calcário e argila tornava-se, depois de seca, tão resistente como as pedras utilizadas nas construções. Entretanto foi o pedreiro Joseph Aspdin, em 1824, quem patenteou a descoberta, batizando-a de cimento Portland, numa referencia a Portlandstone, tipo de pedra arenosa muito usada em construções na região de Portland, Inglaterra. No pedido de patente constava que o calcário era moído com argila, em meio úmido, ate se transformar em pó. A água era evaporada pela exposição ao sol ou por irradiação de calor através de cano com vapor. Os blocos da mistura seca eram calcinados em fornos e depois moídos bem finos (TAYLOR, 1967 apud SILVA, 2006).

Somente em 1845 um cimento do moderno tipo Portland começou a ser manufaturado em escala industrial e, ao longo do tempo, o produto passou por vários melhoramentos.

O cimento atual é uma combinação química de cálcio, sílica, ferro e alumínio, que passa por complexos processos industriais. Sua composição básica é praticamente a mesma desde os tempos de Aspdin, apesar de haver diferenças devido às modernizações do processo e das matérias primas utilizadas. A denominação cimento portland é genericamente utilizada até hoje, e não representa nenhuma marca comercial.

2.2.1.2 Histórico no Brasil

A implantação da indústria cimenteira no Brasil se divide em duas fases: fase pioneira e fase industrial. A fase pioneira teve suas raízes no fim do século XIX, quando a população em crescimento passou a demandar um aumento nas obras públicas e residenciais.

A primeira tentativa de aplicar os conhecimentos relativos à fabricação do cimento Portland ocorreu aparentemente em 1888, quando o comendador Antônio

Proost Rodovalho, empenhou-se em instalar uma fábrica em sua fazenda em Santo Antônio, Estado de São Paulo. Posteriormente, várias iniciativas esporádicas de fabricação de cimento foram desenvolvidas. Assim, chegou a funcionar durante três meses em 1892 uma pequena instalação produtora na ilha de Tiriri, na Paraíba. A usina de Rodovalho operou de 1897 a 1904, voltando em 1907 e extinguindo-se definitivamente em 1918. Em Cachoeiro do Itapemirim, o governo do Espírito Santo fundou, em 1912, uma fábrica que funcionou até 1924, sendo então paralisada, voltando a funcionar em 1936, após modernização (BATTAGIN, 2009).

Estes precursores não chegaram a implantar definitivamente a indústria do cimento no Brasil por razões que vão da deficiência técnica as condições econômicas adversas.

No entanto, em 1924 houve a implantação pela Companhia Brasileira de Cimento Portland de uma fábrica em Perus, Estado de São Paulo, cuja construção pode ser considerada como o marco da implantação da indústria brasileira de cimento. As primeiras toneladas foram produzidas e colocadas no mercado em 1926. Inaugurava-se a fase industrial do cimento brasileiro. O cimento consumido no Brasil era, então, quase todo importado, quadro que só começou a mudar em 1929, como reflexo da depressão econômica e do crescimento da produção nacional. A produção nacional foi gradativamente elevada com a implantação de novas fábricas e a participação de produtos importados oscilou durante as décadas seguintes, até praticamente desaparecer nos dias de hoje.

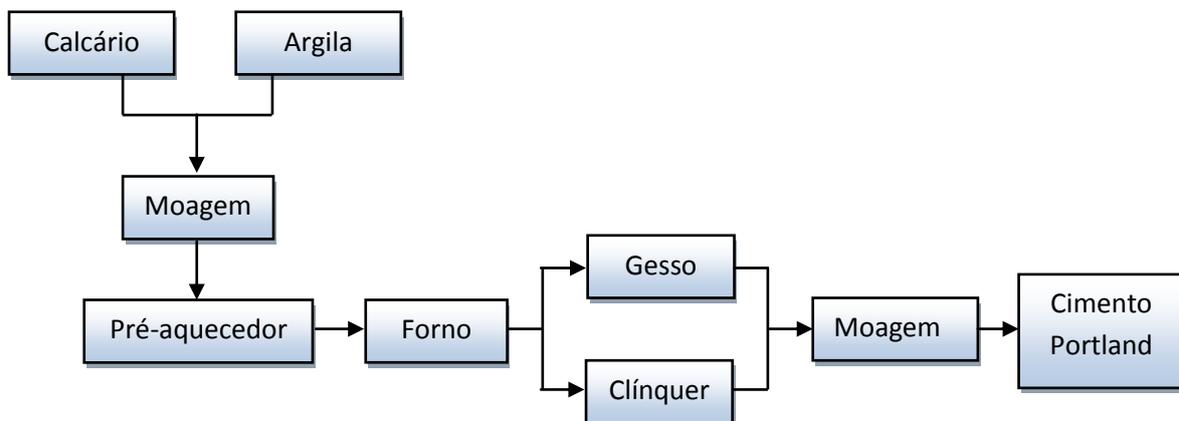
Atualmente são fabricados no Brasil, cinco tipos de cimento Portland: Portland Comum, Portland Composto, Portland de Alto Forno, Portland Pozolânico e Portland de Alta Resistência Inicial.

2.2.1.3 Definição

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio com inúmeras propriedades e características, que ao serem misturados com água, hidratam-se, sendo capazes de desenvolver elevada resistência mecânica ao longo do tempo.

A fabricação do cimento Portland, conforme mostra o Fluxograma 2.1, é resultante da moagem de um produto denominado clínquer, obtido pelo aquecimento de uma mistura de carbonato de cálcio (calcário) e aluminossilicato (argila) ou outros

materiais de composição química semelhante e reatividade suficiente, a uma temperatura em torno de 1450°C. Ocorre fusão parcial e nódulos de clínquer são produzidos. O clínquer, depois de resfriado, é misturado com uma pequena porcentagem de sulfato de cálcio (CaSO_4) finamente moídas, para fazer o cimento. A adição de sulfato de cálcio, comumente conhecido como gipsita, feita após a clínquerização (4% em média), tem a finalidade de regular o tempo de início da pega.



Fluxograma 2.1: Fabricação do cimento Portland
Fonte: O AUTOR, 2011

Quando ocorre deficiência de sílica na argila, é necessária a utilização da areia como corretivo da mistura crua. Analogamente, a deficiência do ferro é suprida utilizando-se minério de ferro (hematita) (RIBEIRO et al, 2002)

2.2.1.4 Composição Química do Cimento Portland

Como visto anteriormente as matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento Portland consistem principalmente de calcário, sílica, alumina e óxido de ferro. Estes compostos interagem entre si no forno formando uma série de produtos mais complexos e, com exceção de um pequeno resíduo de cal que não teve tempo suficiente para reagir, é atingido um estado de equilíbrio químico. No entanto, este equilíbrio não é mantido durante o resfriamento, e a velocidade de resfriamento influencia o grau de cristalização e a quantidade de material amorfo presente no clínquer frio. As propriedades deste material amorfo, conhecido como fase vítrea,

diferem consideravelmente daquelas dos compostos cristalinos com uma composição química nominalmente similar. (NEVILLE, 1997)

A Tabela 2.1 apresenta a composição química do clínquer de cimento Portland.

Tabela 2.1: Composição química do clínquer de cimento Portland

	Fórmula	Abreviação	Composição
Óxido de cálcio	CaO	C	59-67
Sílica	SiO ₂	S	16-26
Alumina	Al ₂ O ₃	A	4-8
Hematita	Fe ₂ O ₃	F	2-5
Magnésia	MgO	M	0,8-6,5
Óxido de sódio	Na ₂ O	N	0-1,5
Óxido de potássio	K ₂ O	K	0-1,5
SO ₃	SO ₃	\bar{S}	0,5-1,2

Fonte: Almeida e Kattar (1997) apud Magalhães (2007)

No processo de fabricação do clínquer ocorrem combinações químicas das matérias-primas, que conduzem à formação dos compostos do cimento Portland, cujas proporções são obtidas através de análise química. A Tabela 2.2 mostra os principais compostos do cimento Portland.

Tabela 2.2: Principais Compostos do cimento Portland

Nome do Composto	Composição em Óxidos	Abreviações
Silicato Tricálcico (Alita)	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato Dicálcico (Belita)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato Tricálcico (Celita)	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A

Nome do Composto	Composição em Óxidos	Abreviações
Ferroaluminato Tetracálcico (Ferrita)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Almeida e Kattar (1997) apud Magalhães (2007) adaptado

A seguir, são apresentadas as características das principais fases mineralógicas presentes no cimento Portland:

a) Silicato tricálcico (C_3S)

Também denominado alita, é o principal silicato comumente encontrado nos clínques de cimentos Portland industriais, constitui cerca de 50 – 65% de sua massa. Reage rapidamente com a água desprendendo grande quantidade de calor (da ordem de 160 cal/g, para o composto puro) contribuindo para a resistência às idades de 10 h a 20 h até 28 dias. O calor desenvolvido em sua reação de hidratação é de intensidade média.

b) Silicato dicálcico (C_2S)

Também denominado belita, constitui de 15 – 25% do clínquer. Reage mais lentamente com a água desprendendo menor quantidade de calor (da ordem de 62 cal/g, para o composto puro) contribuindo para a resistência a idade de 28 dias ou mais, A estrutura da belita nos cimentos industriais é irregular, mas os vazios intersticiais formados são muito menores do que no C_3S , e isto torna a belita muito menos reativa do que a alita.

Fase Intersticial

A fase intersticial do clínquer é originada da cristalização, durante o resfriamento da fase líquida, e tem um importante papel no processo de clinquerização; quer físico-químico, favorecendo e acelerando as reações de formação dos silicatos, quer físico-mecânico, regendo o mecanismo da granulação

do clínquer e influenciando na formação de anéis no forno de cimento. A fase intersticial é formada essencialmente por C_3A e C_4AF . (MAGALHÃES, 2007).

c) Aluminato tricálcico (C_3A)

É o principal aluminato do clínquer de cimento Portland, constitui cerca de 4 – 8%. Reage muito rápido com a água desprendendo grande quantidade de calor (da ordem de 300cal/g, para o composto puro) contribuindo para o tempo de 24 h para a resistência, tornando o material inacessível para o trabalho, com isto adiciona-se gesso ao clínquer, para que este reaja com o C_3A formando um composto intermediário, o que faz aumentar o tempo de pega. O C_3A ajuda na obtenção de cimento a baixas temperaturas, pois é um fundente.

d) Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)

O ferroaluminato tetracálcico constitui de 3 – 8% do clínquer do cimento Portland. Também é fundente, desprendendo pouco calor (da ordem de 100cal/g, para o composto puro) e contribui muito pouco para a resistência do concreto.

A Figura 2.1 a seguir mostra as principais fases do cimento Portland, segundo Ballin e Graham (2004).

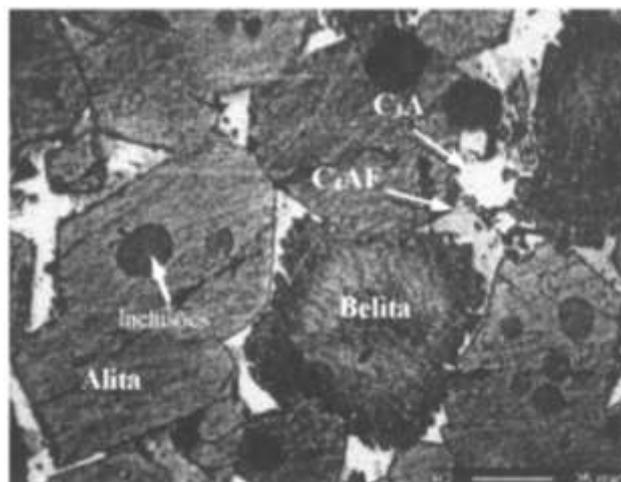


Figura 2.1: Principais fases do cimento Portland
Fonte: BALLIN e GRAHAM, 2004

A Tabela 2.3 apresenta algumas características das principais fases mineralógicas presentes no cimento Portland:

Tabela 2.3: Características das principais fases mineralógicas no cimento Portland

Componente	Resistência mecânica	Calor de hidratação	Velocidade de hidratação	Resistência à agressividade
C3S	Alta inicial	Médio	Média	Média
C2S	Alta final	Baixo	Lenta	Grande
C3A	Nenhuma	Elevado	Rápida	Pequena
C4AF	Nenhuma	Médio	Média	Indiferente

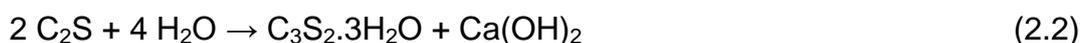
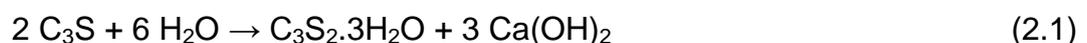
Fonte: Adaptado de Taylor (1992)

2.2.1.5 Hidratação do cimento Portland

De acordo com Carvalho (2002), a hidratação do cimento Portland pode ser analisada, como a soma das reações dos vários compostos individuais do cimento, que ocorrem simultaneamente. Com a introdução de água, os componentes do cimento começam a se hidratar, formando compostos que, em sua maioria, são silicatos de cálcio hidratado (CSH). Estes começam a formar uma rede micro estrutural coesiva, se desenvolvendo com o aumento do número de hidratos.

No processo de hidratação do cimento Portland, de acordo com Peruzzi (2002), os principais produtos (fases sólidas principais) geralmente presentes na pasta são: Silicato de Cálcio Hidratado, a Portlandita (CH), e os Sulfoaluminatos.

O contato do cimento com a água gera o processo de hidratação dos seus componentes, principalmente os silicatos como silicato tricálcico e silicato dicálcico, que liberam hidróxido de cálcio em grande quantidade. Sua formação pode ser representada, de acordo com Mehta e Monteiro (1994), através das equações abaixo.



Segundo Neville (1997), as reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta de água e cimento. Na presença de água, os silicatos e aluminatos que fazem parte da composição química do cimento, formam produtos de hidratação, representados esquematicamente na Figura 2.2, onde os pontos cheios representam as partículas de gel, os espaços intersticiais são os poros de gel e os marcados com C são os poros capilares, e que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente, a pasta de cimento endurecida.

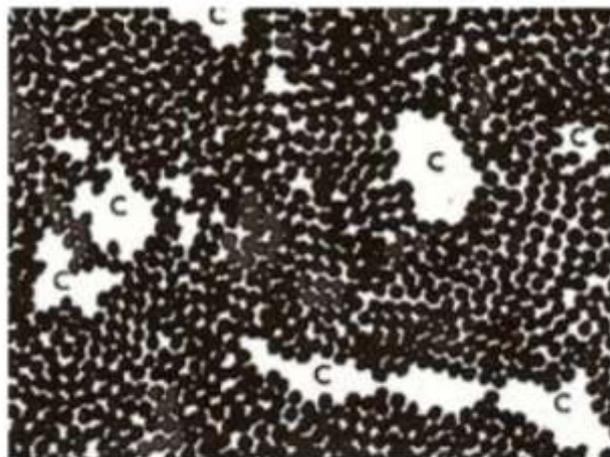


Figura 2.2: Produtos da hidratação do cimento
Fonte: NEVILLE, 1997

Os compostos não hidratam à mesma velocidade. Os aluminatos hidratam muito mais rapidamente do que os silicatos. A perda de consistência e a solidificação são amplamente determinadas por reações de hidratação envolvendo os aluminatos (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

De acordo com Mehta & Monteiro (1994), a fase silicato de cálcio hidratado, abreviada para C-S-H, constitui cerca de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratado, sendo responsável pela alta resistência mecânica à compressão da mesma.

A morfologia das placas varia de fibras pouco cristalinas a uma malha reticulada (DAL MOLIN, 1995). A Figura 2.3 apresenta os cristais de C-S-H na pasta de cimento com três dias de idade, através da micrografia eletrônica de varredura.

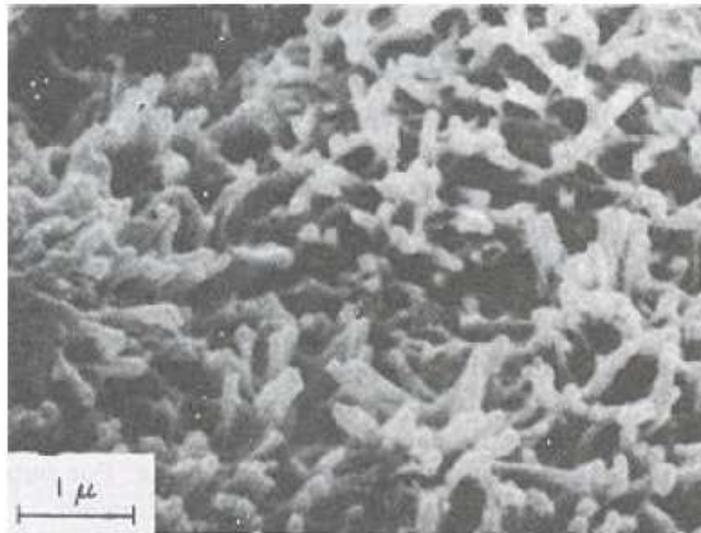


Figura 2.3: Cristais de C-S-H
Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 1994

Os cristais de hidróxido de cálcio, na química do cimento abreviados por CH, são grandes e frágeis, constituindo de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta hidratada. Ao contrário do CSH, o CH não contribui potencialmente para a resistência mecânica da pasta endurecida. Além disso, a presença de uma quantidade considerável destes cristais no cimento Portland tem um efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas, em razão da sua alta solubilidade. (MEHTA E MONTEIRO, 1994)

Morfologicamente, a portlandita, nas primeiras idades após a hidratação, apresenta-se como uma “placa fina hexagonal”, de tamanho considerável. À medida que hidratação prossegue, os depósitos de CH crescem muito, alterando sua morfologia: as placas perdem seu contorno hexagonal e invadem e englobam outras regiões da pasta contendo gel e outros constituintes. A pasta madura é, então, caracterizada por extensos depósitos deste material, facilmente reconhecíveis (DIAMOND, 1976). A Figura 2.4 mostra os cristais de Ca(OH)_2 através da microscopia eletrônica de varredura, segundo Mehta e Monteiro, 1994.

