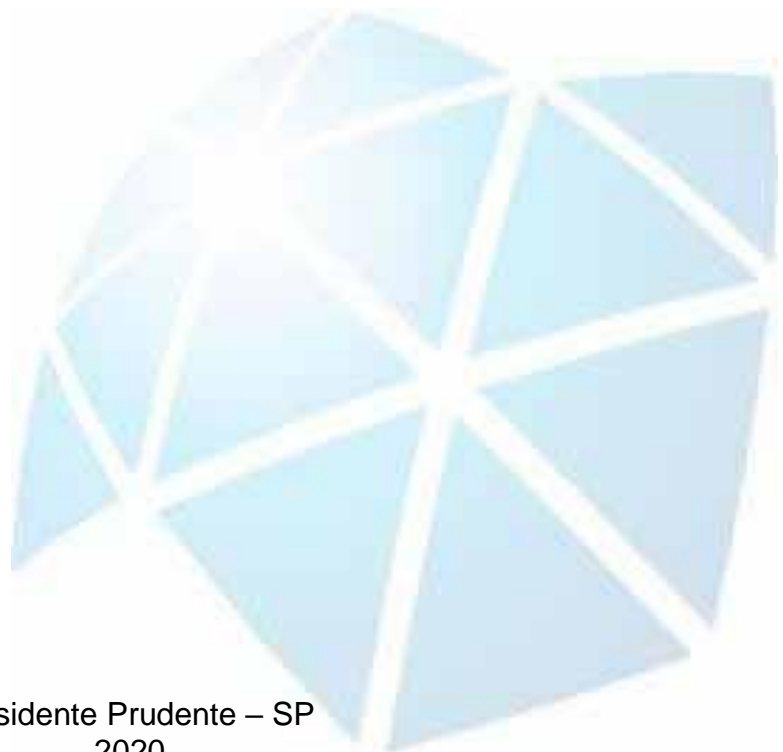


PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

José Augusto Junior

**RECICLAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS CERÂMICOS DE
CONSTRUÇÃO CIVIL PARA APLICAÇÃO COMO ADIÇÃO POZOLÂNICA E
COMO COMPONENTE DE CLÍNQUERES VISANDO NOVOS CIMENTOS**



Presidente Prudente – SP
2020

José Augusto Junior

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUOS CERÂMICOS DE
CONSTRUÇÃO CIVIL PARA APLICAÇÃO COMO ADIÇÃO POZOLÂNICA E
COMO COMPONENTE DE CLÍNQUERES VISANDO NOVOS CIMENTOS**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Presidente Prudente – SP
2020

Augusto Junior, José
Caracterização e reciclagem de resíduos cerâmicos de
construção civil para aplicação como adição pozolânica e
como componente de clínqueres visando novos cimentos/
José Augusto Junior. -- Presidente Prudente, 2020
168 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente
Prudente, 2020.
Orientador: Silvio Rainho Teixeira

José Augusto Junior

**CARACTERIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUOS CERÂMICOS DE
CONSTRUÇÃO CIVIL PARA APLICAÇÃO COMO ADIÇÃO POZOLÂNICA E
COMO COMPONENTE DE CLÍNQUERES VISANDO NOVOS CIMENTOS**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Banca Examinadora:

Nome: Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira (orientador)

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente, SP

Nome: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

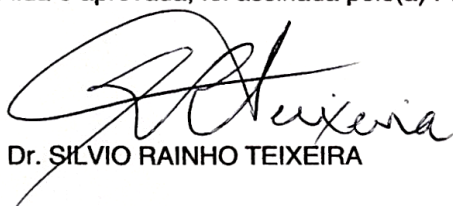
Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá, SP

Nome: Prof. Dr. João Victor Fazzan

Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus de Ilha Solteira, SP

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ AUGUSTO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de dezembro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ AUGUSTO JUNIOR, intitulada **Caracterização e reciclagem de resíduos cerâmicos de construção civil para aplicação como adição pozolânica e como componente de clínqueres visando novos cimentos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente - UNESP, Prof. Dr. JOÃO VICTOR FAZZAN (Participação Virtual) do(a) Departamento de Construção Civil / Instituto Federal de São Paulo, Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL (Participação Virtual) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

*Aos meus pais, Olímpia e José Augusto e minhas
irmãs, Carol e Camila. Meus esteios.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por esta etapa da minha vida. Pois inúmeras vezes, a partir da fé e da confiança a Ele depositadas eu pude me levantar, me recompor e prosseguir.

Aos meus familiares, por sempre apoiarem e incentivarem minhas escolhas. À minha mãe, por me auxiliar a manter o foco e confiar que tudo daria certo, além de dividir essa rotina junto a mim em que, por incontáveis vezes, acordou até mais cedo do que eu para preparar minhas marmitas. Ao meu pai, por ser minha maior referência de honestidade, determinação, coerência e verdade, a partir desses valores, que sempre enxerguei tão latentes diante de suas atitudes, aguicei o meu compromisso com a pesquisa. Às minhas irmãs, Carol e Camila, com as quais sempre dividi bons momentos e também aqueles de angústia, agradeço por sempre torcerem por mim e por serem tão diferentes uma da outra, desta forma sempre pude contar com conselhos embasados na razão e na emoção das coisas. Agradeço também aos meus sobrinhos, Gabriel e Guilherme, que com a pureza da infância com certeza tornaram os dias de estudos mais leves e descontraídos, mesmo que em grande parte deles eu tenha trancado a porta do meu quarto e dito que “o tio não pode agora”.

Agradeço ao João, por ter dividido essa jornada comigo desde o início, também a tornando mais leve, e por sempre ter incentivado e apoiado os meus projetos.

Aos meus amigos: Bruno, Gabrielle, Kalinca, Luiz Felipe, Paula, Pedro e Tina. Sou grato pela compreensão que tiveram em minhas ausências, pelo incentivo e amizade de anos e por terem me proporcionado inúmeros bons momentos em meio a essa caminhada, com certeza fui mais feliz neste caminho também graças a vocês.

Aos amigos que fiz no LCGRS/LaMac: Renata, Luís Fernando, Gleyson, Leila, Bruno, Ana, Felipe, Wagner Macedo e Wagner da Silveira. Além de dividirem comigo a experiência técnica também, por muitas vezes, me ouviram e aconselharam. Sem o apoio de vocês este trabalho não teria sido realizado.

À amiga Jacqueline Tamashiro, que conheci no ambiente da pesquisa, ainda na graduação e, desde então, sempre tem me incentivado e encorajado a buscar o

conhecimento. Inclusive, minha decisão de buscar o ingresso no programa teve grande influência de seu incentivo.

À amiga Beatriz Pasoti por todo apoio que me concedeu no início desta jornada e às amigas Larissa e Daniele que acompanharam de perto sua conclusão.

Aos amigos que fiz no IFSP- Presidente Epitácio, em especial ao corpo docente do Curso Técnico em Edificações: Verônica, Fabrícia, Lucas, Gladston, Natália e Evaldo. Obrigado por me inspirarem na docência e por toda torcida e compreensão que sempre tiveram com relação a este projeto, que se iniciou juntamente com a minha jornada na referida instituição.

Agradeço à professora Agda Eunice de Souza por todo auxílio e disponibilidade proporcionado a este trabalho, sempre com muita paciência e sutileza esteve à disposição para tirar dúvidas, conversar e ensinar de forma leve, principalmente no que diz respeito ao refinamento de Rietveld

Sou extremamente grato ao professor Silvio Rainho Teixeira, por ter acreditado neste projeto e orientado os caminhos trilhados para que o mesmo fosse consolidado. Além disso, agradeço por toda compreensão e paciência que teve comigo durante o desenvolvimento desta pesquisa e por sempre estar disponível para sanar dúvidas e auxiliar no que fosse preciso. Todos os ensinamentos que obtive a partir da orientação e convivência com um profissional tão admirável serão levados por toda minha vida.

À Universidade do Oeste Paulista e ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus de Presidente Epitácio, pela permissão de uso dos Laboratórios de Construção Civil, nos quais parte deste estudo foi desenvolvida.

Aos professores que compõem à banca avaliadora deste trabalho, pelas valiosas contribuições proporcionadas durante a qualificação e pela disponibilidade e atenção dedicadas a defesa.

RESUMO

Diante das demandas ambientais ligadas ao setor da construção civil tanto no que diz respeito à geração e descarte incorreto de resíduos quanto no que tange o grande consumo de recursos naturais e emissão de poluentes ligados à produção do cimento, o presente trabalho consistiu no estudo do potencial incremento de Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) provindos de blocos de alvenaria utilizados no setor da construção civil de maneira simultânea como adição pozolânica a cimento Portland e também como matéria prima a compor clínqueres em substituição total à argila natural, em virtude da similaridade das demandas químicas exigidas pelas duas aplicações. Os RCV foram coletados e beneficiados através de moinhos e foram submetidos a testes de Fluorescência de Raios X (FRX), Difratomia de Raios X (DRX) e Massa Específica de modo a caracterizá-los. Posteriormente foi definido o potencial pozolânico do material a partir do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, da atividade com cal aos 7 dias e verificação da composição química, sendo todos os resultados comparados aos requisitos determinados pelas normas NBR12653/2015 a ASTM C618/2019. Para a aplicação como componente de clínquer foi realizada a formulação da farinha a partir dos parâmetros químicos: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA). A farinha foi submetida a tratamentos térmicos em três diferentes temperaturas, sendo essas 1300°C, 1380°C e 1420°C. Os produtos das sinterizações foram avaliados por meio de FRX e DRX, sendo também realizado o refinamento da estrutura cristalina através do método de Rietveld, de modo a acompanhar a influência das temperaturas na formação das fases. A composição química do RCV se mostrou rica em sílica, alumina e óxido de ferro, o que é vantajoso para adições minerais ativas em cimento e compatível com os ideais para argilas que compõem clínqueres. Com a análise de atividade pozolânica, concluiu-se, a partir de uma perspectiva panorâmica de suas características físicas e químicas, que o material apresenta reatividade na maneira como foi beneficiado, compreendendo, inclusive, em um acréscimo de 4% de resistência à compressão na argamassa em que foi incorporado. No que diz respeito aos produtos das sinterizações, constatou-se a obtenção de clínqueres belíticos a partir dos tratamentos térmicos feitos a 1300°C e 1380°C e clínquer Portland a 1420°C, sendo tais conclusões embasadas através da verificação de alterações proporcionais entre a formação de cristais de Alita e Belita nas amostras. Além disso, todos os clínqueres apresentaram desenvolvimento satisfatório das fases intersticiais e baixa detecção de cristais de Cal Livre, indicando a formulação adequada da farinha, condições de queima e resfriamento apropriadas e a dedução de que as proporções de Periclásio verificadas podem não serem prejudiciais aos cimentos compostos pelos clínqueres obtidos. Diante de tais verificações, estima-se que os clínqueres desenvolvidos nesta pesquisa, a partir de material amplamente descartado e disponível, podem compor cimentos belíticos, possibilitando aplicação em obras de grande vulto que exijam baixo calor de hidratação e também cimentos Portland, cuja cura é mais rápida e o uso é amplamente difundido.

Palavras-chave: Resíduos de Cerâmica Vermelha; Atividade Pozolânica; Clínquer; Refinamento de Rietveld.

ABSTRACT

In reason of the environmental demands linked to the civil construction sector, both with regard to the generation and incorrect disposal of waste and with regard to the large consumption of natural resources and the emission of pollutants linked to the production of cement, the present work consisted of studying the potential increment of the Red Ceramic Waste (RCW) from masonry blocks used in the civil construction sector simultaneously as a pozzolanic addition to Portland cement and also as a raw material to compose clinkers in total substitution to natural clay, due to the similarity of demands chemicals required by the two applications. The RCWs were collected and processed through mills and underwent X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffractometry (XRD) and Specific Mass tests in order to characterize them. Subsequently, the pozzolanic potential of the material was defined from the performance index with Portland cement at 28 days, from the activity with lime at 7 days and verification of the chemical composition, all the results being compared to the requirements determined by the standards NBR 12653/2015 to ASTM C618/2019. For application as a clinker component, the flour was formulated based on the chemical parameters: Lime Saturation Factor (LSF), Silica Ratio (SR) and Alumina Ratio (AR). The flour was subjected to heat treatment at three different temperatures, that went 1300°C, 1380°C and 1420°C. The sintering products were evaluated by means of fluorescence and X-ray diffraction, and the crystalline structure was refined using the Rietveld method, in order to monitor the influence of temperatures on the formation of the phases. The chemical composition of RCW proved to be rich in silica, alumina and iron oxide, which is advantageous for active mineral additions in cement and compatible with ideals for clays that compose clinkers. With the analysis of pozzolanic activity, it was concluded, from a panoramic perspective of its physical and chemical characteristics, that the material showed reactivity in the way it was benefited, and resulted, even, in an increase of 4% of compressive strength in the mortar in which it was incorporated. With regard to sintering products, it was found that belitic clinkers were obtained from heat treatments carried out at 1300°C and 1380°C and Portland clinker at 1420°C, with such conclusions based on the verification of proportional changes between the formation of Alita and Belita crystals in the samples. In addition, all clinkers showed satisfactory development of the interstitial phases and low detection of Free Lime crystals, indicating the proper formulation of the flour, appropriate burning and cooling conditions and the deduction that the proportions of Periclase verified may not be harmful to the cements composed by the clinkers obtained. In the face of such verifications, it is estimated that the clinkers developed in this research, based on widely discarded and available material, may form belitic cements, enabling application in large-scale constructions that require low hydration heat and also Portland cements, whose cure is faster and use is widespread.