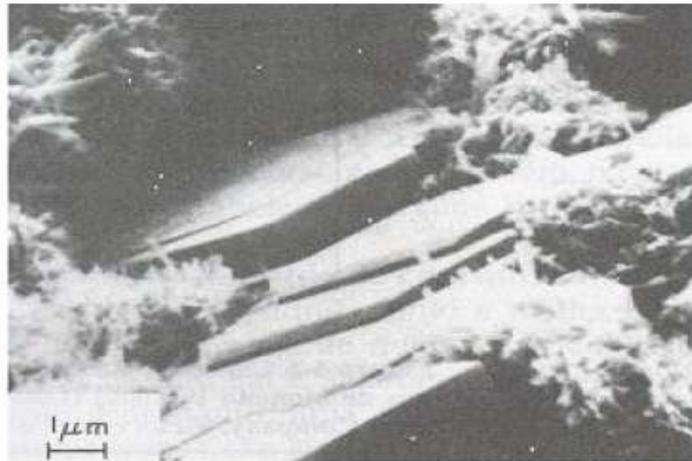


Figura 2.4: Cristais de hidróxido de cálcio.
Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 1994.

Os sulfatoaluminatos de cálcio ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida e, segundo Mehta e Monteiro (1994) desempenham papel menor nas relações estrutura-propriedade. Durante os primeiros estágios de hidratação a relação iônica sulfato/alumina da solução favorece a formação de trissulfato hidratado, conhecido com etringita. Em pastas de cimento Portland comum, a etringita transforma-se, eventualmente, em monossulfato hidratado, cuja presença torna o concreto vulnerável ao ataque por sulfato.

Os principais produtos da hidratação presentes na pasta de cimento são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Produtos da hidratação do cimento Portland

Produto	Quantidade	Formas
Silicato de cálcio hidratado (C – S – H)	50% a 60% do volume de sólidos	Pequenos cristais fibrilares
Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH	20% a 25% do volume de sólidos	Cristais prismáticos grandes hexagonais
Sulfoaluminatos	15% a 20% do volume de sólidos	Cristais prismáticos aciculares

Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

Outros compostos podem estar presentes na pasta hidratada. O hidrato de aluminato tetracálcico, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ou C_4AH_{13} , é encontrado em pastas de cimento, onde um baixo teor de gesso foi empregado (LARANJEIRA, 1991).

2.2.1.6 Tipos de cimento Portland

No Brasil, e em muitos países com produção expressiva, são produzidos diversos tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição, resultando no desenvolvimento de características mecânicas, físicas e químicas variadas.

De acordo com Souza e Ripper (1998) a escolha do tipo de cimento mais adequado a uma determinada obra ou serviço a executar requer o bom conhecimento das características dos diversos tipos disponíveis no mercado. Os principais tipos oferecidos no mercado, ou seja, os mais empregados nas diversas obras de construção civil são mostrados na Tabela 2.5, e a Tabela 2.6 expõe a constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.

Tabela 2.5: Tipos de cimento Portland

Designações	Classes	Normas ABNT
	CP I – 25	
Cimento Portland comum	CP I – 32	NBR – 5732
	CP I – 40	
	CP I – S – 25	
Cimento Portland comum (com adições)	CP I – S – 32	NBR – 5732
	CP I – S – 40	
	CP II – E – 25	
Cimento Portland composto (com escória)	CP II – E – 32	NBR – 11578
	CP II – E – 40	
	CP II – Z – 25	
Cimento Portland composto (com pozolana)	CP II – Z – 32	NBR – 11578

Designações	Classes	Normas ABNT
	CP II – Z – 40	
	CP II – F – 25	
Cimento Portland composto (com filler)	CP II – F – 32	NBR – 11578
	CP II – F – 40	
	CP III – 25	
Cimento Portland de alto forno	CP III – 32	NBR – 5735
	CP III – 40	
Cimento Portland pozolânico	CP IV – 25	NBR – 5736
	CP IV – 32	
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V – ARI	NBR – 5733

Fonte: Souza e Ripper (1998)

Tabela 2.6: Composição dos cimentos Portland normatizados no Brasil

Classes	Clínquer + Gesso	Escória	Pozolana	Material carbonático
CP I	100%		0%	
CP I – S	95 - 99%		1 – 5%	
CP II – E	56 – 94%	6 – 34%	0%	0 – 10%
CP II – Z	76 – 94%	0 %	6 – 14%	0 – 10%
CP II – F	90 – 94%	0 %	0%	6 – 10%
CP III	25 – 65%	35 – 70%	0%	0 – 5%
CP IV	45 – 85%	0 %	15 – 50%	0 – 5%
CP V – ARI	95 – 100%	0%	0%	0 – 5%

Fonte: Zampieri (1993), adaptado

2.2.2 Pozolanas

Uma categoria de aglomerantes especiais são as pozolanas, que segundo Lea (1971) são definidas como materiais que possuem em sua composição silicatos ou sílico-aluminatos amorfos com nenhuma ou pouca atividade aglomerante, mas que quando em contato com a água e em temperatura ambiente reagem com o hidróxido de cálcio formando componentes com propriedades cimentantes.

As pozolanas são normalmente utilizadas de duas formas: como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação à massa ou volume do cimento. (SILVEIRA, 1996 *apud* SANTOS, 2006)

O principal produto da reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é o silicato de cálcio hidratado, podendo também haver a formação de aluminatos de cálcio hidratado. A precipitação do C-S-H ocorre pela dissolução da pozolana em meio alcalino com sua combinação com os íons Ca^{2+} presentes em solução (JOHN et al, 2003)

A reação entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio, de uma forma simplificada, é mostrada na equação 2.3.



As pozolanas, isoladamente, não possuem capacidade aglomerante e necessitam de uma fonte de cálcio. No entanto, o cálcio pode estar presente nas pozolanas, existindo em alguns países pozolanas com mais de 25% de cálcio.

Quanto à origem, as pozolanas podem ser classificadas em naturais e artificiais. As pozolanas naturais são aquelas de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais, como a cinza volante, cinza de casca de arroz entre outras, ou provenientes de tratamento térmico, como as argilas.

A norma ABNT NBR 12653 classifica os materiais pozolânicos em três classes sendo: Classe N que são as pozolanas naturais e artificiais, considerando as argilas calcinadas; Classe C, são as cinzas volantes resultantes da queima do

carvão mineral, e classe E são aquelas que não se enquadram nas classes anteriores.

Segundo GUEDERT (1989) *apud* SANTOS (2006), o uso de pozolanas em adição ao cimento confere, ao concreto e argamassa, características como:

- I. Menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);
- II. Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação de um C-S-H com menor relação CaO/SiO₂ de menor basicidade;
- III. Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

Os materiais pozolânicos são compostos, principalmente de SiO₂ e Al₂O₃, preferencialmente no estado vítreo.

Segundo a norma ABNT NBR 12653, os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com as exigências químicas e físicas estabelecidas nas Tabelas 2.7 e 2.8, respectivamente.

Tabela 2.7: Exigências químicas para materiais pozolânicos

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , % mín.	70	70	50
SO ₃ , % máx.	4	5	5
Teor de umidade, % máx.	3	3	3
Perda ao fogo, % máx.	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, % máx.	1,5	1,5	1,5

Fonte: ABNT - NBR 12653/1992, adaptado

Tabela 2.8: Exigências físicas para materiais pozolânicos

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45µm, % máx	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
Com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % min.	75	75	75
Com cal aos 7 dias, em MPa	6	6	6
Água requerida, % máx.	115	110	110

Fonte: ABNT - NBR 12653/1992, adaptado

2.3 AGREGADO

Segundo Silva (1991) apud Cruz (2002) agregado é um conjunto de grãos naturais, processados ou manufaturados, que se apresentam em uma seqüência de diferentes tamanhos, os quais, interligados por um material aglomerante, formam argamassas ou concretos.

Os agregados constituem aproximadamente 70% do volume total dos produtos em que são utilizados, desempenhando, em conseqüência, um importante papel do ponto de vista do custo total dos mesmos, além de propiciarem uma menor retração das pastas formadas por cimento e água e aumentarem a resistência ao desgaste superficial das argamassas e concretos (RIBEIRO ET AL, 2002)

A norma ABNT NBR 7211 define agregados miúdos como areia de origem natural ou resultante do britamento de rochas estáveis, ou mistura de ambas, cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha 4,8 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha 0,075 mm.

A areia, conforme sua distribuição granulométrica e seu módulo de finura (MF), de acordo com a NBR 7211, pode ser classificada como:

- I. muito finas – $1,35 < MF < 2,25$;
- II. finas – $1,71 < MF < 2,78$;

- III. médias – $2,11 < MF < 3,28$;
- IV. grossas – $2,71 < MF < 4,02$.

2.4 RESÍDUOS

Resíduos são materiais resultantes de atividades humanas que se apresentam nos estados sólido, semi-sólido e líquido, não passíveis de tratamento convencional.

Segundo a norma ABNT NBR 10004 os resíduos são classificados em:

Classe I – Resíduos Perigosos

Classe II – Resíduos não inertes

Classe III – Resíduos inertes.

Os resíduos perigosos são aqueles cujo manuseio inadequado pode apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, em virtude de serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.

Os resíduos não inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos, ou de resíduos classe III – inertes. Podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos classe III são aqueles que, quando amostrados de forma representativa, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

O resíduo industrial é o material resultante de processos industriais. Segundo Missiaggia (2002) podem ser classificados em:

- I. Recicláveis: são aqueles que podem ser inseridos em um novo processo para serem transformados em um novo produto;
- II. Não-recicláveis: são aqueles encaminhados para disposição final, geralmente no solo, pois não puderam ser reciclados devido a fatores financeiros, tecnológicos e sociais.

A recuperação de materiais que agreguem valor comercial é, sem dúvida, uma alternativa interessante de se evitar os problemas de tratamento e disposição final de resíduos sólidos industriais.

Segundo Gerber (1999), a necessidade de tratamento dos resíduos surge devido aos seguintes fatores:

- Escassez de áreas para a destinação final dos resíduos;
- Disputa pelo uso de áreas remanescentes com a população da periferia;
- Valorização dos componentes dos resíduos como forma de promover a conservação de recursos;
- Inertização de resíduos sépticos.

Quanto às razões técnicas e econômicas, a construção civil está entre os setores que apresentam grande potencialidade para o aproveitamento de resíduos sólidos industriais. Isto se deve, basicamente, à necessidade de redução do custo da construção (Cincotto e Kaupatez, 1988), ao grande volume de recursos naturais consumidos e à grande diversidade de insumos usados na produção.

A Tabela 2.9 mostra alguns setores industriais e seus principais resíduos que podem ser usados para a fabricação de argamassa ou concreto.

Tabela 2.9: Setores industriais e seus respectivos resíduos gerados

Indústria	Resíduo gerado
Termoelétrica	Cinzas volantes e Cinzas pesadas
Alimentícia	Casca de arroz
Metalúrgica	Areia de fundição, escória de cobre e escória de aciaria elétrica de alto-forno
Têxtil	Lodo têxtil

Fonte: Cruz (2002)

2.5 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral (Figura 2.5) é um combustível natural fóssil, resultante da transformação da matéria vegetal de grandes florestas soterradas há milhões de anos e sujeitas à ação da pressão, temperatura e bactérias. A pressão do solo, calor e movimento da crosta terrestre produziram a destilação dos produtos gasosos dos

pântanos para formar lignitos. A contínua atividade subterrânea propiciou a redução progressiva do conteúdo gasoso dos carvões, resultando em carvões de diferentes classificações (rank): turfa, lignito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. (RIBEIRO, 2002)



Figura 2.5: Carvão mineral
Fonte: COPELMI, 2011

Os principais elementos que constituem o carvão são carbono e hidrogênio, além de enxofre, nitrogênio, oxigênio e halogênios. O carbono, em função do seu elevado teor, é o principal elemento químico no carvão e está estreitamente ligado ao grau de carbonificação.

O carvão mineral é bastante utilizado tanto para gerar energia elétrica em usinas termelétricas quanto como matéria-prima para produzir aço nas siderúrgicas. Os altos-fornos dessas indústrias exigem um carvão mineral de alta qualidade, que não possuam resíduos: um carvão com alto poder calorífero (que produz muito calor, muita energia), com elevada concentração de carbono. Além desses usos, do carvão mineral pode-se obter gás de uso doméstico (gás de rua). Existe o carvão vegetal, produzido pelo homem através da queima de madeira e de uso bem menos importante (padarias, restaurantes e residências), mas é o carvão mineral – que também foi produzido pela queima de florestas, embora não pelo homem e sim pela natureza, há milhões de anos – que possui maior poder calorífero e tem uso industrial intenso. Esse recurso natural – o carvão mineral – aparece em terrenos sedimentares, especialmente nos dos períodos carbonífero e Permiano, da era Paleozóica. (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2009).

Desde o século XVIII, durante a Revolução Industrial, o carvão mineral começou a ser utilizado em larga escala, como fonte para gerar energia para as máquinas e locomotivas. Atualmente aproximadamente 40 % da eletricidade gerada mundialmente é produzida através do carvão. A indústria de ferro e aço mundial também é fortemente dependente do uso do carvão.

De todos os combustíveis fósseis o carvão é sem dúvida o com maior reserva no mundo. Foi estimado atualmente que há mais de um trilhão de toneladas de carvão em reservas economicamente acessíveis usando a atual tecnologia de exploração de minas. Além de as reservas de carvão serem grandes, elas são geograficamente divididas, sendo espalhadas por centenas de países em todos os continentes. Essa grande quantidade de minas garante um reserva para um grande período de exploração. Se o nível de exploração mundial continuar como atualmente as reservas são suficientes para durar aproximadamente 250 anos.

Ainda mais, significativos avanços tecnológicos continuam a ser feitos de modo a melhorar a eficiência do carvão, fazendo com que mais energia seja retirada e utilizada de uma tonelada de carvão. As reservas atuais de carvão são mais do que cinco vezes maior do que as reservas de petróleo (de duração de aproximadamente 45 anos) e mais do que três vezes maiores das que de gás natural (de duração de aproximadamente 70 anos).

Atualmente a principal aplicação do carvão mineral no mundo é a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas. Em segundo lugar vem a aplicação industrial para a geração de vapor necessário aos processos de produção, tais como secagem de produtos, cerâmicas e fabricação de vidros. Um desdobramento natural dessa atividade é a co-geração ou utilização do vapor aplicado a o processo industrial também para a produção de energia elétrica. No entanto, em todas essas atividades, são gerados subprodutos resultantes da queima de carvão conhecidos como cinzas de carvão mineral.

2.5.1 Produtos da Combustão do Carvão Mineral

Produtos da combustão do carvão são os subprodutos gerados a partir da queima do carvão mineral nos processos de combustão pulverizada ou leito fluidizado. Estes resíduos são denominados de cinzas. No processo de queima, são gerados os seguintes tipos de cinzas:

- Escórias: são resultantes da queima de carvão granulado em equipamentos de pequeno porte, apresentam granulometria mais grosseira e blocos sinterizados com altos teores de carbono incombusto, variando de 5 a 20%;
- Cinzas de fundo (pesadas): material que fica segregado no fundo das fornalhas de combustão pulverizada ou fluidizada, portanto de granulometria maior. Apresenta teores de carbono incombusto variando de 1 a 5%;
- Cinzas volantes (leves): resultam da combustão de carvão pulverizado ou em leito fluidizado. É o material de menor granulometria, constituído, em grande parte, por partículas esféricas com dimensões que variam entre 0.5 μm e 100 μm .

A utilização das cinzas de carvão como subproduto resulta em numerosos benefícios, entre os quais podem ser citados: uma diminuição significativa da necessidade de áreas destinadas aos aterros, a conservação de recursos naturais, um ambiente mais limpo e seguro, a redução de emissão de dióxido de carbono, impulso no desenvolvimento econômico e a redução geral do custo de geração de eletricidade.

Em média 1 kg de carvão produz cerca de 150 g de cinzas, que por sua vez contêm entre 6 e 24 g de carvão incombustível. Cerca de 20% dos resíduos precipitam-se no fundo da câmara de combustão (*cinzas de fundo*), enquanto que os 80% restantes são compostos de partículas finíssimas (*cinzas volantes*), que são recolhidas por meio de filtros especiais instalados ao longo do percurso de saída dos gases de combustão (CHERIAF e ROCHA, 1997).

No Brasil, a geração de cinzas de carvão mineral é bastante elevada, estima-se em quatro milhões de toneladas por ano, e a tendência é que, esse valor aumente devido ao desenvolvimento do setor industrial. Diante disso, a utilização desse subproduto na produção de argamassas e concreto ajuda a minimizar ou estocagem das cinzas geradas. Isto significa que, além de resolver um problema ambiental, o uso das cinzas contribui para as construções de menor custo.

2.5.1.1 Mecanismo de Formação das Cinzas

Segundo Lind (1999), os combustíveis sólidos contêm constituintes inorgânicos que formam as cinzas durante sua combustão. Estes componentes

podem se encontrar no combustível como partículas minerais inclusas — partículas existentes nos interstícios moleculares do combustível — partículas minerais exclusas — partículas dispersas no combustível sem apresentar ligações com a matriz —, sais, e ligações orgânicas com a matriz hidrocarbônica do combustível. A formação das cinzas está relacionada com uma seqüência complexa de mecanismos desencadeados pela combustão do carvão, conforme Figura 2.6.