Keywords: Red Ceramic Waste; Pozzolanic Activity; Clinker; Rietveld Method.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Classificação dos Resíduos de Construção Civil de acordo com a Resolução N° 307/2002 – CONAMA.....	27
FIGURA 2. Disposição incorreta de RCD.....	30
FIGURA 3. Quantidade de RCD gerado em alguns países e seus respectivos percentuais de reciclagem.....	32
FIGURA 4. Representação simplificada do processo produtivo de cimento Portland.	36
FIGURA 5. Distribuição global de fábricas de cimento.....	39
FIGURA 6. Percentual da contribuição dos maiores produtores de cimento do mundo para a produção global.....	40
FIGURA 7. Composição da geração de CO ₂ nas etapas ligadas à produção de cimento.....	41
FIGURA 8. Esquematização da reação pozolânica.	47
FIGURA 9. Nódulos de clínquer.	51
FIGURA 10. Desenvolvimento dos compostos do clínquer, em forno rotativo com pré-aquecedor, em função de tempo e temperatura.	57
FIGURA 11. Resíduos dispostos em canteiro de obra residencial.....	66
FIGURA 12. Processo de beneficiamento do RCV: a) Com uso de marreta; b) Com uso de moinho de facas; c) Com uso de moinho de martelos e d) Com uso de moinho rotatório com esferas.....	67
FIGURA 13. Parte interna do moinho de facas.	68
FIGURA 14. Esferas de alumina acomodadas no interior do vaso de moagem.....	69
FIGURA 15. Técnica de FRX: a) Amostra disposta no porta amostras e contida por <i>myler</i> ; b) Aparelho de FRX.....	71
FIGURA 16. Técnica de DRX: a) Amostra acomodada em porta amostras de alumínio; b) Difratômetro.....	73
FIGURA 17. Procedimentos de ensaio de massa específica: a) Frasco de Le Chatelier; b) Banho termorregular e c) Adição de massa conhecida do material em análise.....	75

FIGURA 18. Ensaio de finura: a) Separação da amostra; b) Preparação da solução com amostra; c) Material vertido sob fluxo constante de água; d) Remoção do material retido na peneira ; e) Acomodação do material em estufa.	78
FIGURA 19. Verificação do índice de desempenho com cimento Portland: a) Separação dos materiais; b) Misturador mecânico; c) Mesa de consistência; d) Moldagem dos corpos de prova; e) Desmoldagem dos corpos de prova; f) Cura por submersão; g) Prensa mecânica.....	83
FIGURA 20. a) Moldagem dos corpos de prova; b) Adequação dos corpos de prova às condições de cura.	87
FIGURA 21. a) Corpos de prova nivelados com mistura e enxofre a quente; b) Corpo de prova centralizado na prensa para ensaio de resistência à compressão.	88
FIGURA 22. Procedimento experimental para determinação do teor de umidade. a) Amostra de RCV; b) Estufa; c) Dessecador de vidro; d) Balança de precisão.....	89
FIGURA 23. Materiais utilizados para a formulação do clínquer experimental: a) RCV beneficiado; b) Calcário.....	91
FIGURA 24. a) Amostra em suporte de alumina; b) Equipamento de análises térmicas.....	93
FIGURA 25. Porção da mistura de calcário e RCV para produção dos clínqueres.	95
FIGURA 26. a) Nódulos de farinha de clínquer b) Disposição em cadinho de alumina; c) Forno estático; d) Produto obtido.	98
FIGURA 27. a) Amostras do clínquer produzido; b) Moinho de discos com agitação orbital; c) Pó gerado no processo de pulverização; d) Peneira de 90µm; e) Amostra condicionada para testes.....	99
FIGURA 28. Difrátograma de Raios X do RCV Beneficiado.	107
FIGURA 29. Inversão polar causada às partículas de cimento a partir da inserção de aditivo superplastificante.	114
FIGURA 30. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de RCV beneficiado.....	121
FIGURA 31. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de calcário.	122
FIGURA 32. Curvas DSC e derivada do RCV beneficiado.	123
FIGURA 33. Curvas DSC e derivada do calcário.....	124

FIGURA 34. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da farinha de clínquer.	128
FIGURA 35. DSC e derivada da farinha de clínquer.	129
FIGURA 36. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1300. ...	131
FIGURA 37. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1380.	132
FIGURA 38. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1420.	133
FIGURA 39. Difractometria de raios X das amostras: a) C1300; b) C1380; c) C1420.	139
FIGURA 40. Difractometria de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1300.....	142
FIGURA 41. Difractometria de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1380.....	144
FIGURA 42. Difractometria de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1420.....	147

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composições do RCD brasileiro de acordo com alguns estudos dos últimos 20 anos.	29
TABELA 2. Composição característica em óxidos do calcário e da argila para farinha de clínquer.....	58
TABELA 3. Especificações físicas para materiais pozolânicos.	76
TABELA 4. Especificações químicas para materiais pozolânicos.	77
TABELA 5. Traços 1:3 das Argamassas A e B.	80
TABELA 6. Traço da argamassa para teste com cal aos sete	86
TABELA 7. Composição química em óxidos do RCV obtida por análise de FRX. ...	103
TABELA 8. Porcentagem retida na peneira de 45µm em diferentes etapas de beneficiamento.	111
TABELA 9. Resultados de ensaio de resistência à compressão aos 28 dias.	113
TABELA 10. Composição final em massa da argamassa submetida aos testes. ...	115
TABELA 11. Resultados de ensaio de resistência à compressão aos sete dias.	115
TABELA 12. Compilação dos resultados físicos e químicos obtidos frente aos requisitos normativos.	119
TABELA 13. Composição química dos materiais considerando a Perda ao Fogo. .	125
TABELA 14. Parâmetros químicos da farinha projetada.	127
TABELA 15. Perda de massa das amostras após tratamentos térmicos.	134
TABELA 16. Composição química dos produtos das sinterizações e de amostras industriais baraisleiras estudadas por Gobbo (2003).	136
TABELA 17. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1300 pelo método de Rietveld.	142
TABELA 18. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1380 pelo método de Rietveld.	144
TABELA 19. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1420 pelo método de Rietveld	146

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. Composições e nomenclaturas dos diferentes tipos de Cimentos Portland.....	38
QUADRO 2. Classificação dos materiais pozolânicos.	48
QUADRO 3. Reações do processo de fabricação do clínquer em função da temperatura.....	56
QUADRO 4. Referências utilizadas para o refinamento estrutural através do método de Rietveld.	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	- Al_2O_3
ABCP	- Associação Brasileira de Cimento Portland
ABRELPE	- Associação Brasileira Das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
C	- CaO
C_2S	- Belita
C_3A	- Aluminato tricálcico
C_3S	- Alita
C_4AF	- Ferroaluminato tetracálcico
CO_2	- Dióxido de carbono
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
C-S-H	- Silicado de cálcio hidratado
dm^3	- Decímetro cúbico
DRX	- Difração de raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	- Derivada termogravimétrica
Eq.	- Equação
F	- Fe_2O_3
FCT	- Faculdade de Ciência e Tecnologia
FRX	- Fluorescência de raios X
FSC	- Fator de Saturação de Cal
g	- Gramas
IFSP	- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
INCOESP	- Cooperativa das Indústrias Cerâmicas do Oeste Paulista
LCGRS	- Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos
MA	- Módulo de Alumina
μm	- Micrômetro
mm	- Milímetros
MPa	- Megapascal

MS	- Módulo de Sílica
°C	- Graus Celcius
P.A.	- Pureza Analítica
RCC	- Resíduos de Construção Civil
RCD	- Resíduos de Construção e Demolição
RCV	- Resíduos de Cerâmica Vermelha
RSU	- Resíduos Sólidos Urbanos
S	- SiO ₂
SINDUSCON	- Sindicato da Indústria da Construção Civil
TG	- Termogravimetria
UNESP	- Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
UNOESTE	- Universidade do Oeste Paulista

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Resíduos de Construção Civil	26
3.1.1 <i>A disposição inadequada e a reciclagem de RCD</i>	30
3.1.2 <i>Resíduos de Cerâmica Vermelha</i>	33
3.2 Cimento Portland	35
3.2.1 <i>O consumo de cimento e os impactos ambientais de sua produção</i>	38
3.3 Cimentos Belíticos	43
3.4 Atividade Pozolânica	46
3.5 Clínquer	50
3.5.1 <i>Fases constituintes do clínquer</i>	51
3.5.1.1 <i>Alita</i>	51
3.5.1.2 <i>Belita</i>	52
3.5.1.3 <i>Aluminato tricálcico</i>	53
3.5.1.4 <i>Ferroaluminato tetracálcico</i>	53
3.5.1.5 <i>Cal livre</i>	54
3.5.1.6 <i>Periclásio</i>	54
3.5.2 <i>A relação entre a temperatura e a formação das fases</i>	56
3.5.3 <i>Composição da farinha</i>	58
3.5.3.1 <i>Fator de Saturação de Cal (FSC)</i>	59
3.5.3.2 <i>Módulo de Sílica (MS)</i>	60
3.5.3.3 <i>Módulo de Alumina (MA)</i>	60
3.5.4 <i>Clínqueres alternativos com resíduos cerâmicos</i>	61

4 METODOLOGIA	63
4.1 Pré-seleção, Coleta e Beneficiamento dos RCV	65
4.2 Caracterizações Físicas e Químicas dos RCV Beneficiados.....	70
4.2.1 <i>Fluorescência de raios X.....</i>	70
4.2.2 <i>Difratometria de raios X</i>	72
4.2.3 <i>Massa Específica</i>	73
4.3 Determinação de Atividade Pozolânica.....	76
4.3.1 <i>Determinação da finura por meio da peneira 45µm</i>	77
4.3.2 <i>Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias</i>	79
4.3.3 <i>Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias</i>	84
4.3.4 <i>Verificação dos requisitos químicos.....</i>	88
4.4 Análise da aplicação como componente de clínquer	90
4.4.1 <i>Análises dos materiais envolvidos no processo.....</i>	90
4.4.1.2 <i>Análise térmica.....</i>	91
4.4.1.1 <i>Análise química.....</i>	93
4.4.2 <i>Formulação da farinha de clínquer</i>	93
4.4.3 <i>Nodularização e sinterização da farinha</i>	96
4.4.4 <i>Análises dos produtos obtidos com a queima.....</i>	98
4.4.4.1 <i>Preparação das amostras</i>	98
4.4.4.2 <i>Fluorescência de raios X.....</i>	99
4.4.4.3 <i>Difratometria de raios X e refinamento das estruturas cristalinas</i>	100
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	103
5.1 Caracterização do material.....	103
5.1.1 <i>Composição química.....</i>	103
5.1.2 <i>Identificação de fases</i>	107
5.1.3 <i>Massa específica</i>	109
5.2 Determinação de Atividade Pozolânica.....	110

5.2.1	<i>Finura do material</i>	110
5.2.2	<i>Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias</i>	112
5.2.3	<i>Atividade pozolânica com cal aos sete dias</i>	114
5.2.4	<i>Viabilidade química enquanto pozolana</i>	118
5.2.5	<i>Condições gerais de pozolanicidade</i>	119
5.3	Clínqueres experimentais produzidos com adição do RCV beneficiado ...	120
5.3.1	<i>Termogravimetria</i>	120
5.3.1.1	<i>TG do RCV beneficiado</i>	121
5.3.1.2	<i>TG do calcário</i>	122
5.3.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	123
5.3.2.1	<i>DSC do RCV beneficiado</i>	123
5.3.2.2	<i>DSC do calcário</i>	124
5.3.3	<i>Análise da composição química para aplicação em clínquer</i>	125
5.3.4	<i>Composição da farinha de clínquer</i>	126
5.3.5	<i>Análises térmicas da farinha de clínquer</i>	128
5.3.6	<i>Tratamentos térmicos</i>	131
5.3.7	<i>Análises dos clínqueres obtidos</i>	134
5.3.7.1	<i>Perda de massa</i>	134
5.3.7.2	<i>Composição química dos produtos das sinterizações</i>	136
5.3.7.1	<i>Identificação de fases mineralógicas:</i>	139
5.3.7.2	<i>Análises quantitativas das amostras de clínqueres através do refinamento de Rietveld:</i>	141
6	CONCLUSÃO	150
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	152
	REFERÊNCIAS	153

1 INTRODUÇÃO

Das maneiras mais diversas a humanidade tornou-se capaz de moldar e aprimorar matérias brutas encontradas na natureza de modo a satisfazer seus anseios evolutivos. O desenvolvimento de diversas sociedades está estritamente relacionado com a capacidade que os indivíduos que as compõem apresentam (ou apresentaram) de criar, manipular e se utilizar de insumos capazes de suprir às suas necessidades, necessidades essas que se alteram no decorrer do tempo em virtude dos avanços tecnológicos e das transformações no estilo de vida que se leva.

A importante ligação evolutiva existente dentre homem e material torna-se evidente quando analisada a classificação de algumas eras e períodos históricos de acordo com o material ou técnica predominante naquele intervalo de tempo, responsáveis por progressos significativos – como a Idade da Pedra, Idade da Argila e a Era dos Metais (NAVARRO, 2006). Grande parte dessas fases e dos insumos que as caracterizam são decorrentes de métodos que foram capazes de aprimorar tais estruturas, as beneficiando e resultando em materiais de desempenho superior aos naturais, como os metais e cerâmicos (CALLISTER, 2008).

Um dos anseios humanos mais primitivos (e ainda recorrente), fomentador de grande parte dos avanços concebidos é a busca espacial por proteção, resultando na criação de abrigos mais estruturados que, ao reunir elementos e métodos progressistas, culminou na criação dos hoje conhecidos como sistemas construtivos e, gradativamente, na evolução de tais técnicas e insumos envolvidos no decorrer da história.

Para que a maioria das etapas construtivas possa ser realizada se faz necessário o uso de cimento. Scrivener, John e Gartner (2018) atribuem a grande aplicação global deste material, que revolucionou o desenvolvimento humano, ao fato de apresentarem estruturas fabris bem consolidadas (o que afeta no custo e energia atribuídos à sua produção), à disponibilidade de matérias-primas para atender a tais níveis produtivos e à facilidade de uso em razão de já estar difundido na sociedade, o que o torna de fácil aplicação sem que sejam necessários saberes técnicos avançados para seu emprego e utilização. Outro fator importante a ser destacado é que o emprego do cimento enquanto material é feito com muita confiança por seus consumidores, uma vez que sua durabilidade em longo prazo já é um saber intrínseco no intelecto popular.

Schneider et al. (2011) afirmam que o cimento representa, além de suas propriedades técnicas, relevante importância no âmbito social, uma vez que se trata de material fundamental para a melhoria de infraestruturas e, conseqüentemente, da qualidade de vida humana.

Diante do exposto, é notória a importância da produção e do consumo de cimento no cenário mundial. Todavia, a fabricação deste insumo é responsável por grande impacto ambiental negativo, que se evidencia com muita nitidez a partir da grande demanda de recursos naturais e da alta emissão de poluentes atribuídas à sua concepção (JOKAR, MOKHTAR, 2018).

Além de apresentar grande volume de produção e ser consumidor de ampla quantidade de matérias-primas e recursos naturais, o setor da construção civil é, conseqüentemente, significativo gerador de resíduos. De acordo com o mais recente Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2019), no ano de 2018 foram coletadas cerca de 44,50 milhões de toneladas de Resíduos de Construção e Demolição (RCD) nos municípios brasileiros, o que representa aproximadamente 56,40% de todo o montante de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) recolhidos neste período. Ou seja, mais da metade de todo montante de materiais sólidos descartados nas municipalidades do Brasil provém do setor da construção civil, sendo o reaproveitamento, a reciclagem ou simplesmente a gestão correta destes resíduos algo ainda muito dificultoso à maioria dos municípios brasileiros (PEREIRA, FERDINANDO, 2019).

Conforme já mencionado, o homem tende a adaptar as técnicas e materiais que dispõe para sua sobrevivência, desenvolvimento e conforto de acordo com o período em que vive e com o meio no qual está inserido. No cenário atual, a preocupação ambiental e o risco de escassez de recursos naturais tem levado a comunidade global a refletir e aplicar mecanismos capazes de reciclar, ao máximo, materiais antes descartados e classificados como inutilizáveis ou de difícil reinserção ao âmbito produtivo. Segundo Miranda, Angulo e Careli (2009), o desenvolvimento do processo de reciclagem empregado aos Resíduos de Construção e Demolição sofre um tímido avanço em decorrência de uma escassez de informações sistematizadas e consolidadas na investigação e abordagem de técnicas voltadas a tais práticas. Porém, atualmente há uma necessidade ambiental e econômica de evolução nesta vertente de estudos.

Atribuir essa reciclagem de modo a suavizar impactos gerados na produção de insumos a serem consumidos pelo próprio setor, como o cimento, reflete uma conduta responsável e coerente em busca da autossuficiência produtiva. Cabe à comunidade científica buscar por avanços e promover estudos que visem à quebra de paradigmas relacionados à utilização de reciclados no cenário construtivo, de modo a expressar que tais práticas são possíveis, seguras e viáveis.