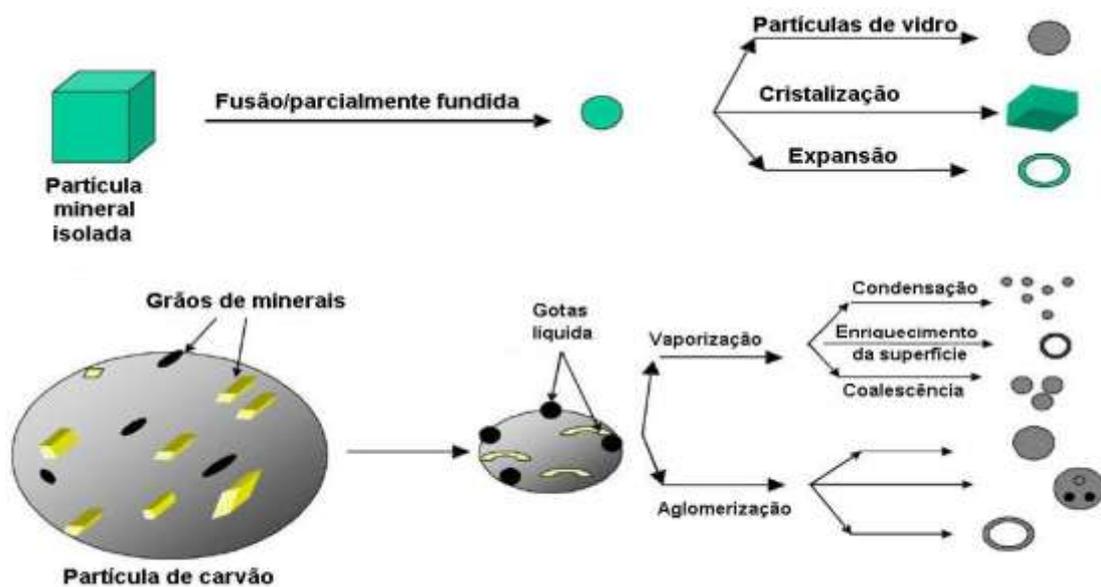


Figura 2.6: Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão

Fonte: PAPROCKI, 2009

No primeiro regime de combustão, a fração da matéria mineral disseminada na matriz (carvão) não perde quantidades consideráveis de massa por vaporização. Entretanto, com o seu consumo e a conseqüente exposição das inclusões minerais à chama, importantes transformações se processam. Após o despreendimento dos voláteis e o consumo do carbono, a superfície da partícula recua e expõe as inclusões minerais, que devido às altas temperaturas (1300 – 1600°C), fundem formando pequenas gotículas, que podem se aglomerar e formar gotículas líquidas maiores. Sendo estas responsáveis pela formação das partículas de cinzas, apresentando geralmente características esféricas, que por sua vez podem aglomerar-se gerando partículas maiores ou sofrer expansão, devido à formação de gases no seu interior (PIRES, 2002).

Gupta et al (1998) e Baxter (1993) indicam que o tipo de material inorgânico e as condições de combustão são os fatores que irão alterar a produção de cinzas, criando vapores, fumos e partículas maiores com diversas composições

Na Figura 2.7 está ilustrado o processo de formação das cinzas definida por Knudsen (2001), obtendo-se ao fim uma distribuição bimodal relacionada ao tamanho das cinzas.

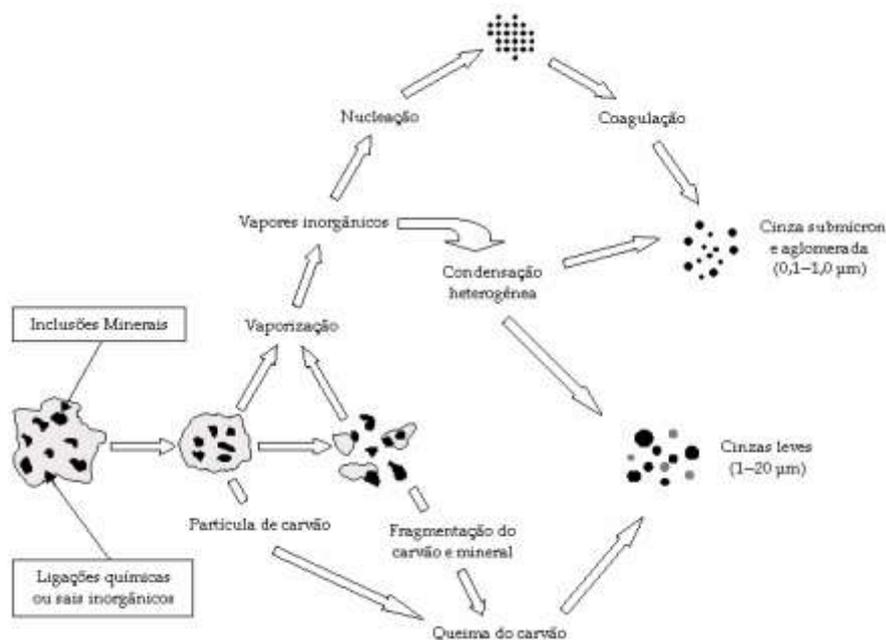


Figura 2.7: Processo de formação das cinzas
Fonte: KNUDSEN, 2001

Esta distribuição bimodal é função de duas classes de mecanismos formadores das cinzas. A primeira engloba a formação de partículas com diâmetros maiores que um μm , geradas pela fragmentação do carvão e a subsequente coalescência destes fragmentos auxiliada pelos vapores. A segunda refere-se à nucleação, condensação e coagulação dos vapores dos sais alcalinos contidos no carvão, gerando partículas submicrométricas (Kaer, 2001 *apud* Baxter, 1998).

A segunda etapa é iniciada com as partículas de vapor agregando-se para formar uma nova partícula através de um processo de nucleação. Em seqüência, estas partículas formadas agrupam-se, passando de um estado já líquido para sólido por um mecanismo semelhante à coagulação, e por isto assim definido. Parte deste

vapor condensa-se e junta-se às partículas coaguladas para formar as cinzas submicrométricas.

2.5.1.2 Importância da Reciclagem de Cinzas de Carvão

Produzidos em todos os estágios das atividades humanas, os resíduos, em termos tanto de composição como de volume, variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. As principais preocupações estão voltadas para as repercussões que podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (solo, água, ar e paisagens). Os resíduos perigosos, produzidos sobretudo pela indústria, são particularmente preocupantes, pois, quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente.

A reciclagem de resíduos pela indústria da construção civil vem desempenhando um papel importante para a sustentabilidade seja diminuindo o impacto ambiental ou reduzindo os custos.

A indústria da construção civil é normalmente o maior usuário dos subprodutos do carvão mineral. Eles estão sendo cada vez mais usados como material aditivo ao concreto para obter melhores propriedades de produtos frescos e endurecidos. O uso de cinzas volantes modifica a composição da pasta de cimento, influencia a hidratação e a microestrutura de argamassas e pastas, a permeabilidade e a resistência do concreto (POON, 1997).

A adição mineral incorporada ao cimento não é um processo recente, originalmente incorporando pozolanas naturais à mistura e algum tempo depois, cinzas industriais, com propriedades semelhantes às primeiras. As pesquisas pioneiras com cinzas residuais datam de 1930 nos Estados Unidos (GARCIA et al, 2006).

Ao usar a cinza de carvão, em vez de estocá-las, evita-se a degradação ambiental e os custos energéticos associados à mineração de matérias-primas virgens. Para cada tonelada de cinzas usadas no lugar de cimento portland cerca de uma tonelada de dióxido de carbono é impedido de entrar na atmosfera da Terra.

Outra vantagem significativa da utilização de cinzas volantes é que ele requer menos água do que o cimento portland, conservando um recurso limitado, ao mesmo tempo, reduzindo a água de um projeto e os custos dos equipamentos.

Pozzobon (1999) afirma que dentre os resíduos industriais originados, a cinza do carvão mineral ocupa lugar de destaque, por estar presente na maioria dos processos de geração de energia. Segundo Depoi (2007), a necessidade de retirar o baixo custo das cinzas geradas em termoelétricas fez com que fossem adotadas práticas de disposição em áreas impróprias e sem as medidas de proteção necessárias. A lixiviação das cinzas gera a possibilidade de que elementos tóxicos possam ter acesso ao lençol freático, contaminando atuais e potenciais fontes de abastecimento de água. Além disso, os elementos também podem entrar na cadeia alimentar através das plantas.

O principal esforço para a redução dos impactos ambientais decorrentes da disposição das cinzas de carvão no meio ambiente vem sendo direcionado no sentido de avaliar as potencialidades das cinzas, para utilização em diferentes processos industriais.

Assim sendo, vários estudos sobre a utilização de cinzas em processos industriais vem sendo desenvolvido buscando minimizar o seu impacto no meio ambiente. Izidoro (2008) cita estudos como:

- Adsorção de gases como SO_x , NO_x , Hg, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos.
- Remoção de íons metálicos tóxicos como Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Cr, Hg, As, Cs e Sr .
- Remoção de fosfato de águas residuárias.
- Adsorção de fluoretos de águas residuárias.
- Adsorção de corantes em soluções aquosas.
- Remoção de fenol em água.
- Estabilização de solos.
- Síntese de materiais para remediação de solos.
- Extração de metais valiosos.
- Extração de carbono não queimado.
- Desenvolvimento de tijolos maciços.
- Desenvolvimento de blocos e tijolos.
- Preenchimento de minas de carvão exploradas.

- Aditivos em cimento e cerâmicos.
- Ladrilhos e refratário.
- Síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica.

2.5.1.3 Cinzas volantes

O carvão é constituído basicamente por uma fração orgânica carbonosa as quais diferentes quantidades e composições de matéria mineral inorgânica, estão associadas. Essa matéria mineral é predominantemente constituída de argilas, com menores quantidades de quartzo, pirita, siderita e calcita (Stach, 1975).

Em função das características de queima a maior parte das cinzas produzidas acompanham os gases de combustão, e em função disso são chamadas de cinzas volantes (ou leves) em contraste das cinzas pesadas (ou de fundo), que permanecem na caldeira, sendo recolhida periodicamente através de processos secos ou úmidos.

Cinzas volantes são resíduos obtidos por precipitação mecânica ou eletrostática dos gases de exaustão de estações alimentadas de carvão.

É a mais comum entre as pozolanas artificiais. As partículas de cinzas volantes possuem formato esférico (Figura 2.8) e tem uma finura muito acentuada, com diâmetros compreendidos entre $1\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$. A superfície específica varia, em geral, de $250\text{ m}^2/\text{kg}$ a $550\text{ m}^2/\text{kg}$ (ALONSO E WESCHE, 1991, apud AZEVEDO, 2002).

A forma esférica das partículas é particularmente vantajosa sob o ponto de vista da exigência de água e a elevada superfície específica indica que o material apresenta uma elevada reatividade com o hidróxido de cálcio (NEVILLE, 1995 *apud* AZEVEDO, 2002)

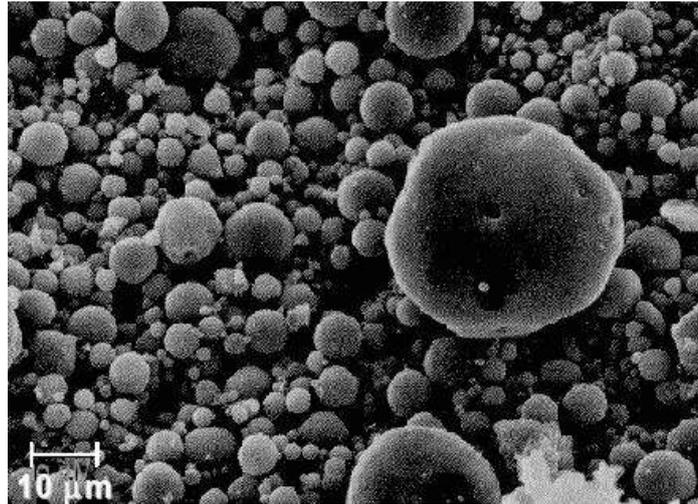


Figura 2.8: Formato das partículas de cinzas volantes
Fonte: AZEVEDO, 2002

A variação no tamanho das cinzas depende do tipo de equipamento utilizado na sua coleta. Em instalações antigas, onde a coleta é feita através de coletores mecânicos, a dimensão das cinzas é superior à das provenientes de centrais mais modernas, que utilizam precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas (ACI *Committee 232*, 1996, *apud* AZEVEDO, 2002).

A norma americana ASTM C 618 classifica as cinzas volantes em dois tipos: classe F e classe C. As cinzas volantes da classe F apresentam baixo teor de cálcio (menos de 10% de CaO) e são obtidos da queima de antracito ou carvão betuminoso e apresentam propriedades pozolânicas, mas não cimentícias. As cinzas volantes da classe C apresentam alto teor de cálcio (entre 10 e 30% de CaO) e são produtos da queima de lignito ou carvão sub-betuminoso e tem propriedades pozolânicas e cimentícias.

Segundo Mehta e Monteiro (1994), a composição química é determinada pelo tipo de carvão utilizado e pela quantidade de material incombustível presente no mesmo.

Entretanto, a maioria apresenta como principais constituintes cristais de sílica, alumina Al_2O_3 , óxido férrico, Fe_2O_3 , e cal, CaO, além de outros componentes em menores quantidades como MgO, Na_2O , K_2O , SO_3 , MnO e TiO_2 , bem como partículas de carbono não consumidas durante a combustão.

Segundo Azevedo (2002), a pozolanicidade das cinzas está intimamente relacionada com o teor de sílica, visto ser a sílica amorfa que se combina com a cal livre e a água dando origem à formação de quantidades suplementares de C-S-H.

A composição química típica da cinza é apresentada na Tabela 2.10.

Tabela 2.10: Composição química da cinza de carvão

Elementos Químicos	Cinza volante %	Cinza pesada %
SiO ₂	58	55,98
Al ₂ O ₃	27,48	26,73
Fe ₂ O ₃	5,66	5,8
MnO	0,03	0,02
MgO	0,88	0,59
CaO	1,68	0,25
Na ₂ O	0,3	2,59
K ₂ O	2,74	1,33
TiO ₂	1,41	-
P ₂ O ₅	0,28	4,61
P.F	1,15	4,61
CO ₂ total	2,3	13,99
C orgânico	0,63	3,79
S total	0,1	0,08
Cl	0	0,02

Fonte: CHERIA e ROCHA, 1997

2.5.1.4 Estudos sobre a utilização de cinzas volantes para uso em concretos e argamassas

Uma revisão da literatura relacionada às pesquisas envolvendo a cinza de carvão mineral como substituto parcial do cimento revelou que existem diversos estudos relacionados aos benefícios incorporados as propriedades mecânicas de argamassas e concretos contendo esta adição.

Andrade e Ceratti (1990) apud Mustelieir (2002) avaliaram blocos de cinza volante e cal, cujo resultado mostrou serem adequados à utilização na construção civil em termos de resistência à compressão simples, mas deficientes quanto à absorção, sendo recomendados para o uso em paredes internas.

Lenzi (2001) apud Mustelier (2002) avaliou 15 argamassas mistas utilizando o traço 1: 2: 9 (em volume) para revestimento, onde variou o teor de substituição do cimento por cinza leve (20, 30, 40 e 50 % em volume) e o teor de substituição de areia por cinza pesada (0, 50 e 100 % em volume). A demanda de água aumentou com o aumento dos teores de cinza pesada, induzindo a uma massa específica reduzida (até 28 %), aumento da exsudação e da absorção de água. Por outro lado, houve um aumento considerável na resistência à compressão a partir de 28 dias juntamente com a identificação de atividade pozolânica entre a sílica amorfa da cinza e o hidróxido de cálcio da cal.

Azevedo (2002) avaliou a trabalhidade, características mecânicas e durabilidade de composições de concretos produzidos com 400 Kg/m³, 500 Kg/m³ e 600 Kg/m³ de ligante e com quantidades de substituição de cimento por cinza volante de 0%, 20%, 40% e 60%. Com os ensaios realizados, foi concluído ser possível produzir concretos com quantidades de substituição de cimento por cinza volante até 40% que atingiram resistência à compressão semelhantes às misturas sem incorporação de cinzas a partir dos 56 dias de idade e cuja trabalhidade e durabilidade foram beneficiadas com adição de cinza.

Erdogdu e Türker (1999) apud Margon (2002) realizaram o estudo de diferentes frações de cinzas volantes em substituição parcial do cimento em argamassas. Foram utilizadas cinzas com alto teor de CaO (12,69%) e com baixo teor de CaO (2,24%). As misturas utilizadas foram compostas por 25% de cinzas volantes e 75% de cimento, em peso. Foi verificado que os melhores resultados de resistência, realizados nas idades de 2, 7, 28 e 90 dias, foram obtidos com as cinzas com alto teor de CaO, sendo que, para os dois tipos de cinzas, quanto mais fina a fração utilizada, maior a resistência à compressão.

Os resultados gerados demonstraram o grande potencial de uso das cinzas de carvão mineral na fabricação de artefatos da construção civil em relação ao seu desempenho mecânico.

2.5.1.5 Estudos sobre a utilização de cinzas volantes no estado do Pará

Através da revisão da literatura percebeu-se a concentração de trabalhos envolvendo subprodutos da combustão do carvão mineral na região Sul. No estado do Pará, as pesquisas acerca da utilização de cinzas volantes iniciaram a pouco

tempo, sendo, portanto, pioneiras na região Norte. Pode-se citar os seguintes trabalhos realizados e já concluídos:

Silva (2009) estudou a influência da cinza volante na pasta de cimento, onde foi analisado a característica da mistura de cimento com a adição de cinzas volantes. Foi determinado um fator a/c de 0,34. Foram feitas misturas de areia, cimento e cinza, em que a cinza substituiu o cimento nos teores de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%. Os resultados mostraram-se interessantes para a utilização da cinza volante como pozolana em mistura com o cimento.

Tancredi (2010) estudou as propriedades do concreto com adição de cinzas em substituição ao cimento Portland. Neste trabalho, foi determinado a proporção de 1:3,5, com duas relações água/aglomerante, 0,28 e 0,4. Foram realizadas misturas com areia, seixo, cimento e cinza, onde a cinza substituiu o cimento nos teores de 10%, 20% e 30%. Nos blocos produzidos foram feitos ensaios de resistência à compressão, DRX, MEV, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e água quimicamente combinada. O autor concluiu que “o uso de cinza de carvão mineral para a fabricação de concreto é muito desejável, além dos aspectos técnicos discutidos observam-se também os parâmetros econômicos que são fundamentais para viabilidade de qualquer projeto bem como os aspectos ambientais que hoje são muito exigidos pela legislação vigente e que naturalmente acarretam uma melhoria da qualidade de vida”.