A partir do princípio supracitado este trabalho busca estudar a incorporação de Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) provindos do setor da construção civil como adição pozolânica em cimento e também como componente constituinte de clínquer em substituição total à argila natural.

No que se refere à incorporação de RCV como adição mineral ativa em cimento Portland (ou adição pozolânica) muito já se tem estudado e discutido na literatura, conforme evidenciam trabalhos como os de Baronio e Binda (1997), Toledo Filho et al. (2007), Garcia et al. (2015), Zhao et al. (2020), Bucher, Cyr e Escadeillas (2020) dentre outros a serem melhor detalhados em seções seguintes. Em meio aos trabalhos mencionados, Garcia et al. (2015) estudaram a atividade pozolânica de resíduos de cerâmicas vermelhas provindas dos principais pólos ceramistas do estado de São Paulo. Todavia, contemplaram apenas cerâmicas produzidas nas cidades de Itu, Tatuí, Tambaú e Vargem Grande do Sul, que se consolidam nas regiões do Médio Tietê/Sorocaba e de Mogi-Guaçu do estado. Conforme informações disponibilizadas pela Cooperativa das Indústrias Cerâmicas do Oeste Paulista (INCOESP, 2020) a região oeste do estado de São Paulo possui cerca 57 indústrias deste seguimento associadas à mencionada cooperativa, sendo assim pode esta também ser considerada como um pólo ceramista fomentador de grande consumo e que, conseqüentemente, leva a grande geração de resíduos, sendo esses não contemplados nos mencionados estudos com relação à avaliação de pozolanicidade.

No que tange à incorporação de resíduos cerâmicos na composição de clínqueres em substituição à argila natural, estudos como os de Puertas (2008), García-Díaz, Palomo e Puertas (2011) e Moura et al. (2018) o fizeram, contudo, em nenhum foi contemplado o uso de RCV gerados a partir de blocos de alvenaria, que consolida a maior parte da composição gerada. Além disso, os estudos mencionados visam apenas à aplicação dos materiais analisados como componentes para clínqueres, não realizando análise simultânea da viabilidade

desses também como adições minerais. Logo, buscou-se analisar princípios já conhecidos em um potencial material com grande disposição em descartes regionais ainda não contemplado para tais fins (estudo de pozolanicidade e composição de clínquer), tornando, com isso, promissora a proposta do trabalho, unindo princípios teóricos a expressivas demandas práticas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar o efeito da incorporação de resíduos de cerâmica vermelha provindos do setor da construção civil como adição pozolânica ao cimento Portland e como componente de clínqueres em substituição total à argila natural.

2.2 Objetivos Específicos

Para que o objetivo geral pudesse ser alcançado, foram traçados como específicos:

- Realizar a coleta e o beneficiamento dos Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) provindos de blocos de alvenaria e caracterizá-los física e quimicamente;
- Analisar a possível reação pozolânica dos resíduos em estudo quando empregados como adição mineral ao Cimento Portland;
- Formular farinha de clínquer a partir da combinação em proporções adequadas do material em estudo com calcário;
- Submeter a farinha obtida a tratamentos térmicos distintos e verificar se as composições finais condizem com o esperado para clínqueres bem como a influência das diferentes temperaturas adotadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos de Construção Civil:

A geração de resíduos é uma resultante consequente dos mais variados processos produtivos, assim como o consumo de matérias primas para que tal sequenciamento possa ocorrer. Até mesmo no ato natural da respiração há constatação do consumo de matéria (oxigênio) e liberação de resíduo (gás carbônico). Com isso, de forma concomitante ao processo evolutivo humano a partir da geração de novos bens e insumos correlatos à sua sobrevivência e melhoria da qualidade de vida, a geração de resíduos dos mais diversos tipos também se ampliou, progredindo da mera emissão de produto respiratório às mais diversas categorias de materiais e compostos descartados pelo impulso da cultura de consumo vigente.

Com o grande avanço na densidade demográfica de centros urbanos, a geração de resíduos em alta concentração tem se acentuado, em suma, resíduos sólidos. A *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD, 2003), que é uma organização internacional focada na promoção de políticas de melhoria de qualidade de vida, classifica este tipo de resíduo como material que apresenta baixo conteúdo líquido podendo consistir em lixo municipal, resíduos industriais e comerciais, lodo de esgoto, resíduos decorrentes de operações de agropecuária e outras atividades relacionadas, resíduos de mineração e resíduos de construção e demolição. Logo, grande parte dos rejeitos gerados por diversas atividades humanas pode assim ser classificada.

Das tipologias que constituem os resíduos sólidos urbanos, os Resíduos de Construção e Demolição (RCD) consolidam um grupo de grande volume que precisa de uma atenção especial. Conforme a própria nomenclatura indica, esta categoria inclui materiais formados durante a construção, reforma e/ou demolição de obras de construção civil e a geração de tais rejeitos só tende a aumentar, em virtude das crescentes demandas habitacionais e industriais que os centros urbanos vêm obtendo (ANSARI, EHRAMPOUSH, 2018; OLIVEIRA et. al, 2019; HAO et. al, 2019).

Apesar de serem, em suma, inertes os resíduos provenientes do setor da construção civil se estabelecem em montantes extremamente volumosos e pesados, configurando um problema de ordem mundial sendo o gerenciamento destes visado como uma proposta global inerente aos programas ambientais vigentes (AKHTAR,

SARMAH, 2018; GÁLVEZ-MARTOS et. al, 2018). Porém, apesar de consistir em um objetivo universal comum, o gerenciamento prático destes resíduos se altera de uma nação para a outra em virtude de variações locais, como as diferentes práticas construtivas (que, conseqüentemente, geram diferentes composições residuais), as diversas concepções de legislações que ditam as políticas de manejo e suas respectivas aplicações, as infraestruturas de reciclagem para a consolidação destes processos e fatores econômicos, como o Produto Interno Bruto (PIB) (VILLORIA SÁEZ, OSMANI, 2019). No Brasil, o órgão que prescreve a classificação e, a partir disso, dita o gerenciamento destes resíduos é o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que, a partir da resolução 307, os classifica em categorias, conforme o que se apresenta no infográfico da Figura 1.

Figura 1. Classificação dos Resíduos de Construção Civil de acordo com a Resolução N° 307/2002 – CONAMA.



Fonte: CONAMA, 2002. Adaptado pelo autor.

A partir da classificação estabelecida pela legislação brasileira, torna-se possível definir quais tipos de resíduos gerados pelo setor construtivo apresentam potencial para serem reciclados ou reutilizados (a terminologia destes processos será descrita na próxima sessão). Tal potencialidade se encontra em grande concentração nas categorias A e B, que configuram resíduos de construção e demolição precedentes de pavimentação e terraplanagem, de edificações (como componentes cerâmicos, placas de revestimento, argamassa e concreto), da fabricação ou demolição de pré-moldados e também como madeira, plásticos e vidros. Em consonância com estas configurações de materiais e com o potencial de reciclagem que apresentam, está a composição do Resíduo de Construção Civil brasileiro.

A Tabela 1, que se encontra na próxima página, traz a composição dos resíduos provenientes do setor da construção civil em várias localidades brasileiras, obtidas por pesquisas realizadas nos últimos 20 anos. Apesar da variabilidade de dados contemplados por cada referência e da composição constatada em virtude das diferentes metodologias adotadas, é notório que em todos os casos a maior concentração se encontrou distribuída entre argamassa, concreto e materiais cerâmicos, que são classificados como resíduos de Classe A, reutilizáveis e recicláveis.

Além disso, de acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2019), no ano de 2018 foram coletados no Brasil aproximadamente 44,5 milhões de toneladas de Resíduos de Construção e Demolição, o que representou 56,40% de todo o montante de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) coletados no país no período analisado. Todavia, o levantamento realizado pela ABRELPE leva em conta apenas o montante de RCD coletado pelo poder público municipal, ou seja, apenas o volume gerado por obras públicas ou dispostos em vias deste caráter e, segundo o Sindicato da Indústria da Construção Civil (SINDUSCON, 2012), 70% dos resíduos produzidos provém de pequenos geradores e apenas 30% da construção formal, o que contribui para a dedução de que a quantidade integral de RCD gerada anualmente no Brasil é muito maior. Diante da alta geração e da composição ser, em suma, coerente à processos de reintegração destes materiais (conforme dita a legislação vigente) há grande potencial de desenvolvimento de matéria prima reciclada para reingresso destes volumes no próprio setor.

Tabela 1. Composições do RCD brasileiro de acordo com alguns estudos dos últimos 20 anos.

MATERIAL	ORIGEM (CIDADE E ESTADO)								
	Recife PE (Lafayette et. al, 2018)*	Presidente Prudente SP (Contreras et. al, 2016)	Natal RN (Silva et. al, 2014)	Fortaleza CE (Oliveira et. al, 2011)	São Carlos SP (Marques Neto, Schalch, 2010)	Passo Fundo RS (Bernardes et. al, 2008)	Porto Alegre RS (Lovato, 2007)	Maceió AL (Vieira, 2003)	São Paulo SP (Brito Filho, 1999)
Argamassa	27,75%	30,00%	64,00%	38,00%	8,00%	29,70%	44,20%	27,82%	25,20%
Concreto	15,50%	20,00%	6,00%	14,00%	26,00%	13,80%	18,30%	18,65%	8,20%
Cerâmica Vermelha (Alvenaria)	17,25%	50,00%	30,00%	13,00%	19,00%	24,10%	35,60%	48,15%	29,60%
Cerâmica Polida (Revestimento)	3,50%	-	-	-	14,00%	2,80%	0,10%	3,06%	-
Madeira	0,25%	-	-	-	7,00%	2,10%	-	-	-
Gesso	0,50%	-	-	-	1,00%	2,40%	-	-	-
Metal	0,75%	-	-	-	2,00%	0,30%	-	-	-
Composições de demolição	11,50%	-	-	-	-	12,60%	-	-	-
Papéis e plásticos	-	-	-	-	1,00%	0,60%	-	-	-
Solos	-	-	-	-	9,00%	0,70%	1,80%	-	32,00%
Materiais em pó	25,00%	-	-	-	-	9,60%	-	-	-
Outros	-	-	-	35,00%	13,00%	1,30%	-	2,32%	5,00%

Fonte: Na própria tabela.

*No trabalho original Lafayette et al. (2018) analisam a composição de resíduos em diferentes etapas da obra, para uma melhor disposição em tabela, neste trabalho os dados foram compilados.

3.1.1 A disposição inadequada e a reciclagem de RCD:

Apesar de se configurarem, em sua maioria, como inertes, os RCD compõem montantes extremamente pesados e volumosos, refletindo em uma escassez de espaço para descarte e na constituição de um problema de ordem mundial (AKHTAR, SARMAH, 2018; HAO et. al, 2019). Tal demasia de geração em conjunto com a dificuldade de manejo propicia a disposição incorreta desses resíduos, que alavanca diversos problemas de cunho ambiental, estrutural e social.

Do ponto de vista ambiental esta disposição errônea pode provocar a instabilidade de encostas, assoreamento de cursos d'água, degradação de áreas de proteção permanente, além da degradação do ambiente, de modo geral. Também se constata uma tendência de atração de outros tipos de resíduos (inclusive não inertes) a estes pontos que ficam estereotipados como “áreas de descarte”, o que provoca a atração de vetores e proliferação de doenças, além do risco de contaminação do solo e do lençol freático. Do ponto de vista urbanístico e social, há uma degradação da paisagem, que pode influir na qualidade de vida das pessoas que vivem integradas a esta, além de obstrução do sistema de drenagem pluvial, de calçadas e passagens para pedestres, dificultando o acesso e aumentando o risco de alagamentos. Além dos problemas evidenciados, estudos recentes mostram que estes materiais, apesar de inertes, podem liberar no processo de degradação nanopartículas de constituições prejudiciais à saúde de trabalhadores e da comunidade que a essas mantém contato (PIOVEZAN JUNIOR, 2005; PINTO, 1999; OLIVEIRA et. al, 2019). Imagens como a retratada na Figura 2 são recorrentes nos centros urbanos e reproduzem fielmente a problemática supracitada.

Figura 2. Disposição incorreta de RCD.



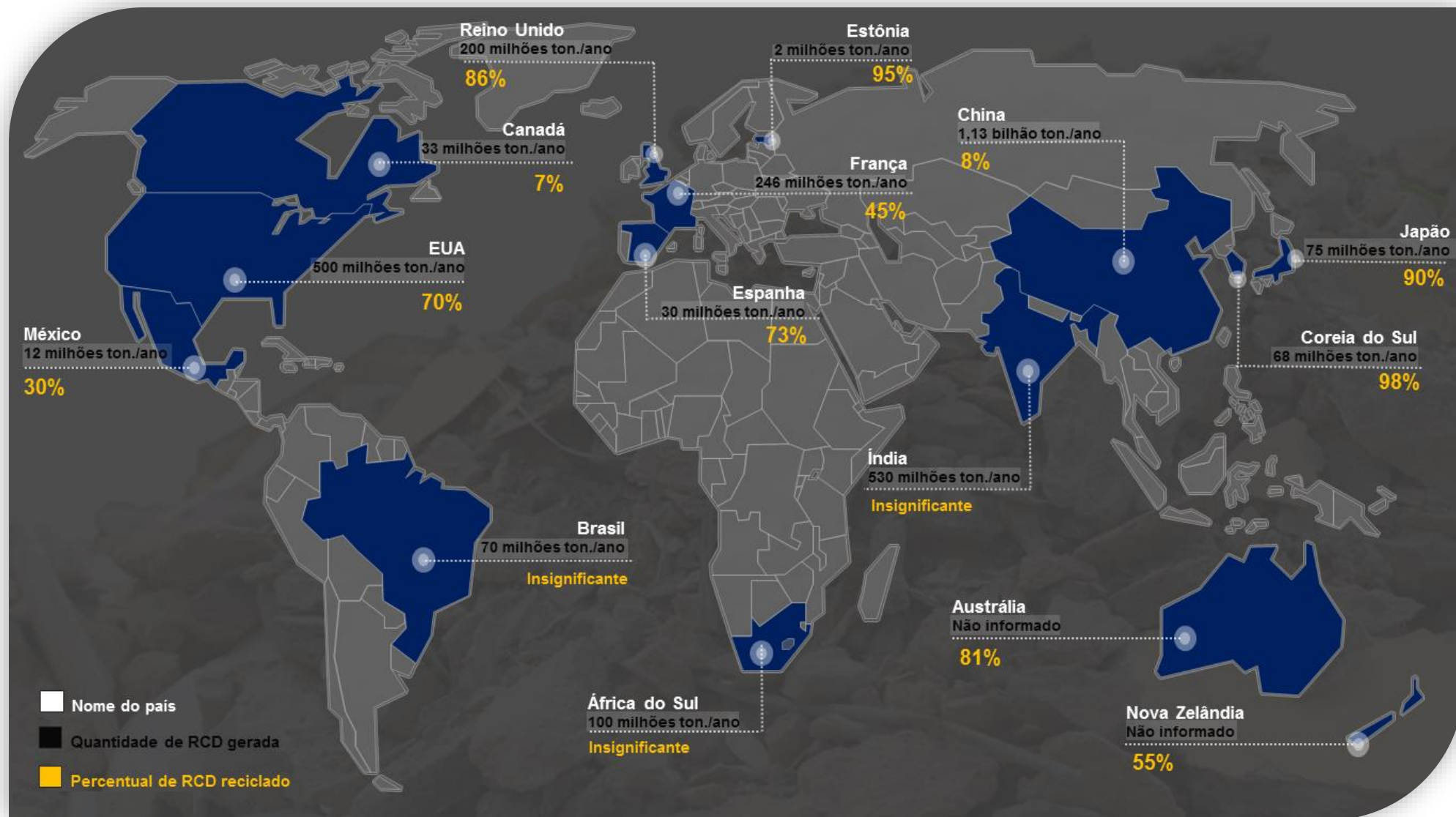
Fonte: O autor.

Uma vertente promissora e colaborativa, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, à solução da problemática exposta é a reciclagem destes materiais, conforme já mencionado. A reciclagem se resume ao aproveitamento de um resíduo, após este ter sido submetido a um processo de transformação que o potencializa a, novamente, apresentar uma utilidade. Diferente do simples reaproveitamento, que consiste apenas em dar uma nova utilização ao material, sem transformá-lo, conforme elucida a NBR 15112 (ABNT, 2004). Em consonância com o processo de reciclagem ocorrem os procedimentos de beneficiamento, que consistem em etapas finais submetidas ao material que visam prepará-lo para a efetiva aplicação.

Todavia, apesar da legislação vigente, no Brasil muitos municípios apresentam dificuldade em gerir os resíduos sólidos produzidos, incluindo os provindos do setor da construção civil. Tal dificuldade na gestão e também no implemento de matérias primas reciclada ao setor construtivo se deve em virtude de, entre outros fatores, falta de incentivos fiscais por parte do poder público à adesão de tais materiais e também de uma certa resistência da sociedade ao consumo destes. Logo, pesquisas que contemplem esta temática de modo a comprovar científica e seguramente a qualidade destes produtos contribuem para a quebra de paradigmas aos quais os mesmos se encontram fadados (PEREIRA, FERNANDINO, 2019; CALVO, VARELA-CANDAMIO, NOVO-CORTI, 2014).

Partindo do pressuposto de que esta é uma problemática global, diversas nações vêm se preocupando e traçando políticas colaborativas e de incentivo visando o aumento da taxa de retorno dos RCD ao setor em que foram gerados, na condição de reciclados. Em contrapartida, alguns outros países, apesar do alto índice de geração, ainda se encontram estagnados frente à situação exposta. O infográfico apresentado pela Figura 3 foi desenvolvido a partir de estudos publicados por Akhtar e Sarmah (2018) e Islam et. al (2019), que fizeram uma revisão de modo a mapear a geração de Resíduos de Construção e Demolição em alguns países dos cinco continentes do planeta e o quanto estes têm retornado ao setor na condição de reciclados.

Figura 3. Quantidade de RCD gerado em alguns países e seus respectivos percentuais de reciclagem.



Fonte: Akhtar e Sarmah (2018); Islam et. al (2019).
Adaptado pelo autor.

Conforme se influi pelos dados projetados no infográfico apresentado, os países da União Europeia representados apresentam um percentual de reciclagem de satisfatório a bom, tal constatação condiz com as políticas vigentes no grupo, que estabeleceu uma recuperação mínima de 70% dos resíduos de construção e demolição não perigosos, até 2020 (EUROPEAN PARLIAMENT, 2008). Destaque especial se dá à Estônia, Japão e Coréia do Sul, que já reciclam quase todo o resíduo produzido. Em contrapartida, a China que atualmente é a maior geradora de RCD no mundo (1,13 bilhão de toneladas por ano) ainda recicla um percentual extremamente baixo dos rejeitos em enfoque, o que provavelmente acentua de forma expressiva as problemáticas mencionadas que esses geram quando mal dispostos. Países como o Brasil, África do Sul e Índia não tiveram os percentuais de reciclagem publicados pelo estudo, no qual foi apenas informado que essa prática acontecia em “quantidade mínima”. A discrepância constatada entre os dados publicados pela ABRELPE (2019) e o estudo publicado por Akhtar e Sarmah (2018) no tocante à quantidade de resíduos gerados pelo Brasil pode se dar em virtude de metodologias e considerações diferentes entre as referências utilizadas, haja vista que a ABRELPE considera apenas a quantidade de resíduos coletadas pela administração pública municipal.

Diante do exposto, fica ainda mais evidente que o Brasil, assim como outras nações, precisa voltar de forma mais efetiva sua atenção à reciclagem de RCD e seu retorno ao consumo de maneira segura e viável. Com isso, tornar-se-á possível a diminuição de problemas ambientais, estruturais e sociais gerados pela má gestão destes materiais.

3.1.2 Resíduos de Cerâmica Vermelha:

Conforme já disposto, os Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) configuram expressivo percentual na composição dos Resíduos de Construção Civil brasileiros. Tal incidência se dá em virtude de que os materiais cerâmicos que apresentam esta configuração são usualmente os mais aplicados na execução de alvenaria, técnica comumente empregada nas edificações brasileiras.

A cerâmica tradicional (que pode ser do tipo branca ou vermelha) se trata basicamente de uma massa rica em argilas recentes extraídas de reservas naturais (podendo estas ser localizadas em várzeas e margens de rios e lagos) que, ao ser submetida a tratamentos térmicos específicos a altas temperaturas consolidam o

processo de sinterização e resultam em um material frágil, inorgânico e não metálico. Além disso, apresenta alta porosidade, pouca fase vítrea, alta resistência térmica e química e resistência mecânica suficiente às suas aplicações (TEIXEIRA, 2006; ALVES, 2013; CABRAL JUNIOR et. al, 2008).

A cerâmica vermelha recebe esta nomenclatura em virtude de sua coloração característica originada pela presença de ferro (Fe_2O_3) em concentração superior a 5% na composição química de sua matéria prima, além disso, pode ainda tender a tons de laranja em virtude da simultânea presença de titânio (TiO_2). A composição química ainda pode contar com óxidos de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), cálcio (CaO), magnésio (MgO), Potássio (K_2O) e sódio (Na_2O), podendo haver variações de concentração e preexistência de tais elementos em virtude da matéria prima que a originou (CABRAL, 2008; PRADO, 2011; SANTOS, 1989).

Os produtos constituídos por cerâmica vermelha aplicados ao setor da construção civil se consolidam em tijolos furados de vedação e estruturais, blocos maciços, telhas, blocos para enchimento de laje, tubos e manilhas, lajotas, vasos ornamentais e, além disso, também na composição de agregados leves de argila expandida (MOTTA, ZANARDO, CABRAL JUNIOR, 2001). De acordo com a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER apud ISHIDA et. al, 2018), no ano de 2015, o Brasil possuía 6903 fábricas de cerâmica vermelha, sendo dessas 63% voltadas à produção de blocos e tijolos, 36% à produção de telhas e 0,1% à produção de tubos. Garcia et. al (2015) relatou que o estado de São Paulo é responsável por 20% da produção nacional de cerâmica, com um montante de 26 milhões de toneladas de queima, o que leva à uma dedução de que a produção nacional pode chegar a 130 milhões de toneladas de material cerâmico produzido, caracterizando, desta forma, uma elevada cadeia produtiva e, conseqüentemente, o grande consumo de matérias primas naturais.

Além do alto teor de resíduos de cerâmica vermelha gerados nos canteiros de obras, podendo variar de 19% a 50% de todo o volume de RCD produzido (conforme referências tabeladas neste trabalho), durante o processo produtivo também existe uma alta taxa de geração de resíduos decorrentes de falhas na produção e transporte das peças, resultando em cacos que ainda não possuem grande aproveitamento. A estimativa é que a perda seja de 3% a 5% da produção, o que remota de 0,8 a 1,3 milhão de toneladas por ano a nível estadual e de 4 a 6,5 milhões de toneladas por ano a nível nacional (GARCIA et. al, 2015).

Diante desta problemática, muitos estudos vêm sendo realizados no intuito de reciclar estes resíduos a partir de variadas aplicações. Teixeira (2006) destaca que a partir da reincorporação deste tipo de resíduo na condição de reciclado, se pode reduzir as áreas ocupadas pelo seu descarte e diminuir a exploração de recursos naturais que tenham composição semelhante a estes materiais, como argilas.

3.2 Cimento Portland:

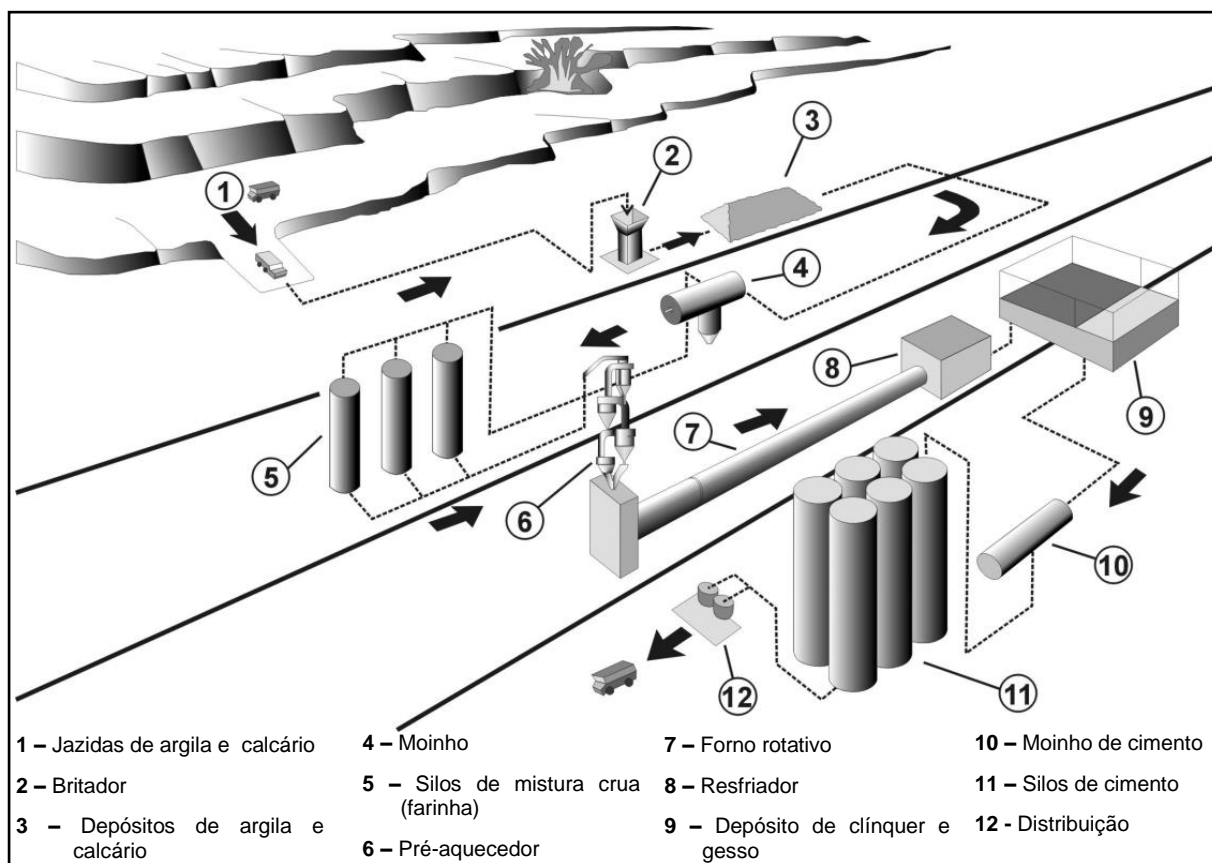
O cimento Portland, tal qual é conhecido atualmente, tem sua formulação embrionária concebida em 1786, a partir de estudos primários realizados pelo inglês John Smeaton que empregou processos de calcinação a calcários argilosos para utilização na reconstrução do Farol de Eddystone, localizado na costa inglesa. A partir desta metodologia, Smeaton obteve um material resistente que viria a durar mais de um século. Entretanto, o cimento Portland em si foi patenteado apenas no ano de 1824 pelo construtor inglês Joseph Aspdin, após significativas modificações e melhorias ao princípio proposto por Smeaton. A nomenclatura se deu em virtude de que era comum naquela época que as construções inglesas fossem constituídas por uma pedra de coloração acinzentada proveniente da ilha de Portland e, devido às propriedades visuais e mecânicas da invenção muito se assemelharem ao mencionado produto natural, esta recebeu tal denominação (PECCHIO, 2013; AMBROZEWICZ, 2012).

No Brasil a primeira fábrica de cimento, idealizada pela Companhia Brasileira de Cimento Portland (CBCP), foi concebida apenas no final da década de 1920, na cidade de Perus – SP (PECCHIO, 2013).

Nas definições modernas, o cimento Portland constitui-se como um material em pó de configuração pulverulenta (muito fina) e propriedades hidráulicas, ou seja, sua ação aglomerante só será desencadeada quando este entrar em contato com a água. A partir de sua hidratação, os componentes minerais constituintes do cimento passam a reagir quimicamente com o meio aquoso e, com isso, apresentam propriedades ligantes. Após a completa reação hidráulica o cimento resulta em material resistente e endurecido, que permanece estável mesmo se novamente exposto à ação da água. Tais propriedades fazem deste o aglomerante mais aplicado na construção civil em todo o mundo (MEHTA, MONTEIRO, 2006; AMBROZEWICZ, 2012).

Com relação ao processo de fabricação, a do cimento Portland comum se dá basicamente a partir de adequadas misturas de clínquer, que se trata de uma formulação de calcário e argila submetida a tratamentos térmicos adequados (detalhadamente descritos na Subseção 3.5), e gesso que é adicionado de modo a regular o tempo de reatividade do cimento com a água, denominado tempo de pega. Em linhas gerais, é comum que o produto final pulverizado conte com cerca de 97% de clínquer e 3% de gesso (PAULA, 2009). A Figura 4 representa, de forma sucinta, o dinamismo usual de indústrias cimenteiras.

Figura 4. Representação simplificada do processo produtivo de cimento Portland.



Fonte: Kihara e Marciano (1995 apud Gobbo, 2003)
Adaptado pelo autor.

Basicamente é desejável que as jazidas de matérias primas se encontrem próximas ao campo industrial, de modo a reduzir custos logísticos de deslocamento. Por se tratar de um grande volume de consumo, os materiais são beneficiados na própria indústria através de britadores específicos e posteriormente armazenados.

Após a correta dosagem das matérias primas estas são homogeneizadas em moinho e o produto da mistura, denominado farinha de clínquer, é acomodado

em silos para que seja submetido a tratamento térmico específico que, comumente, se inicia a partir de um pré-aquecedor, ou pré calcinador, visando a liberação de umidade e a descarbonatação da farinha, resultando na emissão de CO₂ e geração de CaO por parte do calcário que integra a mistura formulada (PAULA, 2003).

Posterior ao pré-aquecimento a farinha segue para o forno rotativo, no qual as reações são consolidadas e a mistura crua é termicamente transformada em clínquer. Logo após, é realizado o resfriamento brusco do material obtido, que é armazenado em depósito específico para que seja pulverizado e homogeneizado com o gesso, configurando, finalmente, o cimento Portland.