Outra pesquisa que envolve a utilização da cinza volante foi realizado por Rocha Júnior (2011), que realizou a caracterização física, química e mineralógica da cinza volante utilizando-a na síntese de zeólitas, bem como a utilização deste material zeolítico na remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas. A cinza e os produtos sintetizados foram caracterizados através de métodos de análise química, física e mineralógica como: Difração de Raios-X (DRX), Método de Rietveld, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Granulométrica, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica. Os ensaios de síntese foram realizados a temperaturas de 60, 100, 150 e 190°C, com razões de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 5 e Si/Al de 2,12 a 15, e tempo de reação de 24h. Segundo o autor, os resultados da caracterização da cinza demonstram o potencial de utilização deste como matéria-prima para a síntese de zeólitas, pois apresenta aproximadamente 50% de SiO_2 e Al_2O_3 em sua composição, fases mineralógicas bem definidas, baixo teor de umidade e baixa granulometria ($d_{90} < 10\mu\text{m}$).

Todos os trabalhos descritos acima utilizaram a cinza volante proveniente da empresa Alunorte.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: cinza de carvão mineral, cimento, sílica e água.

3.1.1 Cinza volante

A cinza volante (Fotografia 3.1) utilizada nesta pesquisa é proveniente da refinaria de alumina, Alunorte, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará. É gerada a partir da combustão do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado circulante. Uma relação dos componentes químicos da cinza utilizada neste trabalho com as cinzas de outras pesquisas mostrou que a cinza desta pesquisa contém alto teor de cálcio, visto que durante a queima do carvão é injetado na fornalha o calcário para dessulfurização.



Fotografia 3.1: Cinza volante

Fonte: AUTOR, 2011

Foi realizada análise granulométrica da cinza cujos resultados são mostrados na Tabela 3.1 e Gráfico 3.1, e constatou-se que praticamente a maioria das partículas apresentam tamanho menor que $38\mu\text{m}$. Portanto, a cinza não necessita de tratamento prévio e pode ser utilizada diretamente como uma pozolana na mistura para confecção de argamassa. De acordo com a norma ABNT NBR

12653 este resultado caracteriza o material como cinza volante, visto que o material retido na peneira de 45 μ m está abaixo da porcentagem máxima exigida.

Tabela 3.1: Análise granulométrica da cinza

Peneiras μm	M. retida (g)	% Retida	%Retida Acumulada	% Passante Acumulada
150	1,36	0,68	0,68	99,32
106	9,86	4,93	5,61	94,39
63	40,29	20,15	25,76	74,24
45	24,91	12,46	38,21	61,79
38	22,27	11,14	49,35	50,65
Fundo	101,31	50,66	100	0
Dimensão máxima característica			150 μ m	
Dimensão mínima característica			<38 μ m	
Módulo de finura			1,196	

Fonte: AUTOR, 2011

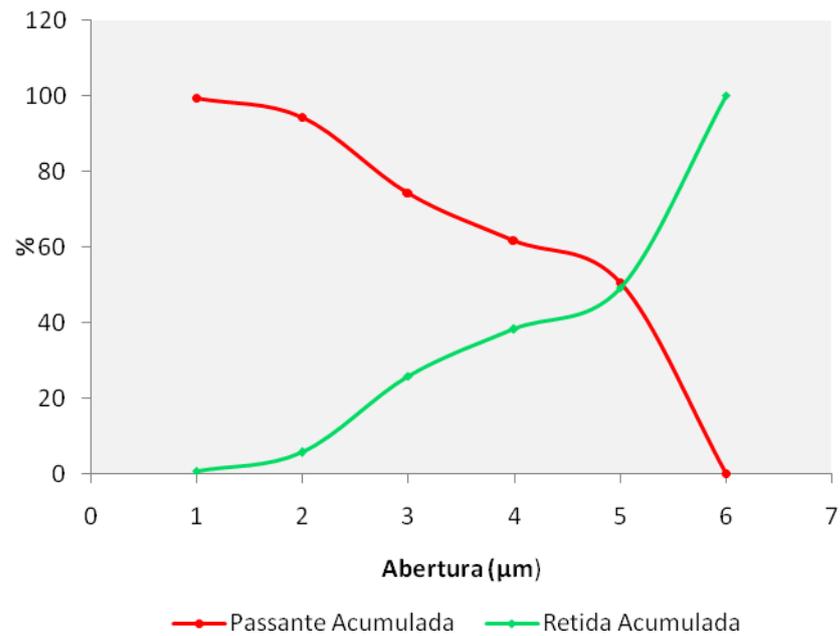


Gráfico 3.1: Análise granulométrica da cinza

Fonte: AUTOR, 2011

Além disso, foi realizada a análise química do material através da fluorescência de raios X, revelando que a cinza é composta, em sua maioria, por sílica, cal e alumina, o que a caracteriza como um material pozolânico segundo a norma ABNT NBR 12653.

De acordo com a norma americana ASTM C 618 as cinzas volantes utilizadas neste estudo pertencem à classe C, visto que apresentam alto teor de cálcio (14%), tendo assim propriedades pozolânicas e cimentícias. Na Tabela 3.2 são fornecidas as concentrações de cada componente.

Tabela 3.2: Análise química da cinza

Composto	Concentração (%)
Al ₂ O ₃	13,69
CaO	14,05
Fe ₂ O ₃	5,03
MgO	1,45
K ₂ O	1,2

Composto	Concentração (%)
Na ₂ O	0,75
MnO	0,04
SiO ₂	33,80
SO ₃	7,33
PF*	21,69
Total	99,03

O gráfico 3.2 representa a caracterização da cinza volante, por difração de raios-X, mostrando a presença de três minerais, calcita, quartzo e anidrita, sendo o quartzo a fase principal.

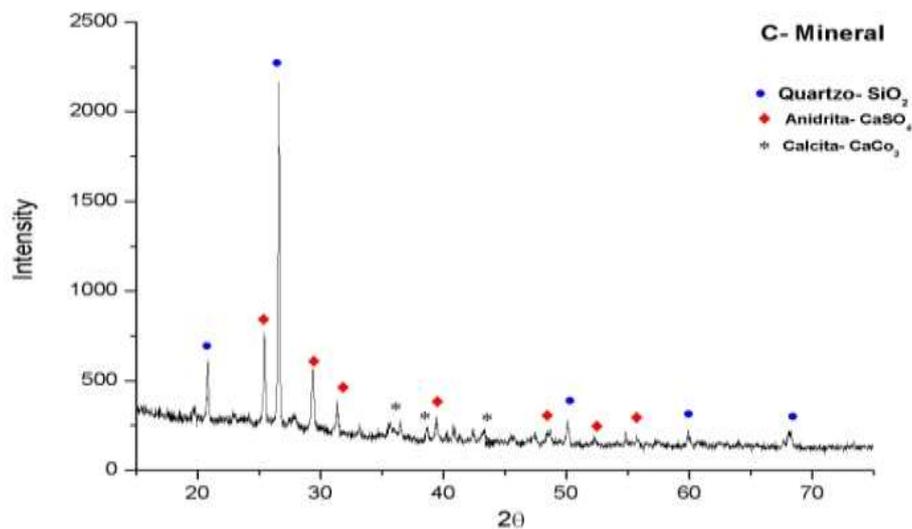


Gráfico 3.2: Difração de raios X da cinza volante

Fonte: AUTOR, 2011

A presença de anidrita e calcita na cinza leve estão ligadas ao processo de dessulfuração interna durante a combustão do carvão mineral, onde calcário (CaCO₃) é inserido para reduzir as emissões de gases como o enxofre (SO₂) na atmosfera, descritas pelas reações apresentadas nas Equações 3.1 e 3.2.



Na Figura 3.1 são apresentadas as micrografias da cinza leve, mostrando partículas de tamanhos e formas bastante variadas, relacionados aos minerais já descritos por DRX. A Figura a apresenta partículas de carbono residual (Ca) do processo de combustão do carvão mineral, na Figura b observam-se grãos de quartzo (Q) bem definidos. Nas Figuras c e f podem ser observados cristais prismáticos ortorrômbicos de anidrita (An). Cristais fibro radiais de mica (M) podem ser observados na Figura d assim como os de hematita (H) também na Figura 30d e em 30,e e nas Figuras e e f são nítidos os cristais romboédricos de calcita (C) (ROCHA JÚNIOR, 2001).

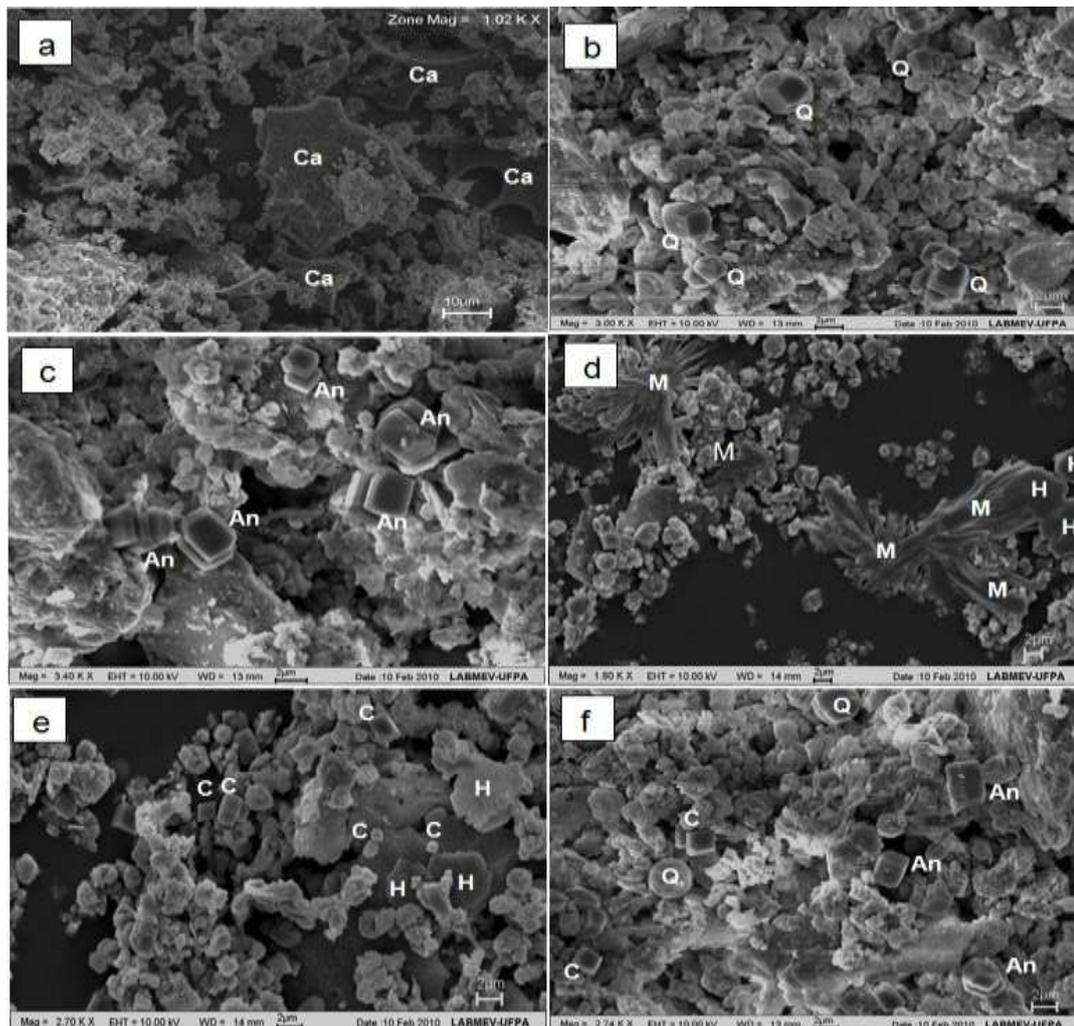


Figura 3.1: Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante

Fonte: ROCHA JÚNIOR, 2011

3.1.2 Cimento

O cimento utilizado para a realização deste estudo foi cimento Portland, com adição de escória, CP II E, classe 32, da marca Poty. Foi escolhido esse tipo de cimento devido à ausência de adição de pozolanas, conforme norma ABNT NBR 11578, permitindo os traços adicionados de cinza volante, que apresentam a reação pozolânica e o traço de referência composto, em sua totalidade, de cimento como aglomerante. A Tabela 3.3 mostra suas principais propriedades segundo o fabricante.

Tabela 3.3: Propriedades do cimento utilizado

Propriedades	Resultado
Resistência à compressão aos 28 dias	≥32 MPa
Tempo de pega (h)	Início: ≥1 Fim: ≤10
Finura: resíduo na peneira 75mm (%)	≤12,0

Fonte: Votorantim Cimentos

3.1.3 Sílica

A Sílica empregada neste trabalho é a mesma comercializada na região de Belém, sendo submetida, após aquisição, à secagem em estufa pelo período de 24 horas e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada análise granulométrica, pois será utilizado o material que estiver abaixo da malha #100 (Tyler), devido a sílica, nesta granulometria, possuir morfologia esférica e alta área superficial.

O agregado miúdo foi caracterizado quanto à granulometria, conforme prescrito nas normas ABNT NBR 7211 e ABNT NBR 7217. A Tabela 3.4 e o Gráfico 3.3 mostram os dados da análise granulométrica da sílica.

Tabela 3.4: Análise granulométrica da sílica

Peneiras (μm)	M. retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
1168	20,11	3,35	3,35	96,65
589	49,62	8,27	11,62	88,38
420	126,10	21,02	32,64	67,36
351	55,98	9,33	41,97	58,03
208	187,38	31,23	73,2	26,8
147	62,71	10,45	83,65	16,35
Fundo	98,1	16,35	100	0
Dimensão máxima característica			1168 μm	
Dimensão mínima característica			<147	
Módulo de Finura			2,46	

Fonte: AUTOR, 2011

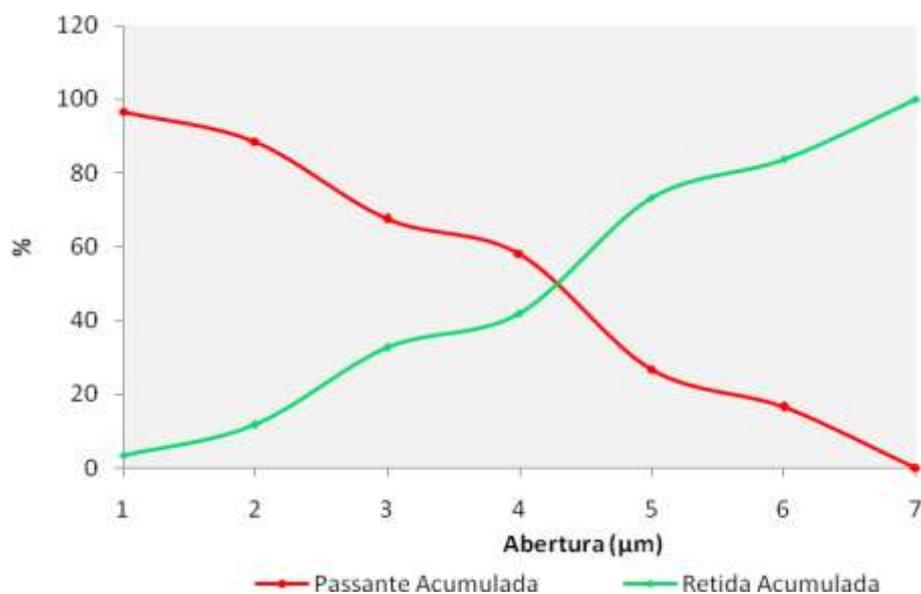


Gráfico 3.3: Análise granulométrica da sílica

Fonte: AUTOR, 2011

3.1.4 Água

Foi utilizada água proveniente do sistema de abastecimento da Universidade Federal do Pará (UFPA), pois é isenta de tratamento químico.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi produzida uma argamassa de referência (sem adição de cinza) para comparação com argamassas adicionadas de cinzas de carvão mineral em substituição ao cimento. A seguir será descrito a metodologia experimental empregada para a obtenção das argamassas.

Após a caracterização dos materiais, foram realizadas misturas, com e sem adição de cinza, utilizando um misturador mecânico (Fotografia 3.2), localizado na Usina de Materiais (USIMAT) da Universidade Federal do Pará. Foram definidas duas relações água/aglomerante (a/ag), 0,4 e 0,8, de acordo com estudos bibliográficos, para comparações nas propriedades mecânicas das argamassas.



Fotografia 3.2: Misturador mecânico

Fonte: AUTOR, 2011

Após o preparo das misturas, em moldes metálicos cilíndricos de tamanho 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura (Fotografia 3.3 a) foram confeccionados corpos de prova (Fotografia 3.3 b), conforme estabelecidos na norma ABNT NBR 7215. O traço utilizado foi determinado em 1:4, devido este traço ser utilizado comercialmente em argamassas de assentamento.



Fotografia 3.3: a) Moldes de tamanho 50 mm x 100 mm b) Corpos de prova

Fonte: AUTOR, 2011

Foi produzida uma argamassa de referência e, posteriormente a cinza substituiu o cimento nos seguintes teores: 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. As misturas entre areia, cimento e cinza foram realizadas de acordo com as proporções indicadas pela Tabela 3.5.