Os procedimentos básicos expostos são os inerentes à fabricação do cimento Portland comum, que se trata da formulação mais sucinta e pura que se pode obter, resultando no cimento do tipo CP-I. Todavia, levando-se em conta as diferentes demandas e aplicabilidades às quais este material pode estar inserido, existem cimentos compostos, em que se integram, na etapa final de pulverização em moinho, adições específicas além do gesso, visando à melhoria de propriedades e a diminuição do custo de produção e do consumo de energia para tal (MELLER, 2017; METHA, MONTEIRO, 2006). As diferentes composições desses cimentos são expostas no Quadro 1, que se encontra na página seguinte.

É importante ressaltar que, além das tipologias descritas no quadro, existem variações de classes ligadas a características que o cimento pode ter ao serem consolidados, sendo todos esses derivados das classes normais, como o Cimento Portland Resistente a Sulfatos e Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (MELLER, 2017).

Os valores numéricos apresentados juntos as nomenclaturas de classe remetem às diferentes resistências à compressão características dos cimentos aos 28 dias e os materiais a serem acrescidos, como por exemplo, as pozolanas, que podem ser de distintas composições, desde que atendam aos requisitos técnicos impostos pelas normas para sua aplicação (ABCP, 2002). Além disso, a variabilidade na quantidade de adição realizada configura o principal fator que diferencia um tipo de outro, sendo, por exemplo o CP II-Z material distinto e com propriedades particulares diferentes do CP IV, apesar de ambos contarem com o emprego das mesmas matérias primas. Isso denota a importância do estudo de dosagem dos componentes que integrarão o produto final.

Quadro 1. Composições e nomenclaturas dos diferentes tipos de Cimentos Portland.

Nome técnico		Sigla	Composição em massa (%)				Classe	Identificação
			Clínquer	Escória	Pozolana	Fíler		
Cimento Portland Comum	Cimento Portland comum	CP I	100	-	-	-	25 32 40	CP I-25 CP I-32 CP I-40
	Cimento Portland comum com adição	CP I-S	95 - 99	-	1,5	-	25 32 40	CP I-S-25 CP I-S-32 CP I-S-40
Cimento Portland Composto	Cimento Portland composto com escória	CP II-E	56 - 94	06 - 34	-	0 - 10	25 32 40	CP II-E-25 CP II-E-32 CP II-E-40
	Cimento Portland composto com pozolana	CP II-Z	76 - 94	-	06 - 14	0 - 10	25 32 40	CP II-Z-25 CP II-Z-32 CP II-Z-40
	Cimento Portland composto com fíler	CP II-F	90 - 94	-	-	06 - 10	25 32 40	CP II-F-25 CP II-F-32 CP II-F-40
Cimento Portland com Escória	Cimento Portland com escória	CP III	25 - 65	35 - 70	-	0 - 5	25 32 40	CP III-25 CP III-32 CP III-40
Cimento Portland Pozolânico	Cimento Portland pozolânico	CP IV	50 - 85	-	15 - 50	0 - 5	25 32 40	CP IV-25 CP IV-32 CP IV-40
Cimento Portland de Alta Res. Inicial	Cimento Portland de Alta Res. Inicial	CP V-ARI	95 - 100	-	-	0 - 5	-	CP V-ARI

Fonte: ABCP (2002) e Meller (2017)
Adaptado pelo autor.

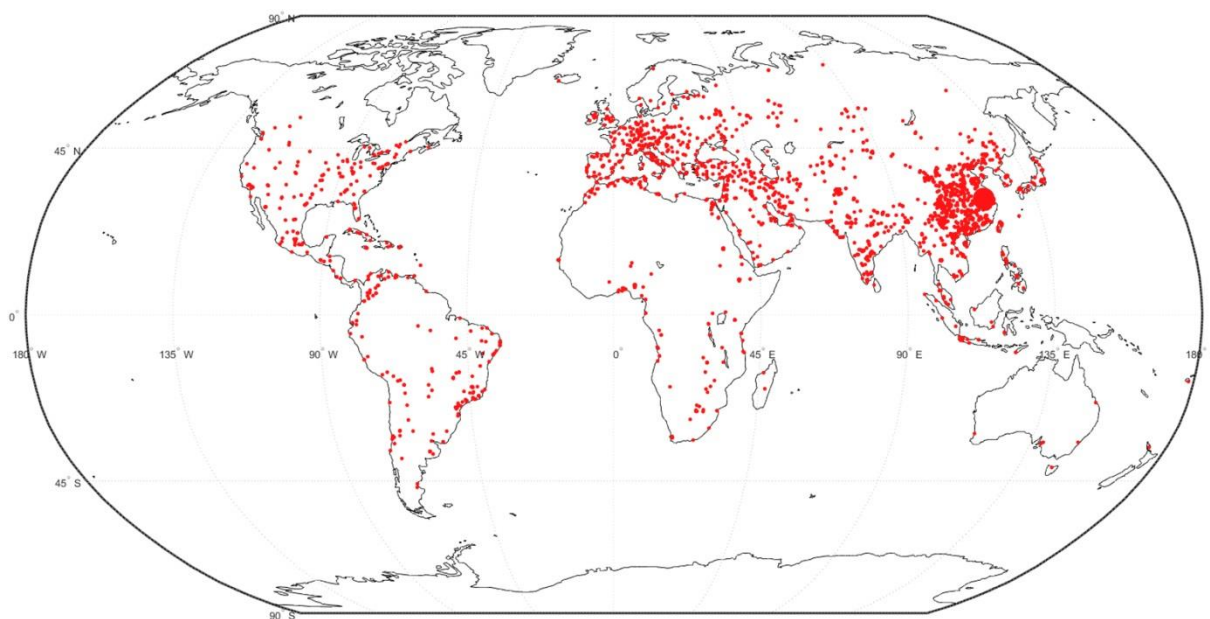
3.2.1 O consumo de cimento e os impactos ambientais de sua produção:

Em virtude de sua grande versatilidade de aplicações e das mais diferentes formas de implemento como elemento substancial para a produção de variados compósitos, o cimento é um dos materiais mais consumidos do mundo, tanto sob a ótica do passado, quanto para projeções futuras. O concreto, por exemplo, que

configura o segundo produto mais consumido pelo homem, sendo superado apenas pela água, pode ter várias composições e substituições, porém não pode ser produzido sem uso de cimento (CAMÕES, 2001; STOLAROFF, LOWRY e KEITH, 2005).

Atualmente, estima-se uma demanda global de consumo de mais de 4 bilhões de toneladas de cimento. Dados apontam que a indústria cimenteira cresceu 25 vezes com relação a sua composição na década de 1950 e, apenas entre os anos de 2005 a 2013, a capacidade de produção mundial aumentou em 73% (FARFAN, FASIHI e BREYER, 2019). A Figura 5 retrata a distribuição de fábricas de cimento ativas no mundo e, a partir dessa, pode se constatar o quanto este material é difundido e consumido sob uma perspectiva global. As proporções de tamanhos dos círculos representam a capacidade produtiva dos locais.

Figura 5. Distribuição global de fábricas de cimento.

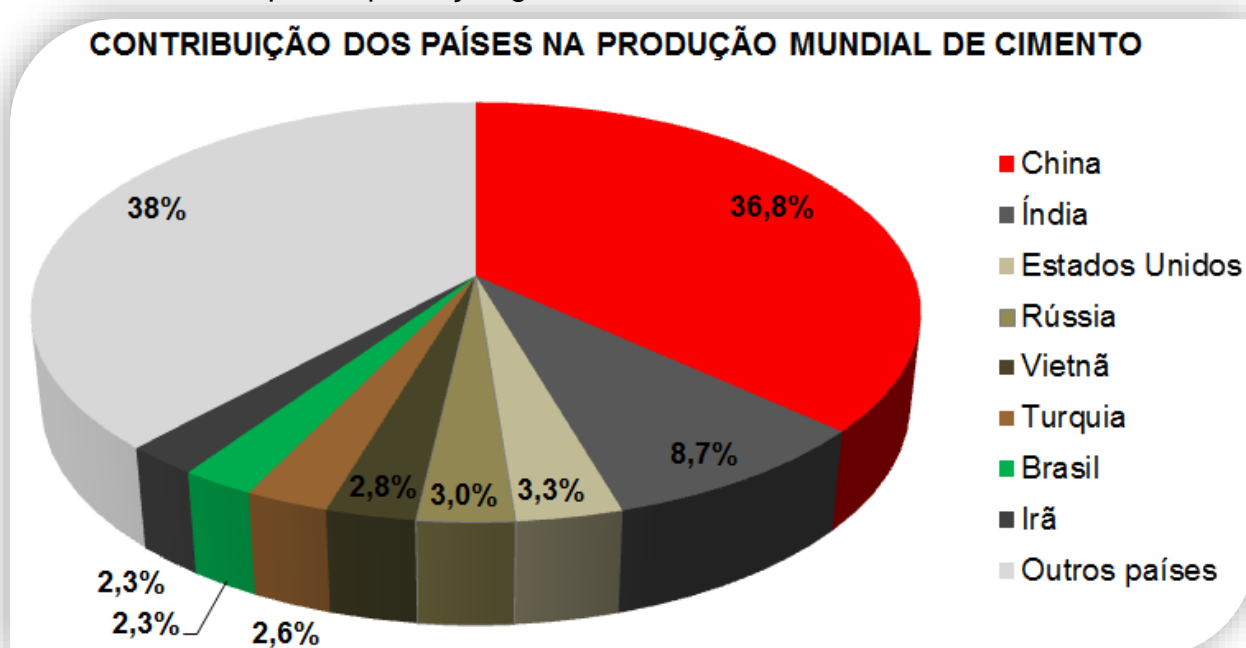


Fonte: Global Cement Directory (2016) e World Business Council for Sustainable Development (2014) apud Farfan, Fasihi e Breyer, 2019.

Mundialmente foram apontadas 2300 fábricas de cimento em operação, sendo evidente uma maior proporção produtiva na Europa e na Ásia, sobretudo, com acentuada expressividade na China que, atualmente, é a maior produtora e consumidora deste insumo, fabricando apenas entre os anos de 2011 e 2013 uma quantidade superior do que a produzida pelos Estados Unidos nos últimos 100 anos (KAJASTE E HURME, 2016 apud FARFAN, FASIHI e BREYER, 2019).

No cenário nacional, de acordo com resultados preliminares publicados pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2020), apenas no mês de setembro de 2020 foram comercializadas 5,8 milhões de toneladas de cimento. No que diz respeito ao período compreendido entre janeiro e setembro deste mesmo ano o valor acumulado de comercialização se constituiu em 44,6 milhões de toneladas. No ano de 2019, a produção total brasileira de cimento foi de aproximadamente 57 milhões de toneladas (SNIC, 2020^a). A partir desta perspectiva, o Brasil é apontado como o sétimo maior produtor de cimento no cenário mundial, sendo responsável por 2,3% da produção total no planeta, conforme destacado na Figura 6.

Figura 6. Percentual da contribuição dos maiores produtores de cimento do mundo para a produção global.



Fonte: Farfan, Fasihi e Breyer (2019)
Adaptado pelo autor.

Levando-se em conta o crescimento econômico e a necessidade futura de urbanização vigente aos países em desenvolvimento, a projeção é de que a produção, assim como a indústria cimenteira, se expandam ainda mais. Para o ano de 2050 é previsto um consumo mundial de cerca de 5 bilhões de toneladas de cimento sendo que, para o Brasil, a perspectiva futura de produção para este mesmo período é de aproximadamente 77 milhões de toneladas, o que representa um aumento de aproximadamente 26% com relação ao montante que atualmente é

fabricado (BATTAGIN, 2011; JOKAR e MOKHTAR, 2018; FARFAN, FASIHI e BREYER, 2019).

Todavia, apesar do expressivo consumo do material que produz e da efetiva difusão deste no mundo, a indústria cimenteira enfrenta grandes desafios de cunho ambiental frente aos princípios da sustentabilidade (JOKAR e MOKHTAR, 2018).

Levando-se em conta o modo como é produzido e as matérias primas típicas envolvidas nestes processos, a fabricação de cimento é responsável pelo consumo de cerca de 9% da demanda global de energia e por, aproximadamente, 5% das emissões antrópicas de dióxido de carbono (CO₂) (RICHARDS e AGRANOVSKI, 2017), que tem significativa participação no agravamento do colapso ambiental que vem sendo gerado em virtude do efeito estufa.

A alta emissão de CO₂ não se dá exclusivamente a fatores que estão diretamente ligados à produção, o infográfico representado pela Figura 7 demonstra como se compõe a geração deste poluente no processo de fabricação do cimento Portland.

Figura 7. Composição da geração de CO₂ nas etapas ligadas à produção de cimento.



Fonte: Summerbell, Barlow, e Cullen (2016); Maddalena, Roberts e Hamilton (2018).
Adaptado pelo autor.

Nota-se que, apesar de metade da emissão provir da calcinação da farinha de clínquer, a outra metade é originada a partir de atividades ligadas à produção, sendo a queima de combustíveis para o funcionamento do forno a mais direta e expressiva (40%) e os outros 10%, igualmente distribuídos entre transporte do produto e energia para os processos fabris, podem ser classificados como produções indiretas. Todavia, Summerbell, Barlow, e Cullen (2016) ressaltam que tais proporções não são absolutas, sofrendo alterações em virtude de vários fatores como: a fonte geradora de energia, o tipo de transporte utilizado, os mecanismos de queima adotados nos fornos e os respectivos materiais aplicados para a combustão.

Além do consumo energético e da alta taxa de emissão de CO₂, a indústria cimenteira também é responsável pelo elevado consumo de recursos naturais, sob a forma de matéria prima para sua grande produção. Abrozewicz (2012) resalta que para a produção de 1 tonelada de clínquer, é necessária de 1,5 a 1,8 tonelada de mistura crua (farinha) constituída basicamente por calcário e argila. O que pode ser expresso como 50% a 80% em massa de perda durante o processo.

Diante do cenário exposto, tanto a indústria cimenteira quanto a comunidade científica vêm buscando alternativas que visionam diminuir os impactos ambientais gerados pelo setor, haja vista que a mitigação completa destes ainda é inviável.

Uma prática que vem obtendo crescente adesão por parte da indústria cimenteira é a do coprocessamento. Tal medida se consolida em uma recuperação energética implementada ao processo produtivo, em que a indústria do cimento se utiliza de resíduos industriais de diversos ramos e tipologias para alimentar seus fornos rotativos, de modo a gerar economia em seu sistema de fabricação (substituindo parte dos combustíveis que seriam empregados nesta etapa – inclusive combustíveis fósseis não renováveis) e eliminando os resíduos gerados em outros processos de produção (ROCHA, LINS E SANTO, 2011). Além dos resíduos industriais, já muito empregados ao sistema de coprocessamento, Lamas, Palau e de Camargo (2012) estudaram a inserção de pneus como potenciais combustíveis, em virtude de seu alto valor calorífico, e chegaram a resultados muito satisfatórios.

Ajustes nas estruturas fabris e nos modos de produção também são propostos por Wen, Chen e Meng (2014) que concluíram que a China, atual líder em produção de cimento, geração de RCD e emissão de gases do efeito estufa, pode reduzir a taxa de emissão de CO₂ ao ajustar estruturas da indústria cimenteira que se encontram desatualizadas. Além disso, através de metodologias de simulação

industrial, Hansari e Seifi (2013) chegaram a mecanismos de melhorias de produção que poderiam reduzir em 22% a emissão de CO₂.