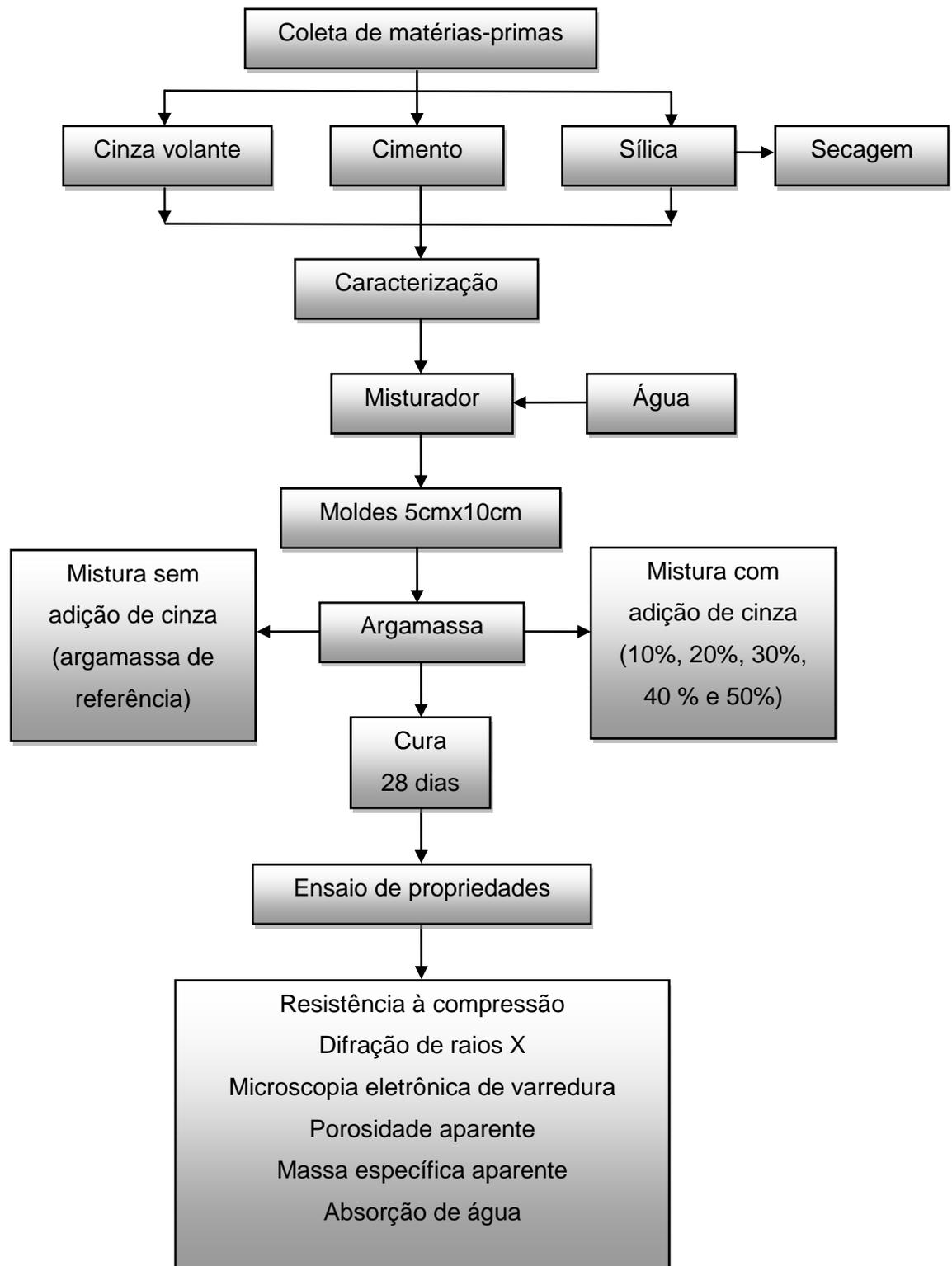
Tabela 3.5: Proporções dos materiais empregados

Mistura	Porcentagem de cinza	Areia (g)	Cimento (g)	Cinza (g)
1	0	1200	300	0
2	10	1200	270	30
3	20	1200	240	60
4	30	1200	210	90

Mistura	Porcentagem de cinza	Areia (g)	Cimento (g)	Cinza (g)
5	40	1200	180	120
6	50	1200	150	150

Fonte: AUTOR, 2011

As argamassas tiveram tempo de cura de 7 e 28 dias, após isso foram feitos ensaios de resistência à compressão, massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água. Também foram realizados ensaios de difração de raios X e análise de microscopia eletrônica de varredura. O fluxograma 3.1 mostra o processo realizado.



Fluxograma 3.1: Metodologia experimental para formulação das argamassas

Fonte: AUTOR, 2011

3.2.1 Resistência a compressão

Os ensaios de resistência à compressão das argamassas formuladas foram realizadas aos 7 e 28 dias de idade, de acordo com a norma ABNT NBR 7215, no laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, utilizando uma prensa CBR manual sem anel dinamométrico, da marca Solotest, conforme Fotografia 3.4.



Fotografia 3.4: Prensa utilizada para teste de resistência à compressão

Fonte: AUTOR, 2011

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

Dentre as diversas técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais recomendada na determinação das fases cristalinas presentes em diferentes materiais.

O equipamento de difração de raios-x, mostrado na Fotografia 3.5, é basicamente um tubo emissor de raios-X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados.



Fotografia 3.5: Equipamento de difração de raios X
Fonte: AUTOR, 2011

Para as análises da cinza e dos corpos de prova, foi feita a preparação que consistiu na pulverização. Posteriormente, as amostras foram submetidas à análise por DRX – Método do pó, utilizando difratômetro Philips (PW 3710), com fonte de radiação de Cu ($K\alpha$) = 1,54 e ângulo de difração (2θ) variando de 4 a 60°, no Centro de Geociências da UFPA.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises microscópicas da cinza volante e das argamassas produzidas foram realizadas no Centro de Geociências da UFPA e no museu Emílio Goeldi. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através da fita adesiva de carbono e posteriormente feita a metalização das amostras com uma película de platina de espessura aproximada de 15 nm, feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25mA. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

3.2.4 Determinação de porosidade aparente, massa específica aparente e absorção de água.

Após o tempo de cura das argamassas, foi necessário avaliar suas propriedades cerâmicas e verificar como se comportavam adicionados em diferentes teores de cinza. Portanto, foi realizado análises do produto acabado tais como:

porosidade aparente PA(%), massa específica aparente MEA (g/cm³) e absorção de água Aa (%). Estes ensaios estão de acordo com a ABNT NBR 6220.

3.2.4.1 Porosidade Aparente - PA (%)

É representada pelo quociente do volume de poros abertos, de cada corpo de prova, pelo volume aparente do mesmo.

A medida da porosidade foi definida através da Equação 3.3.

$$PA \% = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

M_u = massa úmida (g)

M_s = massa seca (g)

M_i = massa imersa (g)

Para a determinação da massa seca, pesaram-se pedaços dos corpos de prova das argamassas produzidas. Posteriormente, cada pedaço foi imerso em água em um vasilhame de porcelana e fervido por duas horas, em seguida foram resfriados em temperatura ambiente ainda imersos na água. Para a determinação da massa úmida, cada pedaço foi retirado da água (após resfriamento) sendo pesados posteriormente. A determinação da massa imersa foi realizada com os pedaços imersos na água de fervura.

3.2.4.2 Massa Específica Aparente - MEA (g/cm³)

É representada pelo quociente da massa, de cada corpo de prova seco, pelo volume aparente, calcula-se em (g/cm³).

A massa específica aparente foi calculada através da Equação 3.4.

$$MEA \text{ g / cm}^3 = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.4)$$

3.2.4.3 Absorção de água (%)

É representada pelo quociente da massa absorvida de água pelo corpo de prova saturado de água pela massa seca do corpo de prova. Calcula-se em (%), de acordo com a Equação 3.5.

$$Aa (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.5)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão apresentados e discutidos os resultados de resistência à compressão, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água.

Para o fator a/ag 0,4, foram feitos testes de resistência à compressão aos 7 e 28 dias.

Para o fator a/ag 0,8, foram determinados resultados de resistência à compressão, absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente aos 7 e 28 dias de idade, e análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura aos 28 dias.

4.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA

O Gráfico 4.1 mostra os resultados de absorção de água das argamassas para a relação a/ag 0,8 aos 7 e 28 dias.

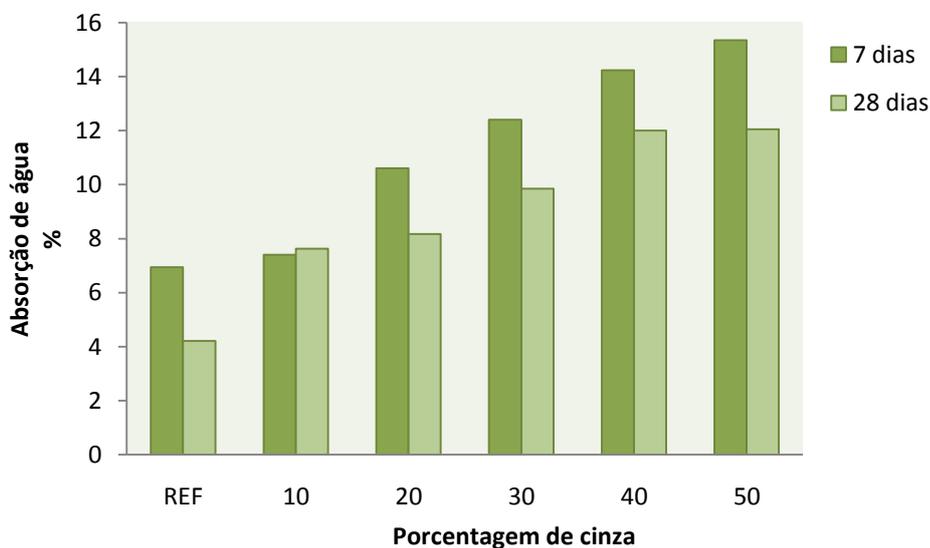


Gráfico 4.1: Absorção de água aos 7 e 28 dias
Fonte: AUTOR, 2011

Através destes resultados pode-se constatar que ocorreu um aumento na absorção de água em todos os teores das argamassas formuladas tanto para 7 quanto para 28 dias. Este fato está possivelmente relacionado com o maior teor de

finos devido ao aumento da quantidade de cinza nas argamassas. Além disso, segundo Scandolara (2010) o acréscimo na absorção de água quando aumentada a relação a/ag é um dos fatores que influenciam esta propriedade sobre os materiais cimentícios. Devido ao excesso de água presente na argamassa, a quantidade que não reagiu para a formação dos hidratos será expelida, formando vazios na matriz de cimento endurecida.

Percebe-se que as adições com 10, 20 e 30% aos 7 dias, apresentam valores bem próximos, havendo um aumento relativo nos teores de 40 e 50%. Comparando-se os dois tempos, verifica-se que houve uma queda no percentual de absorção de água aos 28 dias.

4.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE

No Gráfico 4.2 são apresentados os resultados obtidos das argamassas para a massa específica aparente para a relação a/ag 0,8 aos 7 e 28 dias.

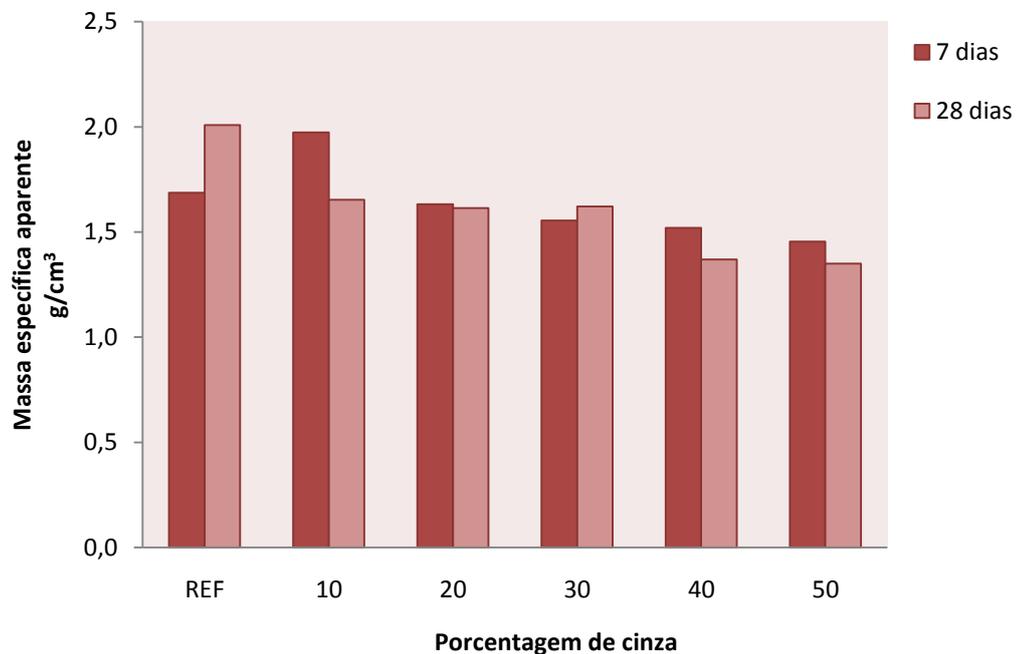


Gráfico 4.2: Massa específica aparente aos 7 e 28 dias

Fonte: AUTOR, 2011

Os resultados encontrados para o traço estudado mostraram que as argamassas com adição de cinza tendem a reduzir a massa específica à medida que aumenta-se o teor desse resíduo, fato ocorrido possivelmente pela redução de

massa específica da mistura quando o cimento é substituído pela cinza volante. No entanto, percebe-se que aos 7 dias, o teor com 10% de cinza apresentou elevada massa específica em relação a argamassa de referência bem como aos outros teores estudados. Aos 28 dias, houve um relativo decréscimo da argamassa de referência comparando-se com a argamassa no teor de 10%. Nota-se que os resultados para os teores de 10, 20 e 30% são bastante próximos, havendo uma queda significativa comparando-os com os teores de 40 e 50%. Ressalta-se que, aos 28 dias, a argamassa de referência e a argamassa adicionada de 30% apresentaram massa específica maiores em relação aos 7 dias

4.3 POROSIDADE APARENTE

O Gráfico 4.3 mostra os resultados de porosidade aparente das argamassas para a relação a/ag 0,8 aos 7 e 28 dias.

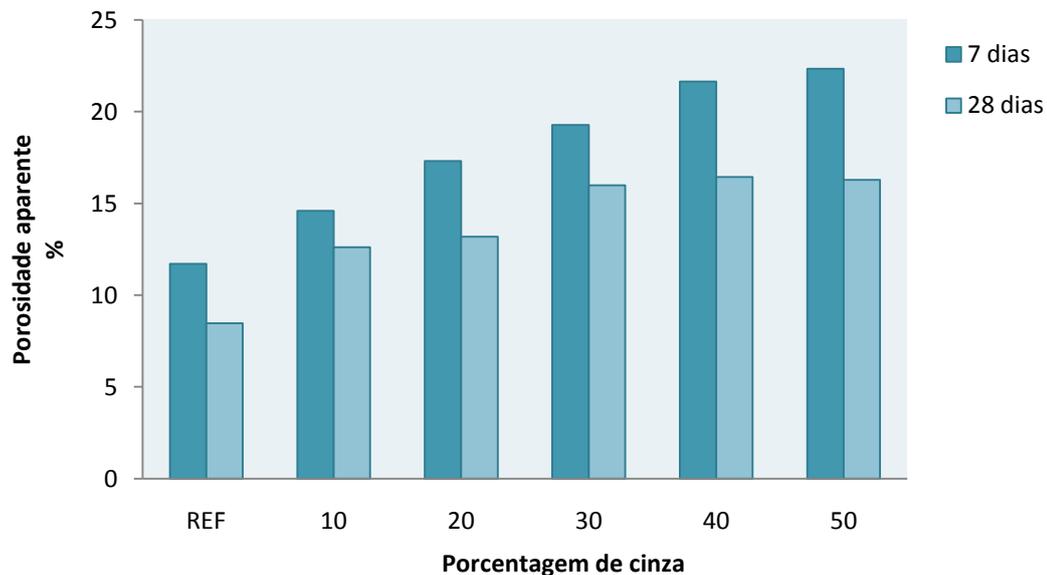


Gráfico 4.3: Porosidade aparente aos 28 dias
Fonte: AUTOR, 2011

Estes resultados revelam um aumento da porosidade aparente com o aumento da adição de cinza, devido a existência de maior espaço livre entre as partículas, resultando em maior porosidade. A argamassa de referência, para os dois tempos, apresentou a menor porosidade, fato este ligado a menor quantidade de finos, enquanto os traços com adição tiveram um aumento significativo quando

comparado com a mistura sem adição. Verificou-se que aos 28 dias o percentual da porosidade aparente apresentou queda significativa quando comparado com o tempo de cura de 7 dias.

4.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

4.4.1 Resistência à compressão aos 7 dias

Nesta etapa, foram realizados ensaios de resistência à compressão, conforme a norma NBR 7215 (ABNT, 1996), na argamassa com adição de cinza volante, bem como nas argamassas sem adição. A argamassa de referência forneceu os parâmetros para a comparação das propriedades desta argamassa com as demais.

O Gráfico 4.4 mostra os resultados de resistência à compressão aos 7 dias para as duas relações a/ag. Para a relação a/ag 0,4 todas as argamassas com adição de cinza apresentaram resultados inferiores quando comparadas com a argamassa de referência. Percebe-se que todos os valores apresentaram-se abaixo de 4 MPA, sendo que para as adições de 40% e 50% as resistências apresentaram resultados mínimos.

Para a relação a/ag 0,8, as argamassas com adição de cinza também apresentaram resultados inferiores quando comparadas com a argamassa de referência. Nota-se que o teor de 10% apresentou resistência inferior à argamassa com adição de 20%. Os teores de 30%, 40% e 50% apresentaram queda significativa se comparado a argamassa de referência.