No que diz respeito ao alto consumo de matérias primas, tem se tornado crescente e promissor o estudo de adições minerais ao cimento já pronto com o intuito de substituir parte deste por materiais finamente moídos que possam apresentar reações aglutinantes. Autores brasileiros como Castro et. al (2017) e Garcia et. al (2015) realizaram estudos deste tipo visando incorporar resíduos cerâmicos provindos diretamente das indústrias de blocos e telhas, obtendo resultados satisfatórios aos requisitos químicos e físicos pautados por normas e constatando desempenho mecânico superior às matrizes preparadas sem incremento do material em estudo, concluindo a viabilidade de tais incorporações. No cenário internacional tais substituições também foram contempladas por autores como Kwon et al. (2015) e Oh et al. (2014) sendo que o primeiro considerou a produção de cimento a partir de resíduos de concreto obtendo resultados adequados e, o segundo, verificou a substituição de parte do cimento por resíduos de composições químicas semelhantes (como resíduos de pó de concreto e de materiais de demolição inorgânicos), refletindo em uma redução no consumo de clínquer e, conseqüente, na estimativa da diminuição de emissão CO₂ de 0,72 milhão de tonelada na China.

Tais estudos contemplam substituições parciais do cimento, o que já colabora veementemente para a amortização dos impactos causados pelo setor. Porém, o clínquer ainda é necessário e continuará a ser produzido, o que também impulsiona pesquisas que se dediquem ao beneficiamento deste processo.

3.3 Cimentos Belíticos:

Diante do cenário exposto anteriormente, cimentos que possuem como constituintes majoritários cristais de belita (que, depois da alita, é o segundo principal componente mineral do cimento Portland comum) vêm ganhando espaço em pesquisas que objetivam reduzir o impacto ambiental causado pela produção de aglomerantes hidráulicos e despertando interesse também no cenário industrial, uma vez que a produção dos clínqueres que os originam demanda menor consumo energético e a formulação destes possibilita composições capazes de gerar menor emissão de CO₂ (SIDDIQUE, NAQI, JANG, 2020; FASSONI, 2018).

Denominados como cimentos belíticos, estes materiais são concebidos a partir de clínqueres de baixa energia, ou seja, tal componente é sinterizado a temperaturas inferiores do que aquelas praticadas na produção do cimento Portland comum. Isso ocorre porque a principal fase mineral constituinte do cimento Portland comum é o silicato tricálcico (alita), cuja formação e desenvolvimento dos cristais ocorre a altas temperaturas, fazendo com que o tratamento térmico chegue a 1450°C, enquanto que em cimentos belíticos a principal fase constituinte é o silicato bicálcico (belita), cuja formação e desenvolvimento se dá a temperaturas inferiores, possibilitando a sinterização a uma faixa de 1350°C (KACIMI et al., 2009). Tal mudança na composição mineralógica se dá de forma correlata e compensatória, ou seja, conforme ocorre o aumento da proporção de belita há uma diminuição da proporção de alita. No que diz respeito ao consumo energético em si, Singh (2006) aponta a necessidade de 1810kJ/kg de alita gerada enquanto que para a produção de belita esta razão é reduzida para 1350kJ/kg.

Além das vantagens atreladas à etapa produtiva, cimentos belíticos apresentam diversos benefícios tecnológicos. Sabe-se que este tipo de cimento exige menor demanda de água para compor seus traços e também apresentam melhor compatibilidade com aditivos que visam oferecer maior fluidez às massas que integram (em virtude da menor proporção de alita). Concomitante a essa menor demanda hidráulica, aponta-se uma alta fluidez, uma vez que com a mesma quantidade de água adotada a cimentos Portland comuns, torna-se possível uma melhor trabalhabilidade com o belítico. (GÖKÇE, 2019; GARTNER, SUI, 2018; CHEN, 2009). Tais características podem possibilitar a formulação de traços mais resistentes.

No que diz respeito ao processo de cura, é associado a este tipo de aglomerante um menor calor de hidratação, haja vista que a emissão calorífica da belita no processo de hidratação chega a ser metade da constatada na alita. Esta diminuição no calor de hidratação resulta em menor taxa de retração durante a secagem, o que evita a ocorrência de fissuração térmica (GARTNER, SUI, 2018).

Em relação à vida útil das estruturas que compõe, os cimentos belíticos apresentam melhores características de durabilidade, o que está associado a uma baixa permeabilidade e melhor resistência a sulfatos e cloretos. Também é apontada uma boa resistência quando submetido a baixas temperaturas (GÖKÇE, 2019; ÁVALOS-RENDÓN et al., 2018; GARTNER, SUI, 2018, CHEN et al., 2009).

Todavia, apesar das vantagens citadas, os cimentos belíticos devem ser considerados para utilização quando o projeto não demanda um ganho de resistência muito rápido. Isso ocorre porque a belita é responsável pelo ganho de resistência do cimento em idades avançadas, em virtude do fato de que seu processo de hidratação é mais lento do que o da alita. Esta menor reatividade se sucede em decorrência do fato de que a belita apresenta maior estabilidade termodinâmica, além de uma estrutura cristalina mais densa e compacta. (CHANG et al., 2019; SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018; SINGH, 2006).

Porém a comunidade científica tem buscado solucionar a lacuna aberta pelo tempo que a belita demanda para contribuir de forma mais significativa ao ganho de resistência dos compósitos cimentícios. Estudos contemplam uma aceleração da hidratação através de adições minerais e com alterações no método de cura como, por exemplo, a cura através de carbonatação (JANG, LEE, 2016; JANG et al., 2016). Além disso, a associação de sulfoaluminatos à constituição de cimentos belíticos tem sido muito visada para melhorar as propriedades de pega dos mesmos (SHEN et al., 2018). Diante de tais resoluções, capazes de igualar o desempenho dos cimentos belíticos aos cimentos Portland comuns, Gao et al. (2020) o apontam como uma alternativa verde de substituição a ser difundida na indústria da construção civil.

A aplicação de cimentos com alto teor de belita é vantajosa principalmente a grandes maciços, como barragens de concreto e fundações, uma vez que este tipo de composição está mais vulnerável à incidência de fissuras térmicas causadas pelo calor de hidratação (SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018). Há em média 15 anos os cimentos belíticos já vêm sendo empregados a projetos de concreto na China. Um grande exemplo de aplicação bem sucedida deste tipo de material é a terceira fase do Projeto Hidrelétrico de Três Gargantas, situado no rio Yangtz, na província de Hubei na China, sendo hoje apontada como a maior usina hidrelétrica do mundo. Constatou-se neste caso uma diminuição de até 5°C no calor de hidratação verificado nos maciços, resultando em economia nos processos de resfriamento, melhor desempenho da estrutura e menor risco de fissuração (SUI et al., 2006).

É notório que o uso de cimento Portland comum não será extinto do setor construtivo, todavia, com a crescente necessidade de diminuir os danos causados por sua produção, atrelado ao aumento dos custos de matérias-primas e escassez dos recursos naturais, o setor se vê cada vez mais tendenciado a abranger novas alternativas de materiais (MANNAN, 2004 apud MELLER, 2017). Os cimentos

belíticos, desta forma, consolidam-se como uma possibilidade vantajosa frente a tais demandas, tanto dos pontos de vista técnico e econômico, quanto ambiental.

3.4 Atividade Pozolânica:

Em suma, os materiais definidos como pozolânicos tratam-se de silicatos ou componentes silício-aluminosos que não apresentam propriedades hidráulicas quando puramente em contato com água, porém, ao apresentar partículas de pequena granulometria e contato simultâneo com a água e o hidróxido de cálcio (presente na composição do cimento) é capaz de gerar compostos que apresentam capacidade cimentícia (ROJAS-RAMIREZ, 2018).

A reação de hidratação do cimento culmina principalmente na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Enquanto o hidróxido de cálcio (CH) apresenta estrutura cristalina bem definida, o C-S-H apresenta estrutura variável, sendo difícil definir especificamente uma fase característica, o que o levou a ser comumente descrito na literatura como um gel. Entretanto, seus pequenos cristais, assim como outros componentes obtidos pela hidratação do cimento, apresentam grande área superficial e, simultaneamente, propriedades de adesão, o que contribui de maneira direta para a resistência apresentada pelo material. Além disso, há uma diminuição de porosidade, aumento da resistência ao ataque químico e baixo calor de hidratação, tornando o cimento composto por esse tipo de adição mais estável (KATARE, MADURWAR, 2020; MEHTA, MONTEIRO, 2006).

No que diz respeito às reações desencadeadas, ao se adicionar um material de propriedades pozolânicas ao cimento, o pó fino e rico em sílica empregado tende a reagir com o hidróxido de cálcio formado pela hidratação do cimento e, com isso, gerar C-S-H secundário (Figura 8). Com a maior geração de C-S-H propicia-se melhorias nas propriedades do cimento ao qual se deu o emprego deste tipo de material. Além disso, torna-se possível substituir parte do cimento por material pozolânico, de modo a fornecer C-S-H a este a partir da reação descrita (JAMES, SUBBA RAO, 1986; KATARE, MADURWAR, 2020).

Figura 8. Esquemática da reação pozolânica.



Fonte: James e Subba Rao (1986).
Adaptado pelo autor.

De acordo com James e Subba Rao (1986), esta reação se trata de um fenômeno superficial, desta maneira, a área de contato da superfície do material reativo desempenha importantíssimo papel, estando a finura diretamente ligada ao desempenho do mesmo. Quanto maior a finura, maior o potencial de reação. Além disso, Pereira-de-Oliveira, Castro-Gomes e Santos (2012) relatam que as pozolanas, em suma, consolidam-se a partir de alto teor de sílica, apresentam estrutura predominantemente amorfa e grande área superficial (o que remete à finura já mencionada).

Keppert et al. (2020), Pavlík e Užáková (2016) e Navrátilová e Rovnaníková (2016) apontam que a reação pozolânica trata-se de um fenômeno que tende a acontecer de maneira lenta, de modo a ser avaliada a partir da resistência a compressão em idades iguais ou superiores a 28 dias.

O uso de materiais pozolânicos reporta a Roma Antiga, na qual era utilizada uma mistura de materiais vulcânicos ricos em sílica juntamente com a cal para compor argamassas e concreto. Obras importantes e transcendentais, como o Pantheon, contaram com a aplicação destes compósitos. As principais fontes de materiais siliciosos vulcânicos empregados nessas misturas se localizavam em uma comunidade denominada Pozzuoli, na província italiana de Nápoles, o que originou o nome empregado às pozolanas e à atividade que as caracterizam (ROJAS-RAMIREZ, 2018).

Atualmente, no cenário brasileiro, a NBR 12653 (ABNT, 2015) impõe os requisitos para os padrões de qualidade de materiais pozolânicos. Tal normatização classifica estes componentes em três classes distintas, conforme demonstrado no Quadro 2.

Quadro 2. Classificação dos materiais pozolânicos.

CLASSIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
Classe N	Pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográficos ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas
Classe C	Cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas
Classe E	Quaisquer pozolanas não contempladas pelas classes anteriores

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2015)
Adaptado pelo autor.

A indústria do cimento emprega com maior abrangência materiais pozolânicos resultantes de processos industriais, como a escória siderúrgica (ou escória de alto forno) e as cinzas volantes de carvão (PARIS et al., 2016). Todavia, esses componentes também apresentam uma disponibilidade finita e uma distribuição heterogênea, não sendo acessíveis a todas as linhas de produção cimenteira existentes. O que faz com que o anseio por novas alternativas que apresentem o mesmo perfil reativo seja uma pretensão global (FLATT, ROUSSEL, CHEESEMAN, 2012).

A partir das premissas citadas, o estudo de materiais alternativos para adições cimentícias tem sido amplamente abordado na literatura. Pesquisadores têm buscado por materiais que possuam características químicas similares às pozolanas já empregadas e realizado o beneficiamento físico destes de modo a induzir a

atividade. No cenário atual de busca por sustentabilidade, o enfoque no emprego de resíduos a essa função perfaz a maior parte dos estudos.

Tamanha a demanda de pesquisas com este enfoque, autores como Hasani e Tarighat (2019), Hoppe Filho et al. (2017) e Donatello, Tyrer e Cheeseman (2010) estudaram e avaliaram metodologias inerentes à determinação de atividade pozolânica, que vão desde procedimentos baseados na energia de interação entre a água e a superfície desses materiais através de adsorção até metodologias pautadas por normas como o método Chapelle modificado, índices de resistências à compressão com cimento Portland e/ou cal e teste de Frattini.

Andrade (2017) estudou a adição de microssílica coloidal como agente reativo. Fazzan (2017) analisou o potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na condição de pozolana. Mendonça (2018) e Silva (2019) verificaram os índices de atividade pozolânica de cinzas de palha de bambu. Silva (2019) verificou ainda a viabilidade da adição de cinzas de forno de olaria. Sun et al. (2019) verificaram a opção de implemento de caulim ativado com carvão na condição de material pozolânico. Katare e Madurwar (2020) estudaram o potencial de cinzas de caldeira produzidas a partir da queima de biomassa no cenário industrial. Além destes autores, inúmeros outros têm contribuído para a investigação de novas alternativas. Este breve apanhado se faz com o intuito de demonstrar o quanto materiais de diferentes origens vêm sendo analisados visando colaborar tanto para a resolução de problemas gerados por seu descarte quanto para a diminuição de impactos gerados pela indústria do cimento.

Diante do fato já mencionado neste trabalho de que o setor da construção civil é o gerador mais significativo de resíduos sólidos urbanos e que, as adições minerais ativas ocorrem para seu próprio fomento, o estudo de materiais pozolânicos originários de descartes do próprio setor comporta significativa importância. Dentre os refulos produzidos, os resíduos cerâmicos apresentam composição química compatível às requisitadas para ocorrência de pozolanicidade. Keppert et al. (2020) apontam os resíduos de cerâmica vermelha como alternativa de material pozolânico barato com potencial para aplicação comercial. Antoni et al. (2012) afirmam, inclusive, que argilas calcinadas reagem mais rápido do que as cinzas siliciosas e as escórias de alto forno. Autores como Baronio e Binda (1997), Toledo Filho et al. (2007), Bakolas, Aggelakopoulou e Moropoulou (2008), Garcia et al. (2015), Pavlík e

Užáková (2016), Navrátilová e Rovnaníková (2016), Zhao et al. (2020) e Keppert et al. (2020) investigaram o potencial de adição deste tipo de material.

Em um cenário regional, resíduos cerâmicos coletados no pontal oeste do estado de São Paulo (que é também um polo da indústria oleira) ainda não foram contemplados por pesquisas que avaliem sua potencialidade enquanto adição mineral ativa. Baronio e Binda (1997) e Navrátilová e Rovnaníková (2016) relatam que a proporção amorfa de materiais cerâmicos sinterizados em intervalo térmico de 800°C a 1000°C se origina na faixa de temperatura compreendida entre 600°C e 900°C, na qual ocorre a desidroxilação da estrutura cristalina da rede formada pelos argilominerais resultando na fase amorfa reativa. No cenário produtivo nacional, as temperaturas de queima empregadas variam entre 800°C e 1250°C (TEIXEIRA, 2006), o que pode conferir potencial ocorrência de atividade pozolânica de forma expressiva.

3.5 Clínquer:

O clínquer se trata da composição “embrionária” do cimento, sendo este obtido a partir da calcinação de mistura adequada de óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Tais componentes são obtidos a partir de duas matérias-primas básicas: argila e calcário (FAURE et al., 2019). À mistura crua dessas matérias primas se atribui o nome de farinha de clínquer.

A clinquerização ocorre em fornos rotativos a temperaturas elevadas, atingindo cerca de 1450°C. Graças à cinética do forno, a farinha se funde, formando os nódulos característicos do material (Figura 9). Além do processo de queima, a produção de clínquer conta com uma importante etapa de resfriamento brusco que se dá logo após sua saída do forno no qual a temperatura dos nódulos obtidos cai de, em média, 1100°C (já inferior à máxima citada, em virtude da transição da zona de queima para a zona de resfriamento) para cerca de 90°C. Tal mecanismo é de suma importância, pois a partir deste torna-se possível estabilizar de maneira termodinâmica as características químicas e mineralógicas do material produzido (SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2018; PAULA, 2009).

Finalmente, o clínquer passa por processo de fina moagem e, a este, é adicionado gesso em proporções de 3% a 5%, originando o cimento Portland.

Outras adições também são realizadas de modo a constituir os diferentes tipos de cimentos existentes.

Figura 9. Nódulos de clínquer.



Fonte: Silva (2007)

3.5.1 Fases constituintes do clínquer:

A partir da adequada mistura de seus constituintes e da submissão desta ao tratamento térmico, são obtidas as principais fases componentes do clínquer e, conseqüentemente, dos cimentos Portland comuns e belíticos. Nas subseções seguintes são descritas as principais fases e suas reações de formação, sendo que, cada uma dessas exerce importante função no desempenho do material e lhes confere as características que o fazem tão difundido. É importante ressaltar que, para nomenclatura abreviada desses componentes, se faz uma simplificação a partir de sua composição química, na qual: CaO passa a ser chamado de C, SiO₂ passa a ser representado por S, Al₂O₃ por A e Fe₂O₃ por F (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

3.5.1.1 Alita:

O silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), cuja maneira abreviada usual na literatura é C₃S e a nomenclatura genérica adotada é alita, se trata do principal constituinte do clínquer Portland comum, perfazendo uma proporção de 50% a 70% de sua composição (GOBBO, 2003; TAYLOR 1997) e no clínquer rico em belita esta passa a ser uma fase secundária, Gartner e Sui (2018) afirmam que, para esta tipologia, a proporção de alita é inferior a 35%.

A alita é responsável por conferir a resistência mecânica ao cimento durante o período de cura, que se constitui em seus primeiros dias, como consequência de sua afinidade com a água. Logo, trata-se do elemento principal responsável pelas propriedades hidráulicas cimentícias que se tem nas primeiras idades dos compostos (MELLER, 2017). A formação e o desenvolvimento dos cristais de C₃S se dão a elevadas temperaturas, de modo que as dimensões obtidas são diretamente proporcionais ao processo de sinterização ao qual a farinha foi submetida e à energia disponibilizada para sua calcinação (MARIANI, 2018). De acordo com Paula (2009), a formação química da alita ocorre a partir da reação apresentada pela Equação 1:



3.5.1.2 Belita:

Já o silicato bicálcico (Ca₂SiO₄), denominado como belita e abreviado como C₂S pelo ramo cimenteiro, trata-se da segunda fase em maior proporção e importância no clínquer Portland comum, constituindo de 15% a 30% deste (TAYLOR, 1997). Já para os clínqueres belíticos, esta composição mineralógica passa a ser a principal, de modo que Gartner e Sui (2019) afirmam que os cristais de belita devem corresponder a mais de 40% da composição mineralógica de tais clínqueres, enquanto Zea-Garcia et al. (2019) relatam que tal proporção deve ser maior do que 50%.

Tal fase é responsável pelo incremento de resistência mecânica a longo prazo (acima de 28 dias) no cimento hidratado, podendo, com o passar do tempo, contribuir de maneira mais expressiva para tal do que a alita (NEVILLE, 2015). A temperatura de formação dos cristais de belita são inferiores, o que reflete em um menor consumo energético para sua formação (CENTURIONE, 1993). De acordo com Paula (2009), a reação que resulta na formação de tal componente é a descrita pela Equação 2:



Todavia, além da reação acima demonstrada, cristais de belita também podem ser formados em conjunto com óxido de cálcio (CaO) a partir da

decomposição dos cristais de alita após a saída do forno caso o material não passe por um resfriamento rápido de modo a estabilizar sua estrutura (FAURE et al., 2019).

3.5.1.3 Aluminato tricálcico:

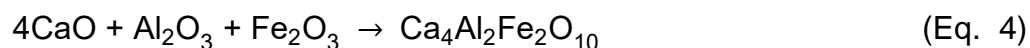
O aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), também conhecido como C_3A nas publicações e no setor produtivo, confere grande reação hidráulica ao clínquer, contribuindo veementemente para a ação da alita em conferir resistência inicial. Sua formação se dá após o resfriamento, uma vez que os componentes ferroaluminatos da mistura se configuram como fase líquida durante o tratamento térmico e auxiliam na conformação dos nódulos de clínquer, dessa maneira, a estabilização destes componentes é consolidada a partir de sua solidificação. Ao serem resfriados, os cristais de C_3A compõem parte da fase intersticial do produto obtido (CENTURIONE, 1993; PECCHIO, 2013). A concentração de tal componente nos clínqueres se fixa em intervalos de 5% a 10%, conforme explana Taylor (1997), independente que esses sejam comuns ou belíticos. A reação descrita na Equação 3 configura a formação desta fase (PAULA, 2009):



3.5.1.4 Ferroaluminato tetracálcico:

O ferroaluminato tetracálcico, que também pode ser citado como C_4AF , consiste em uma fase estável composta por átomos de cálcio, alumínio, ferro e oxigênio ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$). Tal componente pode ser encontrado em proporção de 5% a 15% no clínquer Portland comum e também no belítico e, apesar de não contribuir de forma expressiva à resistência mecânica em virtude de sua baixa reação hidráulica, o mesmo confere ao cimento resistência à corrosão química. Além disso, a coloração acinzentada característica do cimento se dá em virtude da presença do ferro em sua composição, que será fixado em virtude desta fase (TAYLOR, 1997; GOBBO, 2003). Assim como o C_3A , o C_4AF também se consolida a partir do resfriamento da fase líquida gerada no forno, que irá estabilizá-la em componentes sólidos originando, desta maneira, cristais irregulares, haja vista que a formação dos mesmos ocorrerá nos interstícios presentes entre os cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S) já existentes (CENTURIONE, 1999).

A formação deste componente é dada conforme a reação apresentada pela Equação 4 (PAULA, 2009):



3.5.1.5 Cal livre:

Cristais de cal livre podem ser encontrados no cimento sob a condição de óxido de cálcio remanescente, não associados à formação das fases principais. A verificação da quantidade destes no clínquer é fator importante para a determinação do desempenho futuro do material, uma vez que, quando em maiores proporções, a reação lenta que apresentam ao contato com a água pode causar uma expansão destrutiva nos compósitos e gerar a fissuração dos volumes que constituem (FAURE et al., 2019; OH et al., 2014; GOBBO, 2003; TAYLOR, 1997).

Desta forma, o processo de sinterização ao qual a farinha de clínquer é submetida deve visar à minimização do teor de cal livre, dando condições térmicas suficientes para que os elementos químicos envolvidos no processo se reorganizem ao máximo nas estruturas cristalográficas das fases de interesse. Logo, a quantificação de cal livre no clínquer é usada como parâmetro de averiguação e adequação das condições de queima e, além disso, também de resfriamento, uma vez que quando esta etapa não ocorre de maneira rápida, cristais de C_3S podem se decompor em cristais de C_2S e o óxido de cálcio liberado passa a se estabilizar na condição de cal livre, conforme a Equação 5 (PAULA, 2009; GOBBO, 2003; TAYLOR, 1997):



Faure et al. (2019) afirmam que a presença de cal livre entre 2% e 3% em massa na constituição de clínqueres podem ser toleradas, todavia, o ideal é que tal proporção seja limitada a um máximo de 2%.

3.5.1.6 Periclásio:

O óxido de magnésio (MgO) é comumente encontrado na composição química de clínqueres em decorrência do fato de ser este um dos constituintes do

calcário. A presença de tal componente em menores proporções auxilia na formação de fase líquida e, no resfriamento, se converte como solução sólida estabilizadora incorporada pelas fases principais, podendo, inclusive, contribuir para o retardamento da decomposição da alita (COSTA, 2016; CENTURIONE, 1999).

Todavia, clínqueres produzidos com calcários nos quais a quantidade de MgO é superior a 2% frente aos outros componentes químicos, tendem a não absorver a totalidade de tal componente na condição de solução sólida mencionada e, com isso, o excesso passa a se cristalizar como periclásio. O periclásio se trata de uma composição mineralógica secundária que apresenta baixa atividade hidráulica no processo de hidratação e fica praticamente inerte de forma preliminar, sendo, desta maneira, indesejável quando constatado em grandes quantidades. Além disso, assim como a cal livre, em idades avançadas pode gerar expansão e fissuração nos compósitos cimentícios que constitui (TAYLOR, 1997; MARÍNGOLO, 2001; MEHTA, MONTEIRO, 2006).

Além da composição química do calcário, a cristalização e proporção de geração de periclásio é dependente da temperatura de queima a qual a farinha foi submetida e da velocidade de resfriamento do clínquer produzido. Quando o tratamento térmico ocorre em temperaturas elevadas há maior tendência para que o MgO integre a fase líquida do clínquer, que ao ser resfriado de maneira rápida e brusca, o estabilizará juntamente com as fases intersticiais (C_3A e C_4AF), de modo que apenas uma menor proporção se converta em pequenos cristais de periclásio. Todavia, em temperaturas inferiores a $1450^{\circ}C$ e condições de resfriamento lento, a tendência de formação e as dimensões destes cristais serão maiores (MARÍNGOLO, 2001; CENTURIONE, 1999; TAYLOR, 1997). Battagin (2011) afirma que sob condições de resfriamento rápido os cristais de periclásio se configuram em dimensões reduzidas e distribuição mais dispersa, o que faz com que mesmo que se constatados em proporções significativas (acima de 5%) não ocorra expansão no cimento em longo prazo.

No cenário nacional, a NBR 16697 (ABNT, 2018) impõe como requisito para cimentos a quantidade máxima de 6,5% de MgO em sua composição química. É importante ressaltar que o requisito normativo se estabelece sob a composição química, pois, segundo Battagin (2011) seria muito difícil impor limites quanto a microestrutura do periclásio uma vez que a fase é composta totalmente por MgO e tal elemento pode estar conformado de outras formas ao clínquer.

3.5.2 A relação entre a temperatura e a formação das fases:

Conforme já relatado, a temperatura de queima e o tempo de residência no forno influem diretamente no quimismo e na constituição final das fases do clínquer. Dessa forma, o Quadro 3 detalha os eventos que comumente ocorrem em virtude da temperatura durante o processo de sinterização da farinha e, conseqüentemente, produção do clínquer para cimento Portland comum.

Quadro 3. Reações do processo de fabricação do clínquer em função da temperatura.

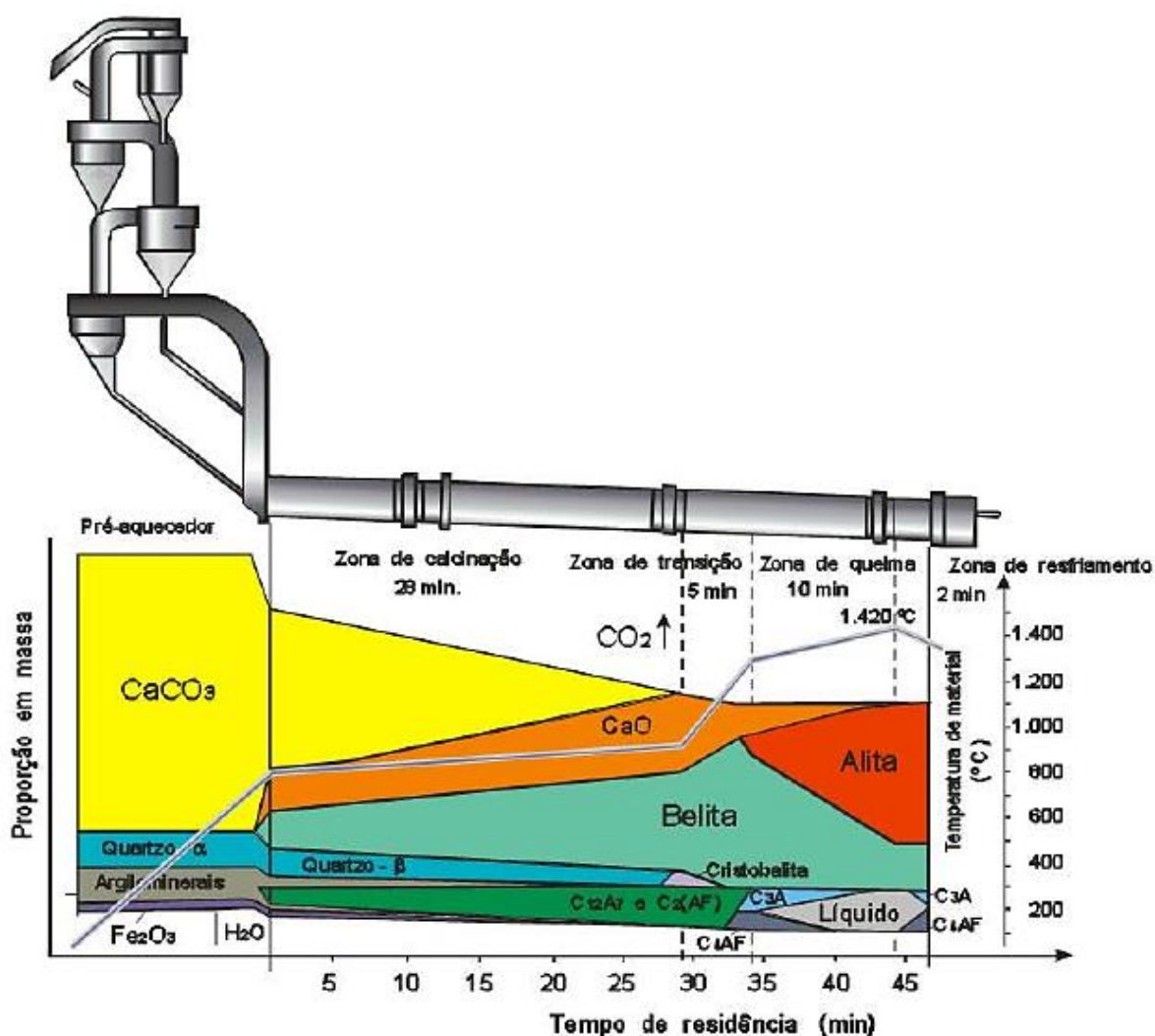
Temperatura (°C)	Reação
100 - 200	Liberação de água livre pelos argilominerais.
500 - 700	Desidroxilação dos argilominerais, com acentuado deslocamento da estrutura cristalina gerando desagregação e reatividade destes; Transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700 - 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO_2 ; As estruturas de argilominerais se desfazem e os óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro liberados se encontram em estado ativo; Ocorrem as primeiras reações de estado sólido, induzindo a formação de aluminatos e ferroaluminatos e início da formação de belita; Também ocorre a conversão do quartzo- β em cristobalita.
900 - 1200	Conversão dos ferroaluminatos e aluminatos em C_4AF e C_3A ; Formação da belita (C_2S) a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 - 1350	Por volta de 1200°C começa a ocorrer a cristalização da alita (C_3S) a partir dos cristais pré-existentes de belita e cal livre; A partir de 1280°C se inicia a formação de fase líquida conseqüente da presença dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos e, com isso, ocorre a nodularização do clínquer em virtude do movimento rotativo do forno.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Fonte: Centurione (1993)

Adaptado pelo autor.