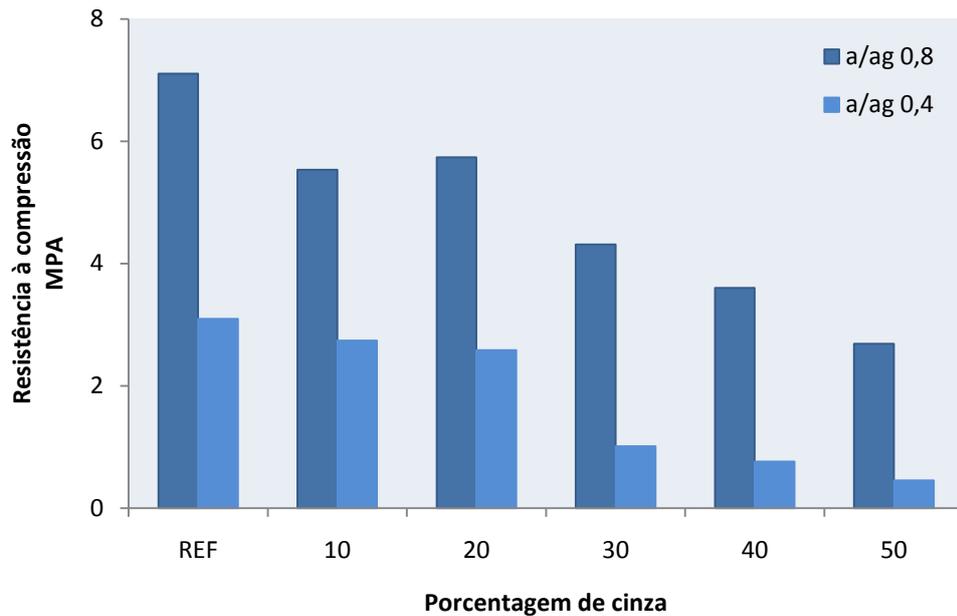


Gráfico 4.4: Resistência à compressão para os dois fatores aos 7 dias
Fonte: AUTOR, 2011

Comparando-se as duas relações a/ag verifica-se, que o aumento na quantidade de água utilizada, gerou um ganho de resistência das argamassas, que é originado pelas diversas reações de hidratação que ocorrem no material.

4.4.2 Resistência à compressão aos 28 dias

O Gráfico 4.5 mostra os resultados de resistência à compressão aos 28 dias para as duas relações a/ag.

A ruptura aos 28 dias, para a relação a/ag 0,4, mostrou que as argamassas com adição de cinza mineral, assim como a ruptura aos 7 dias, apresentam resistência à compressão inferior ao traço de referência. No entanto, a argamassa com 20% de cinza apresentou valor de resistência próximo da argamassa de referência e superior ao traço de 10%, e os teores de 40 e 50% apresentaram uma queda brusca na resistência à compressão. Observa-se que o aumento do teor de cinza volante em substituição ao cimento provocou a redução da resistência nas argamassas curadas à temperatura ambiente. Este comportamento indica que a substituição parcial do cimento por cinzas volantes influencia na resistência a compressão.

Para o fator a/ag de 0,8 aos 28 dias, a argamassa sem adição continua com resistência superior aos outros, no entanto, a adição de 10% de cinza gerou um valor bem próximo a mistura de referência. Os teores de 20 e 30% mostraram resultados próximos um do outro, no entanto, em relação a mistura sem adição de cinza houve um declínio próximo de 5 e 7MPa, respectivamente. Para os teores de 40 e 50%, constatou-se uma queda significativa em relação à argamassa sem adição.

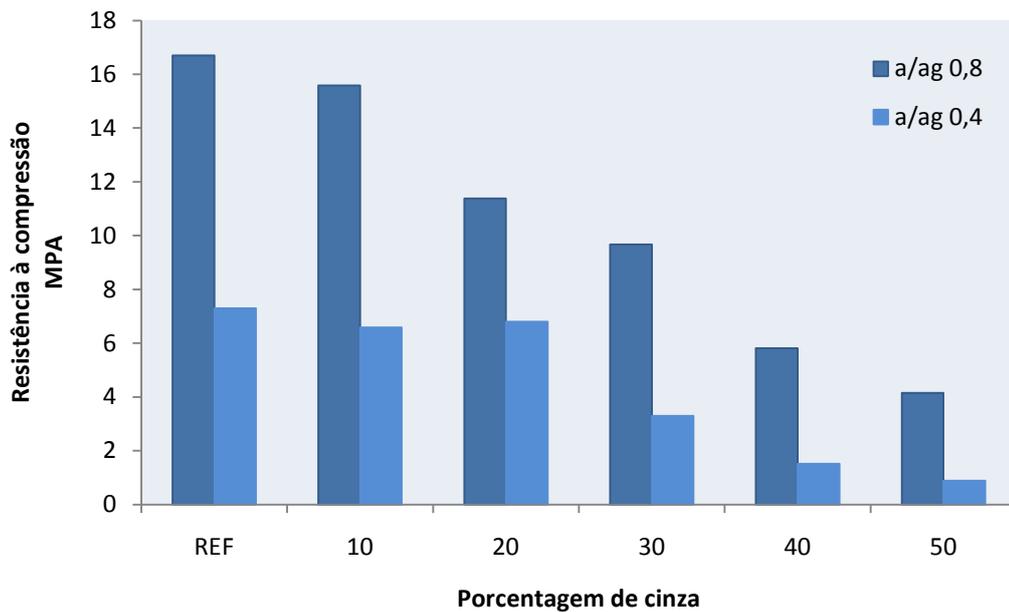


Gráfico 4.5: Resistência à compressão para os dois fatores aos 28 dias

Fonte: AUTOR, 2011

Coerentemente ao tempo de 7 dias, aos 28 dias percebeu-se que o aumento no volume de água acarretou em um expressivo aumento na resistência, fato este ligado a grande quantidade de finos na produção das argamassas, pois quanto maior a quantidade de finos maior será o volume de água empregado.

4.4.3 Comparação das resistências e Aplicação

O Gráfico 4.6 mostra o ganho de resistência das argamassas dos 7 para os 28 dias para as duas relações, ocasionado pelas diversas reações de hidratação que ocorrem no material.

Os resultados de resistência para o fator a/ag 0,4 aos 7 dias de idade apresentaram valores muito baixos, variando de 0,46 a 3,1. Aos 28 dias, houve um aumento significativo nos resultados e estes valores variam entre 0,89 e 7,3 MPA. Para este fator, os resultados de resistência mecânica para as argamassas produzidas aos 28 dias seguem as exigências prescritas na norma ABNT NBR 13281, podendo ser usadas para assentamento e revestimento de paredes e tetos, sendo que a argamassa de referência e as argamassas adicionadas de cinza nos teores de 10% e 20% se enquadram no tipo II ($\geq 4,0$ e $\leq 8,0$ MPA), enquanto que as argamassas com adição de 30%, 40% e 50% enquadram-se no tipo I ($\geq 0,1$ e < 4 MPA).

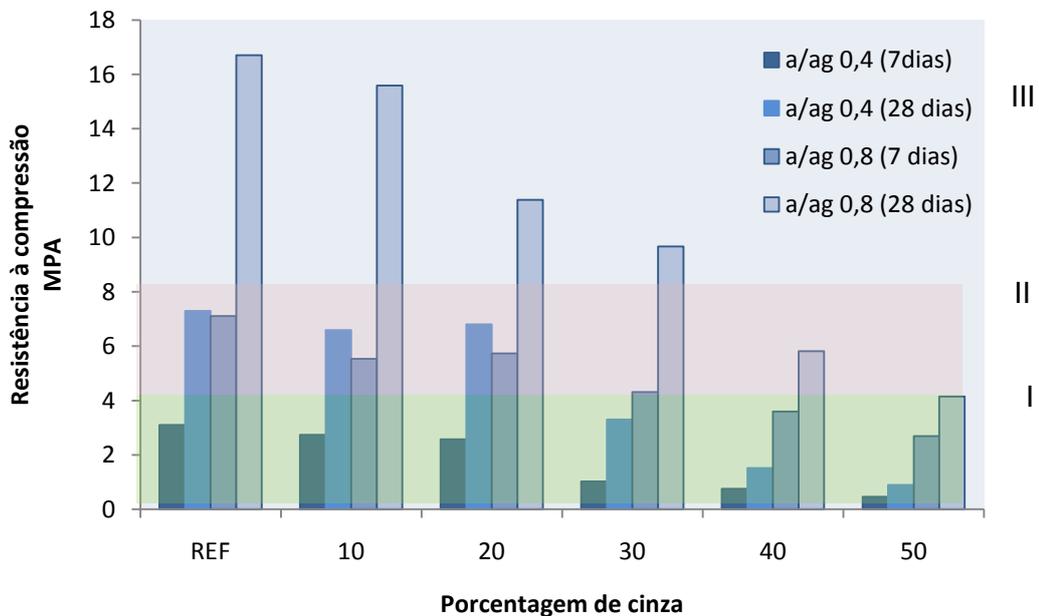


Gráfico 4.6: Comparação das resistências

Fonte: AUTOR, 2011

Para o fator a/ag 0,8, aos 7 dias, percebe-se que os resultados ficaram bem próximos dos valores de resistência aos 28 dias para o fator a/ag 0,4, sendo que a argamassa de referência e as argamassas adicionadas de 10% e 20% apresentaram valores inferiores, no entanto os teores de 30%, 40% e 50% apresentaram um aumento expressivo. Comparando-se o fator a/ag para as duas idades, percebe-se um acréscimo de até 10MPa na resistência, o que mostra o aumento da resistência com o decorrer do tempo.

De acordo com a norma ABNT NBR 13281, as argamassas produzidas aos 28 dias com relação a/ag 0,8, podem ser utilizadas para assentamento e revestimento de paredes e tetos, visto que os resultados de resistência mecânica seguem as exigências prescritas nesta norma. A argamassa de referência e as argamassas adicionadas de cinza nos teores de 10% e 20% e 30% se enquadram no tipo III (> 8,0 MPA), enquanto as argamassas com adição de 40% e 50% são enquadradas no tipo II.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nesta etapa, foi realizada a análise de fases cristalográficas das argamassas produzidas com o fator a/ag 0,8, através da difração de raios-X. Esta análise mostra uma redução das fases principais do cimento (silicatos e aluminatos) com o aumento no teor de cinza, devido ao aumento do teor de sílica livre. Isto influencia na diminuição das propriedades mecânicas das argamassas, o que esclarece a queda na resistência à medida que se aumenta o teor de cinza.

Os ensaios de difração de raios X indicaram que as fases cristalinas observadas nas amostras são similares às presentes nas matérias primas empregadas na formulação das argamassas, havendo, portanto a predominância do quartzo, além da portlandita e calcita.

Para a argamassa de referência, foi identificado um pico relevante de Portlandita (CH), conforme mostra o Gráfico 4.7.

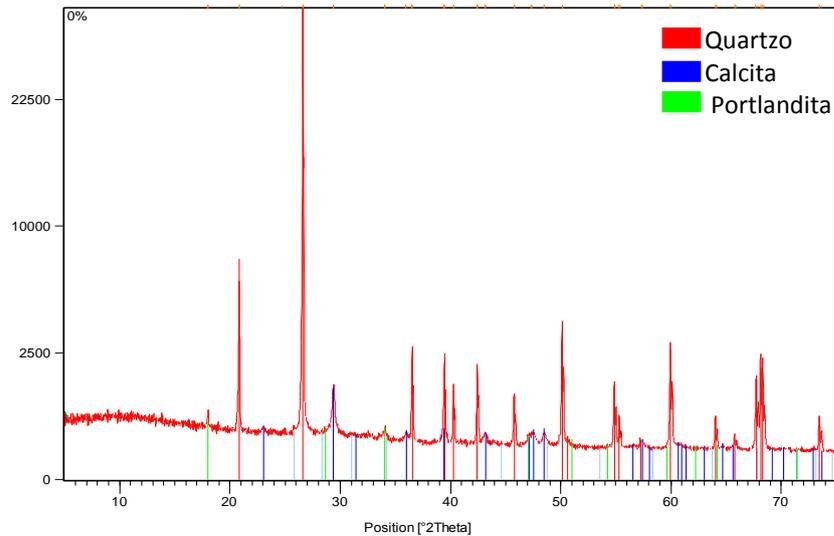


Gráfico 4.7: Difratoograma de raios X para a argamassa de referência

Fonte: AUTOR, 2011

A argamassa com adição de 10% de cinza volante apresentou picos menores de CH, quando comparado ao traço de referência, como mostra o Gráfico 4.8.

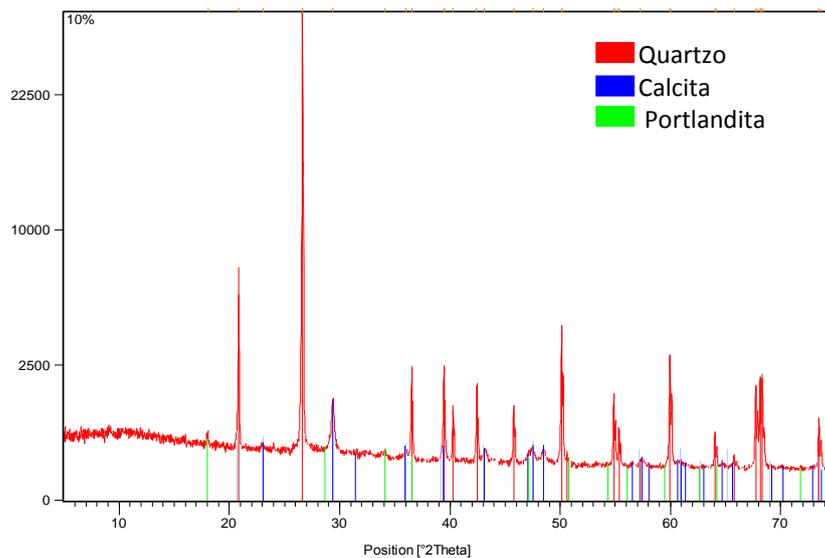


Gráfico 4.8: Difratoograma de raios X para a argamassa com adição de 10%

Fonte: AUTOR, 2011

Para as adições de 20 e 30% (Gráficos 4.9 e 4.10), a redução de CH continua evidenciado, isto pode ser esclarecido pela combinação do CH com a cinza e também pela produção de CH, já que existe menor quantidade de cimento na mistura.

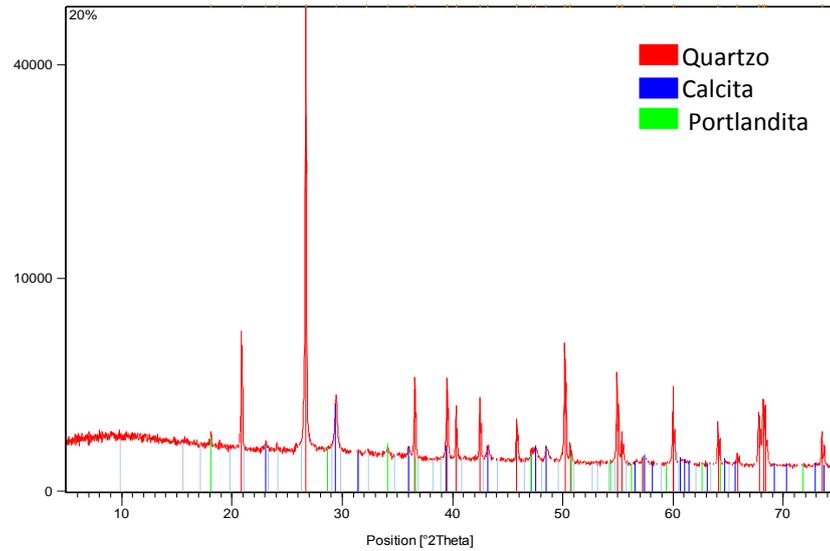


Gráfico 4.9: Difratoograma de raios X para a argamassa com adição de 20%

Fonte: AUTOR, 2011

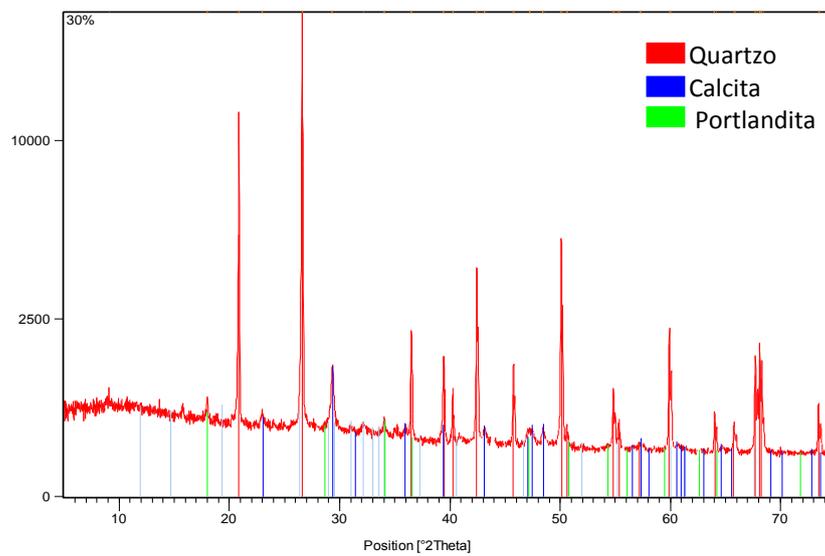


Gráfico 4.10: Difratoograma de raios X para a argamassa com adição de 30%

Fonte: AUTOR, 2011

Em coerência, para as teores de 40 e 50%, observou-se que a portlandita foi totalmente consumida, conforme mostram os Gráficos 4.11 e 4.12.

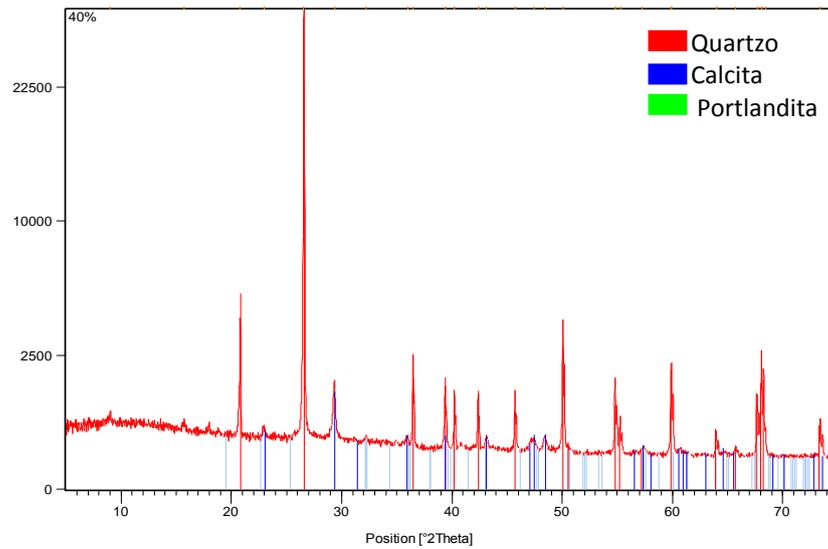


Gráfico 4.11: Difratoograma de raios X para a argamassa com adição de 40%

Fonte: AUTOR, 2011

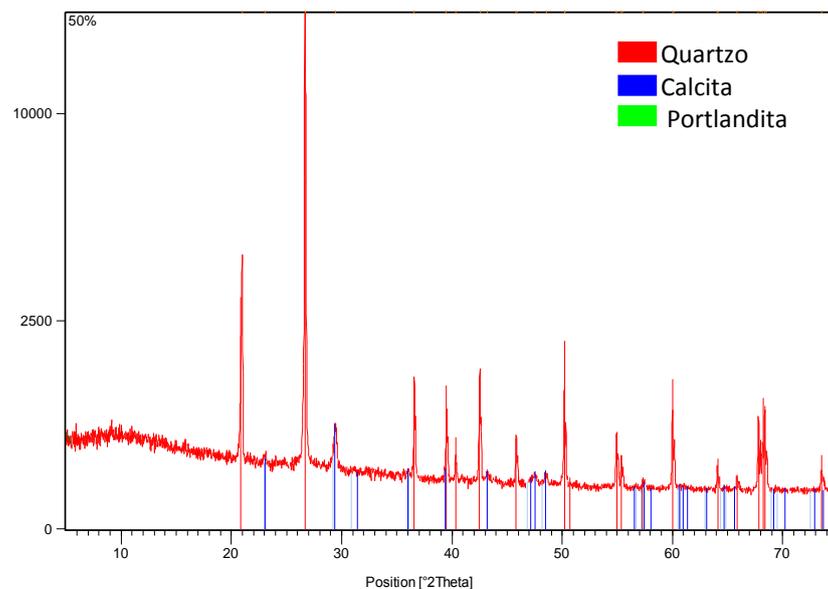


Gráfico 4.12: Difratoograma de raios X para a argamassa com adição de 50%

Fonte: AUTOR, 2011

De modo geral, foi observado que as argamassas contendo cinza apresentaram picos menores de hidróxido de cálcio em relação à argamassa de referência, pois o desenvolvimento das reações pozolânicas é feita com a combinação da sílica presente na cinza e o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação dos silicatos do cimento. O Gráfico 4.13 apresenta os difratogramas sobrepostos para efeito de comparação.

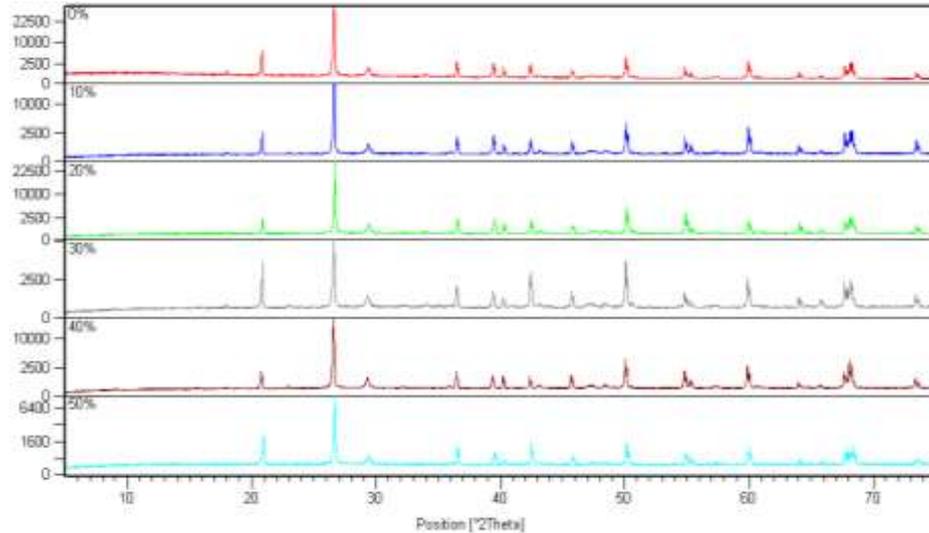


Gráfico 4.13: Comparação dos difratogramas de raios X para todos os teores

Fonte: AUTOR, 2011

Ressalta-se que, em todas as argamassas formuladas não houve picos relacionados ao silicato de cálcio hidratado (CSH), produto da reação pozolânica entre os resíduos e o cimento, o que está provavelmente relacionado à baixa cristalinidade do silicato formado.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir, serão apresentadas as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura das argamassas de referência e com adição de 10% e 40% de cinza, para a relação a/ag 0,8. Com isso, é possível observar alguns aspectos da interface entre o agregado e a matriz de pasta ou cimento, zona de transição (ZT), além da presença de poros de grandes diâmetros. Também serão mostrados dados de composição qualitativa e informações sobre a composição química em regiões das amostras obtidos por dispersão de energia (EDS).

Através da análise por MEV das misturas verificou-se que, a substituição parcial do cimento por cinza volante influencia na microestrutura das argamassas. A análise espectroscópica realizada em alguns pontos identificou os diferentes elementos presentes nas argamassas.

A Figura 4.1 apresenta a imagem obtida por MEV da superfície fraturada da argamassa de referência, onde analisando a figura observa-se a pouca formação de

poros, devido, possivelmente, a ausência de cinza volante. Observa-se também, a presença de quartzo, a matriz de cimento (4) e a formação da portlandita (1 e 2).

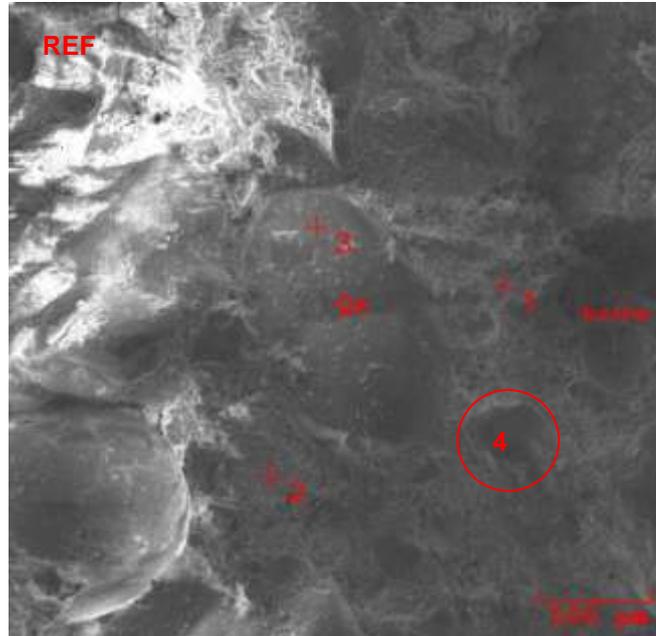


Figura 4.1: Microscopia eletrônica de varredura da argamassa de referência

Fonte: AUTOR, 2011

O espectro da análise EDS apresentado nos Gráficos 4.14 e 4.15 apresentam a concentração dos elementos químicos encontrados nas regiões 1 e 2 respectivamente, detectando a presença dos seguintes elementos: cálcio, silício, alumínio, potássio, carbono, ferro e sódio (região 1), sendo o cálcio em maior concentração, fato ligado, possivelmente à formação da portlandita.

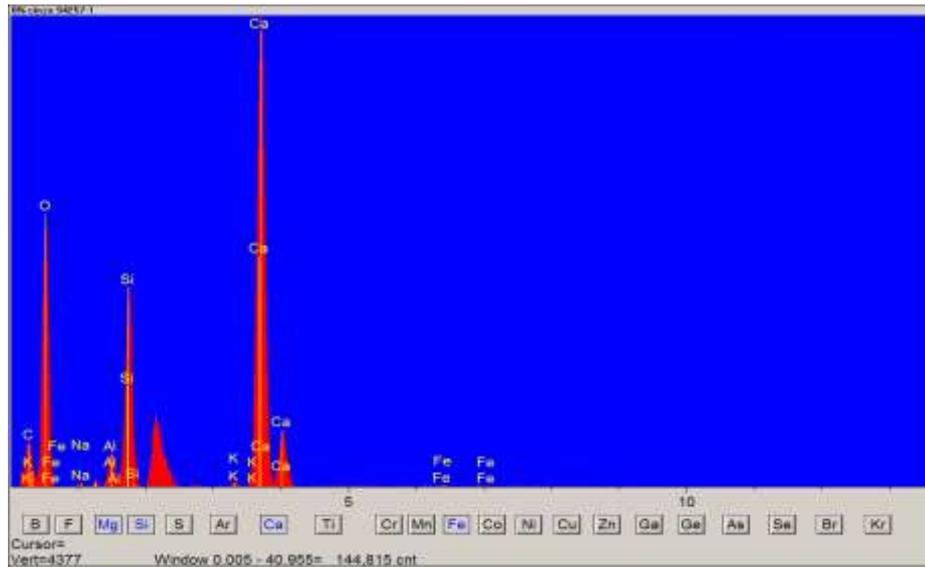


Gráfico 4.34: Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 1

Fonte: AUTOR, 2011



Gráfico 4.45: Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 2

Fonte: AUTOR, 2011

O espectro da análise EDS apresentado no Gráfico 4.16 apresenta a concentração dos elementos químicos encontrados na região 3, detectando a presença dos seguintes elementos: cálcio, silício, alumínio, potássio, carbono, ferro e sódio, sendo o silício em maior concentração.

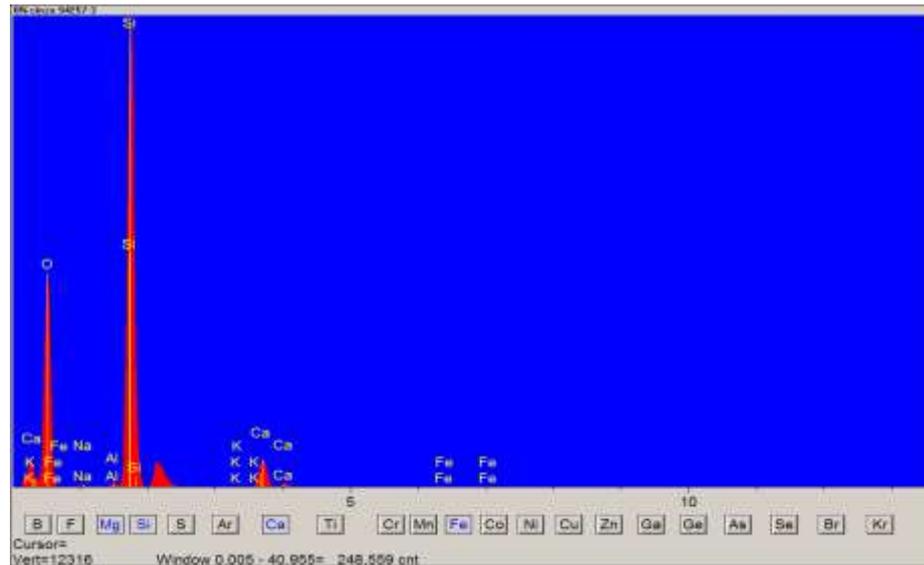


Gráfico 4.56: Elementos químicos identificados na argamassa de referência através do espectro EDS na região 3

Fonte: AUTOR, 2011

A Figura 4.2 apresenta a imagem obtida por MEV da argamassa com adição de cinza de 10% em relação ao cimento. Pode-se verificar que há uma melhor homogeneização na mistura, além disso, nota-se a pouca formação de poros.

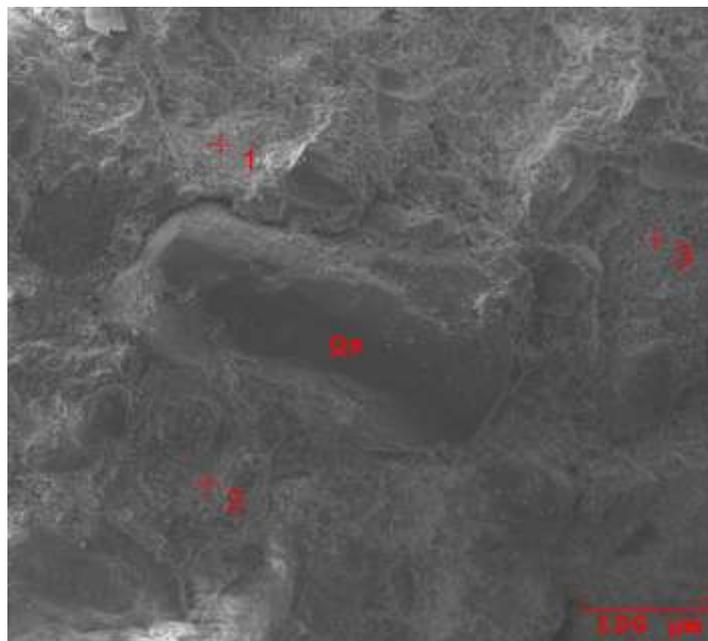


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura da argamassa com 10% de cinza

Fonte: AUTOR, 2011

O espectro da análise EDS apresentado nos Gráficos 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam a concentração dos elementos químicos encontrados nas regiões 1, 2 e 3 respectivamente, na argamassa com adição de 10% de cinza, detectando a presença dos seguintes elementos: cálcio, silício, alumínio, potássio, carbono, ferro e sódio, sendo o cálcio e o oxigênio em maior concentração, fato ligado, possivelmente à formação da portlandita.

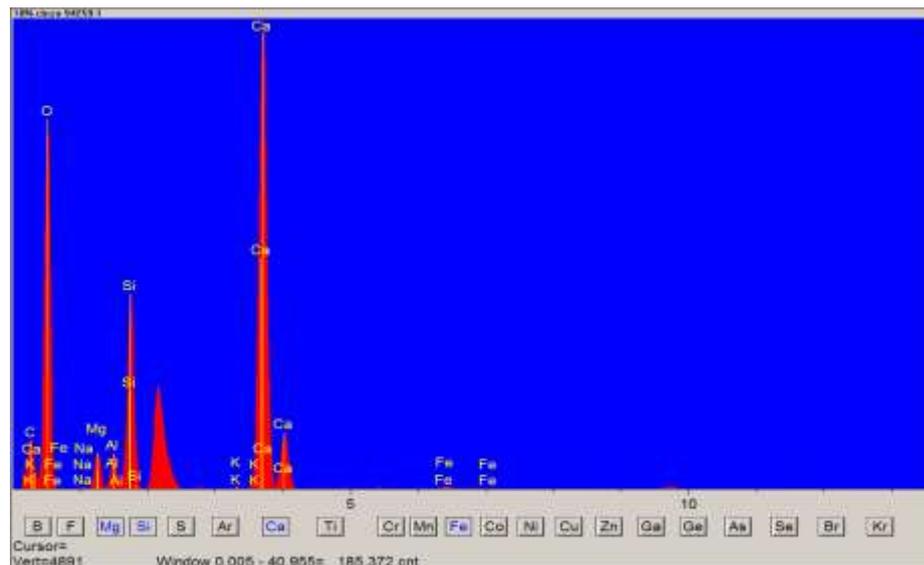


Gráfico 4.67: Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% de cinza através do espectro EDS na região 1

Fonte: AUTOR, 2011

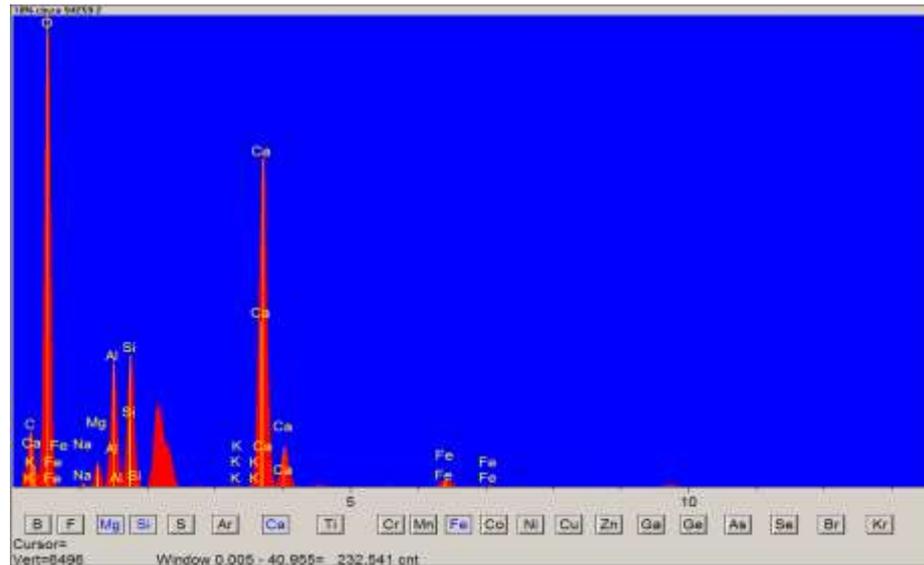


Gráfico 4.78: Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% através do espectro EDS na região 2

Fonte: AUTOR, 2011

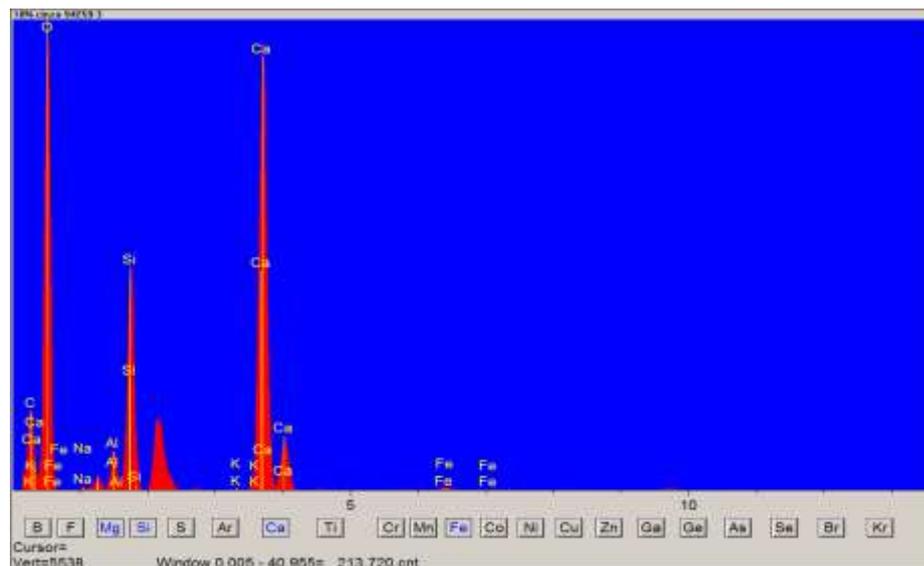


Gráfico 4.89: Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 10% através do espectro EDS na região 3

Fonte: AUTOR, 2011

A Figura 4.3 apresenta a imagem obtida por MEV da argamassa com adição de 40% de cinza em relação ao cimento. Observa-se a maior quantidade de resíduo, apresentando grânulos mais frágeis que se desintegram mais facilmente. A formação de poros é maior quando comparado com as argamassas de referência e com adição de 10% de cinza devido a maior quantidade de resíduo adicionado. Há uma forte concentração de quartzo.

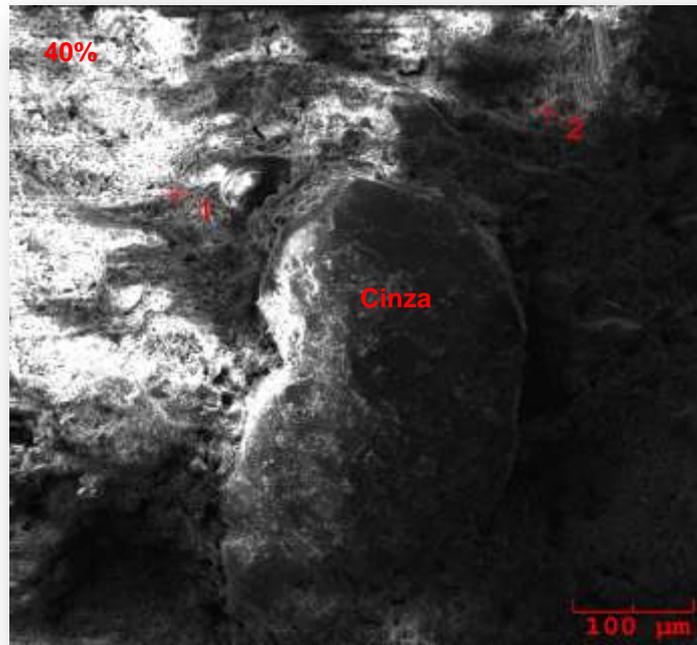


Figura 4.3: Microscopia eletrônica de varredura da argamassa com 40% de cinza
Fonte: AUTOR, 2011

O espectro da análise EDS apresentado nos Gráficos 4.20 e 4.21 apresentam a concentração dos elementos químicos encontrados nas regiões 1 e 2 respectivamente, na argamassa com adição de 40% de cinza, detectando a presença dos seguintes elementos: cálcio, silício, alumínio, potássio, carbono, ferro e sódio, sendo o cálcio e o silício em maior concentração.

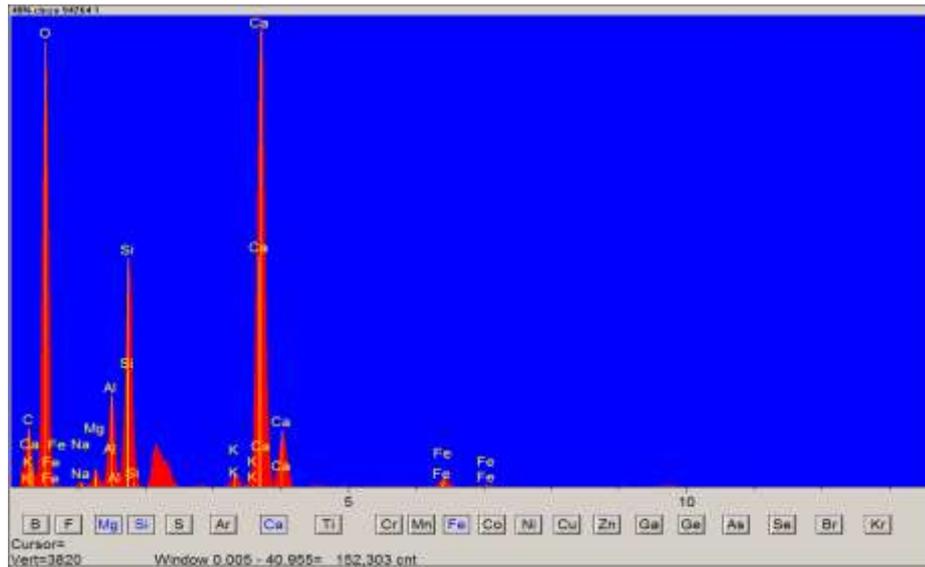


Gráfico 4.20: Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 40% através do espectro EDS na região 1

Fonte: AUTOR, 2011

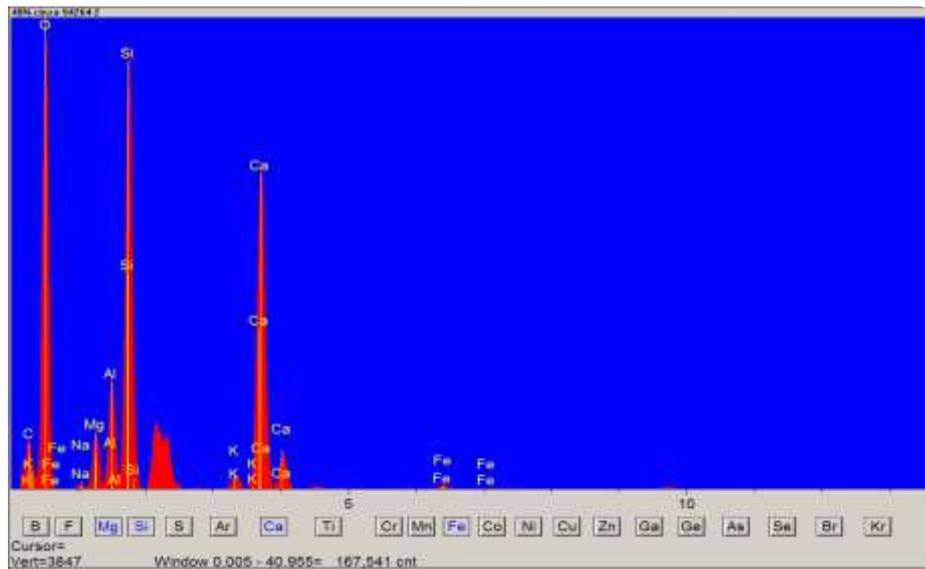


Gráfico 4.21: Elementos químicos identificados na argamassa com teor de 40% através do espectro EDS na região 2

Fonte: AUTOR, 2011

5 CONCLUSÃO

A metodologia de avaliação de cinzas volantes de caldeiras de leito fluidizado como substituinte ao aglomerante de estudo deste trabalho, forneceu valores de desempenho satisfatórios quando comparados com os dados da literatura.

A resistência à compressão, tanto aos 7 dias quanto aos 28 dias, para os dois fatores a/ag das argamassas com adição de cinzas foram menores que o traço de referência. Comparando-se cada fator, isoladamente, para os dois tempos de cura, percebe-se um aumento significativo na resistência mecânica. O aumento no teor de cinza na mistura é proporcional a redução de resistência à compressão dos corpos de prova devido à redução nos componentes básicos do cimento, como silicatos e aluminatos de cálcio. Ainda assim, estes resultados demonstram a viabilidade da substituição de cimento pelas cinzas volantes para uso em diferentes tipos de aplicações. Estudos mostram que a tendência dos valores de resistência à compressão é aumentar conforme o avanço do tempo de cura, devido ao desenvolvimento das reações pozolânicas, que são possibilitadas pelo alto teor de sílica nas partículas de cinza e que reagem com o CH produzido pelas reações de hidratação do cimento.

O ensaio de difração de raios X para o fator a/ag 0,8, mostrou a queda do componente hidróxido de cálcio (Portlandita) com o aumento no teor de cinzas, sendo que, em 40% e 50% houve o consumo total desse elemento. Foi observado que as argamassas contendo cinza apresentaram picos menores de hidróxido de cálcio em relação à de referência, pois o desenvolvimento das reações pozolânicas é feita com a combinação da sílica presente na cinza e o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação dos silicatos do cimento. Assim sendo, a substituição do aglomerante pelo resíduo estudado pode ser efetuada com sucesso em teores de até 30% na produção de argamassas.

A análise microestrutural permitiu concluir que a resistência mecânica das argamassas está relacionada com a concentração de cinzas inertes presentes e com a dispersão do resíduo na argamassa.

Em relação à absorção de água e porosidade aparente, pode-se perceber um crescimento conforme o aumento da quantidade de cinzas. Verificou-se também, que conforme o aumento no tempo de cura, a absorção de água e a porosidade aparente diminuíram.

Quanto à massa específica aparente, observou-se uma queda a medida que se adiciona cinza volante, devido à incorporação de finos na formulação das argamassas.

No geral, os ensaios mostraram que a produção de argamassas contendo cinzas volantes de carvão mineral é interessante para a indústria de construção civil não só na parte técnica como também em aspectos econômicos e ambientais. A cinza possui pouco ou nenhum valor comercial e a fabricação de argamassas à base desse material, viabiliza a economia de consumo de materiais, além de diminuir a estocagem desse resíduo contribuindo para a minimização de estocagem de rejeitos, bem como para o desenvolvimento sustentável.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da adição de aditivos aceleradores e retardadores de reação no desempenho mecânico;
- Utilizar relações de a/ag diferentes;
- Avaliar a influência da substituição de areia por cinzas volantes em diferentes teores na produção de argamassas;
- Realizar estudos com as cinzas pesadas;
- Variar a granulometria do agregado.

REFERÊNCIAS

ALSTOM POWER SERVICES. **FiCirc™ CFB Treinamento Operacional**. 2006

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM C618: **Standart specification for coal fly ash and raw of calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete** Philadelphia, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

NBR 10004: **Resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.

NBR 6220 : **Determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e total**.

NBR 11578: **Cimento Portland comum: Especificação**. Rio de Janeiro, 1991.

NBR 12653: **Materiais Pozolânicos**. Rio de Janeiro, 1992.

NBR 7211: **Agregado para concreto**. Rio de Janeiro, 1983.

NBR 7215: **Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.

NBR 7217: **Agregados: Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 1987.

NBR 13281: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes**. 2002, 456 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

BATTAGIN, A. F. **Uma breve Historia sobre cimento Portland**, disponível em:< http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml >, acesso em 28 de Janeiro de 2011.

BAXTER, L. L. **Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach**. Biomass and Bioenergy, Vol. 4, nº2, pp 85 – 102, 1993.

BAXTER, L. L., MILES, T. R., MILES, T. R. J., JENKINS, B. M., milne, T., DAYTON, D., BRYERS,R. W., ODEN, L. L. **The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences**. Fuel Processing Technology, nº 54, 1998, 47–78.

CARVALHO, A. G. **Energia de Ativação dos Concretos Experimentação e Modelagem**. 2002, 134 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. **Caracterização dos resíduos industriais do estado de Santa Catarina e as possibilidades de valorização na construção civil**. In: Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 1º. Anais., Canela, 1997, p. 81-92.

CINCOTTO, M.A. e KAUPATEZ, R.M.Z. **Seleção de materiais quanto a atividade pozolânica**. Tecnologia de edificações. São Paulo: IPT-PINI,1988, pp.23-26

COPELMI – Mineração Ltda. Disponível em: <http://www.copelmi.com.br/>. Acesso em 17 de Junho de 2011.

CRUZ, A. A. F. **Estudo sobre a utilização do resíduo da queima da biomassa em argamassas**. 2002, 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de sílica ativa**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

DEPOI, F. S. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas**. 2007, 71p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DIAMOND, S. **Cement paste microstructure**. In: Hydraulic cement pastes: their structure and properties, 1976, Sheffield: Proceedings. University of Sheffield, 1976. p.2-30.

GARCIA, T. L., NAVES, V. C., ALVES, J. D., BARROS, B. C., RODRIGUES, C. S. G., PEREIRA, E. A. A., ATAÍDES, R. L. A. **Substituição de parte do cimento por finos inertes de pedra em concretos com baixo fator a/c**. IV Seminário de Iniciação Científica. Goiânia, 2006. Curso de Engenharia Agrícola. Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás.

GERBER, Wagner. **Impacto ambiental: resíduos sólidos e reciclagem**. Pelotas: UCPEL, 1999. 40p.

GUIMARÃES, J. E. P. **A Cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**. Editora Pini Ltda, São Paulo, 1997. p.176-191.

GUPTA, R. P.; WALL, T. F.; KAJIGAYA, I.; MIYAMAE, S.; TSUMITA, Y. **Computer-Controlled Scanning Electron Microscopy of Minerals in Coal - Implications for Ash Deposition**. Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 24, p. 523–543, 1998.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.** 2008 Dissertação (Mestrado em Ciências) – Tecnologia nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Pulo, São Paulo

JOHN, V. M. **Repensando o papel da cal hidratada nas argamassas.** In: V Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Anais...CD ROM. São Paulo: ANTAC, 2003. p. 47 – 63.

KNUDSEN, S., K. **Numerical investigation of ash deposition instraw-fired boilers – Using CFD as the framework for slagging andfouling predictions.** 2001. Tese de doutorado, Instituto de Tecnologia em Energia, Universidade de Aalborg, Dinamarca.

LARANJEIRA, E. B. **Adição de escória granulada de alto-forno em argamassas de cimento Portland: influência na resistência mecânica, composição de fases e microestrutura.** 1991. Dissertação (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete.** 3ª ed. Londres: Ed. Arnold, 1970.

LIND, T. **Ash formation in circulating fluidized bed combustion of coal and solid Biomass.** 1999. Dissertation (Doctor of Technology) - Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.

MARGON, P. V. **Influência do uso das cinzas de carvão mineral de termelétricas em argamassas de revestimento: dosagem por curvas granulométricas.** 2002. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MAGALHÃES, A. G. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno.** 2007, 238 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais,** 2ª ed, São Paulo, Editora Pini, 1994.

MISSIAGGIA, R. R. **GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS: Caso Springer Carrier.** 2002, 116 p. Dissertação (Mestrado em Administração) - Programa de Pós-Graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre.

MUSTELIER, N. L. **Avaliação do desempenho de blocos e argamassas com cinzas de carvão mineral incorporada para aproveitamento em conjuntos habitacionais.** 2002, 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NEVILLE, A. **Propriedades do concreto**. São Paulo, Editora Pini, 1997.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009, 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PERUZZI, A.P. **Comportamento das fibras de vidro convencionais em matriz de cimento Portland modificada com látex e adição de sílica ativa**. 2002. Dissertação (Mestrado em Arquitetura) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

PIRES, M. **Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas visando a avaliação do impacto ambiental e a síntese de zeólitas**. Barcelona: FAPERGS, 2002. 53 p. (Relatório Final).

POON, C. S., WONG, Y. L. & LAM, L. **The Influence of Different Curing Conditions on the Pore Structure and Related Properties of Fly-Ash Cement Pastes and Mortars**. Construction and Building Materials, Vol. 11. Great Britain, p.383-393, 1997.

PORTAL SÃO FRANCISCO – MEIO AMBIENTE – FONTE DE ENERGIA.CARVÃO MINERAL. [on line]. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-carvao-mineral/carvao-mineral-2.php>>, acesso em 31 de outubro de 2010.

POZZOBON, C. E. **Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**. 1999, 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING, T. **Materiais de construção civil**. 2ª Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2002. 101 p.

ROCHA JÚNIOR, C. A .F. **Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}** . 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

SANTANA, E. R. R. **Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira**. 2002, 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTOS, F.I.G. **Avaliação das propriedades higrotérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas**. 2006. 186f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis.

SANTOS, M. L. L. O. **Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas para a construção civil.** 2008, 163p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SCANDOLARA, J. P. **Propriedades de argamassas obtidas pela substituição parcial de cimento portland por rejeitos particulados de tijolos.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, Joinville.

SILVA, D. F. F. **Influência da cinza volante na pasta de cimento.** 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

SILVA, N. G. **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária.** 2006, 164. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SILVA, N. G.; BUEST, G. T.; CAMPITELI, V. C. **Argamassas com areia britada: influência dos finos e da forma das partículas.** In: Simpósio brasileiro de tecnologia das argamassas, VI., 2005a, Florianópolis. Anais... Florianópolis: ANTAC, 2005. p. 11-22

SILVA, N. G.; BUEST, G. T.; CAMPITELI, V. C. **A influência do filler de areia britada de rocha calcária nas propriedades da argamassa de revestimento.** In: Seminário: O Uso da Fração Fina da Britagem II., 2005b, São Paulo. Anais... p. 1-12.

SOUSA, V.; RIPPER, T. **Patologia, Recuperação e Reforço de Estrutura de Concreto.** 1ª Ed. São Paulo: Editora PINI, 1998.

STACH, E. **Coal Petrology.** 2ª ed. Gebruder Borntraeger: Berlin, 1975

TANCREDI, G. A. H. **Estudo das propriedades do concreto com adição de cinza de carvão mineral.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** 2ª. ed. Londres: Ed. Academic Press, 1992.

XU, A., SARKAR, S. L., NILSSON, L. O. **Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar.** Materials and Structures: RILEM, 1993.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** 1993, 233 p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ERDOGDU, K.; TÜRKER, P. (1999) – **Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars**. Cement and Concrete Research, volume 28, nº 9, p 1217-1222. Elsevier Science Ltd.

LENZI, J. L. (2001) – **Influência do uso de cinzas da combustão de carvão mineral em argamassas de revestimento**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina. 155 páginas.