O tempo de residência da farinha no forno se faz tão importante quanto a temperatura, de modo a possibilitar que as reações ocorram de maneira integral e que, após a formação dos compostos, esses não sejam alterados em virtude de exposição calorífica em demasia. A Figura 10 traz um diagrama no qual é possível correlacionar temperatura, tempo e a formação das fases principais do clínquer.

Figura 10. Desenvolvimento dos compostos do clínquer, em forno rotativo com pré-aquecedor, em função de tempo e temperatura.



Fonte: Wolter (1983) apud Gobbo (2009).

No que diz respeito à produção de clínqueres ricos em belita, os regimes térmicos mencionados passam a ser reduzidos, haja vista que a formação e desenvolvimento de cristais de C_2S já é expressiva a cerca de 1200°C. Desta forma, este tipo de clínquer pode ser obtido a temperaturas na faixa de 1300°C a 1350°C, o

que culmina em uma menor demanda energética frente aos 1450°C praticados pela indústria para a fabricação de cimentos comuns (KACIMI et al., 2009).

Além das reações e de sua relação com tempo e temperatura, é notória uma expressiva perda de massa durante o processo. Estima-se que para a produção de 1000kg de clínquer sejam consumidos 1700kg de farinha (matéria-prima), o que representa uma perda em massa de aproximadamente 70% sendo que, tal diferença é dispersa na forma de poluentes, em suma, dióxido de carbono (ALI, SAIDUR e HOSSAIN, 2011).

3.5.3 Composição da farinha:

Evidentemente, a composição química das matérias-primas e a quantificação destas para formulação da farinha de clínquer é de suma importância na composição final deste. Na Tabela 2 se encontram as composições químicas características do calcário e da argila empregados pela indústria para compor a farinha.

Tabela 2. Composição característica em óxidos do calcário e da argila para farinha de clínquer.

Composto	Calcário	Argila
Al ₂ O ₃	1,50	15,75
SiO ₂	4,16	64,40
Fe ₂ O ₃	0,90	8,92
CaO	54,29	0,70
MgO	0,36	0,80
K ₂ O	-	2,79
Na ₂ O	-	0,06
Perda ao Fogo	41,00	6,14

Fonte: Ambrozewicz (2012)

Quando tais matérias primas são deficientes em algum componente de relativa importância à formação das fases principais desejadas (como sílica, alumina e óxido de ferro) são feitas adições de modo a suplementar a mistura, como areia

para atender à demanda de sílica e minério de ferro para atender à demanda de tal elemento.

Todavia, em virtude da variabilidade de reservas naturais das quais as matérias primas são extraídas nas diferentes linhas de produção existentes, a indústria faz uso de parâmetros químicos pré-definidos que visam à adequação química da composição da farinha de modo a ajustar a proporção com que cada material será implementado levando-se em conta sua composição individual e, mantendo, desta maneira, o padrão de qualidade do produto (GOBBO, 2003). Na literatura esses parâmetros químicos também são relatados e utilizados para a composição de clínqueres experimentais e estudos voltados à clínqueres já produzidos, como fizeram: Centurione (1993); Taylor (1997); Odigure (1999); Emanuelson, Hansen e Vigghe (2003); Staněk e Sulovský (2009); García-Díaz, Palomo e. Puertas (2011); Tsakiridis, Samouhos e Perraki (2017); Meller (2017); Mariani (2018); Segata et al. (2019); Faure et al. (2019), dentre outros autores. Sendo que Taylor (1997) faz uma sucinta descrição sobre estes parâmetros de modo a embasar vários outros estudos posteriores à sua publicação.

Basicamente os parâmetros químicos principais adotados são três: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA). Todos relacionam os principais componentes químicos das matérias primas que constituem a farinha e visam prever a composição e comportamento final do clínquer a partir dos valores retornados por seus cálculos. As formulações que resultam em tais parâmetros são descritas nas subseções a seguir.

3.5.3.1 Fator de Saturação de Cal (FSC):

O FSC constitui-se como o parâmetro mais importante a ser analisado, uma vez que regula a formação dos principais componentes do clínquer. Seu cálculo se dá pela relação entre o percentual de óxido de cálcio (CaO) disponível e os outros componentes principais, perfazendo desta maneira o quanto de cal livre que estará ao dispor para que ocorram reações que resultam na formação das fases importantes que dele dependem (FAURE et al., 2019).

Quanto maior for o valor fixado para o FSC, maior o conteúdo de alita gerado e, conseqüentemente, ocorre uma redução no conteúdo de belita (COSTA, 2013; CENTURIONE, 1993). Os valores tipicamente adotados e tidos como ideais para este fator se encontram em uma faixa de 0,92 a 0,98 (TAYLOR, 1997), de

modo que, ao assumir valores maiores que 1,0 se pressupõe a constatação de conteúdo de cal livre presente no clínquer, o que não é desejável a partir de determinadas proporções. O FSC é calculado conforme a Equação 5:

$$FSC = \frac{\%CaO}{2,80.\%SiO_2 + 1,20.\%Al_2O_3 + 0,65.\%Fe_2O_3} \quad (Eq. 5)$$

Todavia, é importante ressaltar que, apesar de altos valores de FSC contribuírem para a geração de cristais de alita, o desenvolvimento destes é dependente de outros fatores, como a temperatura de clinquerização, tempo de residência da farinha no processo e condições de resfriamento.

3.5.3.2 Módulo de Sílica (MS):

O MS contribui para a fixação da proporção relativa existente entre as fases de silicatos cálcicos (alita e belita) e as fases de ferroaluminatos (aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico) que constituem a fase líquida da mistura a certas temperaturas e, posterior ao resfriamento, as fases intersticiais. Logo, esse fator está estritamente ligado à formação de fase líquida e, conseqüentemente, à facilidade da queima da farinha no processo de clinquerização (FAURE et al., 2019; COSTA, 2013; CENTURIONE, 1993).

Taylor (1997) fixa como intervalo ideal que o MS seja constituído em uma faixa de 2,0 a 3,0, quando determinado a partir da Equação 6:

$$MS = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (Eq. 6)$$

3.5.3.3 Módulo de Alumina (MA):

Por fim, o MA controla a proporção de formação das fases intersticiais, influenciando na viscosidade da fase líquida e, dessa maneira, na facilidade de queima do material. Quando o MA se encontra em valores elevados, há uma tendência de diminuição do conteúdo de alita gerado e respectivo aumento do conteúdo de belita, o que pode resultar em cimentos com ganho de resistência mais tardio. Os valores fixados como balizadores ideais ao Módulo de Alumina são os que se encontram

entre 1,0 e 4,0 (COSTA, 2013; CENTURIONE, 1993; TAYLOR, 1997). A determinação deste parâmetro é feita com a aplicação da Equação 7:

$$MA = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Eq. 7})$$

3.5.4 Clínqueres alternativos com resíduos cerâmicos:

De acordo com Maríngolo (2001), qualquer resíduo não perigoso que possua os mesmos constituintes principais presentes no clínquer Portland pode ser utilizado como substituto do material natural para a produção de clínquer mineralizado.

Em virtude das demandas ambientais e produtivas enfrentadas pelo setor cimenteiro, clínqueres alternativos vêm sendo estudados de modo a verificar vertentes colaborativas à resolução de problemas inerentes aos meios nos quais se encontram (GARTNER, SUI, 2018).

No que diz respeito aos estudos que contemplam a inserção de Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) como substitutos à argila natural que compõe o clínquer, ainda não são frequentes os trabalhos que o considerem, apesar do grande potencial químico e significativa disposição destes. Moura et. al. (2018) estudaram a inserção de resíduos de telhas cerâmicas como alternativa de composição em clínquer, sob a justificativa de que estes resultam em descartes mais puros. Puertas et al. (2008) estudaram a incorporação de resíduos de cerâmicas polidas brancas e vermelhas provindas de azulejos em substituição à argila. Já García-Díaz, Palomo e Puertas (2011) verificaram substituições graduais de argila por resíduos cerâmicos de telhas, porém com a inserção de par fundido/mineralizado $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$ no intuito de diminuir a temperatura de queima e acelerar a formação de alita, contudo, obtiveram maior proporção de belita.

Massazza (1993 apud SILVA, 2016) relata que os compostos obtidos com a reação pozolânica são os mesmos que se formam na hidratação do clínquer de cimento Portland (sendo tal reação também já demonstrada neste trabalho) o que, desta maneira, pode contribuir ainda mais para a inserção de RCV beneficiado (assim como quaisquer outros potenciais materiais pozolânicos) na composição de clínqueres alternativos.

Nota-se que em nenhum dos estudos apontados foi considerada a utilização de blocos de alvenaria compostos por cerâmica vermelha ou até mesmo fragmentos provenientes destes, que constituem grande parcela dos Resíduos de Construção e Demolição (RCD) e também o insumo mais produzido pela indústria cerâmica, conforme já explanado neste trabalho. Resíduos de telhas cerâmicas, assim como os de cerâmica polida, representam percentuais menores do que os de blocos cerâmicos. Além disso, também é notório que parte dos trabalhos mencionados considera substituições parciais da argila ou então a inserção de outros materiais para viabilizar a utilização de seus objetos de estudos.

Quanto mais básica a composição do clínquer maior a economia de matérias primas diversas (como gipsita, minério de ferro, materiais à base de sílica, dentre outros) que geralmente provém de origem natural e são adicionados no intuito de suprir deficiências químicas da farinha. Ao se projetar uma farinha e, conseqüentemente, um clínquer, com base apenas no calcário e no resíduo em substituição total à argila torna-se possível aumentar a proporção de resíduo a ser utilizada neste processo contribuindo para a diminuição da disposição inadequada destes no meio e, conseqüentemente, diminuindo o uso de matéria prima natural, limitando-o apenas ao calcário.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos empregados com o intuito de se alcançar os objetivos almejados. Porém, antes que estes fossem definidos, se fez importante identificar o tipo de pesquisa desenvolvido neste estudo bem como sua natureza para que, a partir de tais conceitos, fossem justificadas as condutas metodológicas adotadas.

O tipo de pesquisa desenvolvido neste trabalho foi identificado como pesquisa experimental de natureza aplicada.

No método experimental há interferência direta do pesquisador sobre o objeto de estudo a partir de manipulações realizadas por tal agente para que, desta maneira, seja avaliado o quanto tais interferências impactam naquilo que se investiga. É importante ressaltar que tais manipulações de variáveis devem ocorrer de forma racional, assim como o modo que os comportamentos causados por estas alterações propositais serão mensurados (GIL, 2010; PRODANOV, FREITAS, 2013).

Com base nos conceitos explanados no parágrafo anterior se confirma a pesquisa que compõe este trabalho como experimental, pois o pesquisador, ao manipular os materiais estudados em ambiente controlado é agente ativo exercendo métodos racionais de investigação, obtendo resultados que não existiriam sem sua ação direta. A manipulação em si se dá na interação dos Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) com outros materiais, como cimento, areia, água e hidróxido de cálcio para análise e pozolanicidade e com o calcário para desenvolvimento de clínqueres. Além de alterações em procedimentos metodológicos de modo a analisar os comportamentos causados (como as diferentes temperaturas de queima adotadas para a produção dos clínqueres).

Já no que diz respeito à natureza da pesquisa, esta se consolida na razão pela qual o estudo é desenvolvido. Com isso, as pesquisas de natureza aplicada são aquelas que visam à resolução de problemas específicos a partir dos resultados gerados por ela sendo que, tais resoluções, se dão de maneira prática. Desta forma, o enquadramento deste trabalho na natureza esmiuçada acima se dá quando ocorre a percepção de que seus objetivos já são traçados no intuito de, direta ou indiretamente, atender a demandas práticas como: a redução de volume de RCC descartado sem perspectiva de reciclagem, a reinserção desses resíduos ao próprio meio em que foram gerados como alternativa de material e a intenção de se traçar

uma vertente colaborativa visando à diminuição dos impactos ambientais causados pela indústria cimenteira. (PRODANOV, FREITAS, 2013; NASCIMENTO, SOUSA, 2016).

Com relação aos resíduos, que consolidam o cerne desta pesquisa, Zordan (2013) ao desenvolver metodologias específicas para serem aplicadas a este tipo de material, afirma que as pesquisas devem partir de uma análise inicial generalizada, ou seja, visando um enfoque ao processamento e beneficiamento do elemento em estudo como matéria primária, sem uma predestinação fechada a aplicações específicas. Apesar de, em um primeiro momento, tal compreensão parecer confrontar o conceito da pesquisa de natureza aplicada, este ainda visa à resolução de problemas, porém se antepondo por, inicialmente, compreender o material em si. Com isso, o referido autor afirma que é possível se obter um espectro maior de aplicações dos resíduos contemplados pelas pesquisas.

Buscando se encaixar também aos ideais metodológicos propostos por Zordan (2013), esta pesquisa desenvolveu-se, em um primeiro momento, na análise e caracterização física e química dos resíduos estudados e, posteriormente, em mais de uma alternativa de aplicação desses à indústria do cimento, visando maiores possibilidades de inserção.

Compreendidos cientificamente como os conceitos metodológicos que consolidam este trabalho, estes foram então organizados de maneira sistemática para que os objetivos pudessem ser atendidos, da seguinte forma:

- Pré-seleção, coleta e beneficiamento dos RCV;
- Caracterizações físicas e químicas dos RCV beneficiados;
- Determinação de atividade pozolânica:
 - Determinação da finura por meio da peneira 45 μ m a partir da NBR 15894 – 3 (ABNT, 2010);
 - Determinação de desempenho com cimento Portland aos 28 dias a partir da NBR 5752 (ABNT, 2014);
 - Determinação de atividade pozolânica com cal aos sete dias a partir da NBR 5751 (ABNT, 2015);
 - Determinação do teor de umidade a partir NBR NM 24 (ABNT, 2003);
 - Verificação da composição química sob a forma de óxidos;

- Análise panorâmica frente aos requisitos da NBR 12653 (ABNT, 2014) e da ASTM C618 (ASTM, 2019).
- Análise da aplicação como componente de clínquer:
 - Análises dos materiais envolvidos no processo;
 - Formulação da farinha de clínquer;
 - Nodularização e sinterizações da farinha em diferentes temperaturas;
 - Análises dos produtos obtidos com as sinterizações.

As etapas acima apresentadas são detalhadamente descritas nos subcapítulos a seguir.

4.1 Pré-seleção, Coleta e Beneficiamento dos RCV:

Os Resíduos de Construção Civil que constituíram o material a ser estudado nesta pesquisa foram coletados em um canteiro de obra residencial de médio padrão consolidada por estrutura de concreto armado e alvenaria de vedação, sendo esta constituída por blocos cerâmicos de seis e oito furos, assentes em argamassa de cimento, areia e cal. A obra localizava-se na cidade de Presidente Venceslau e, no período de coleta, estava em fase de conclusão de alvenaria. A etapa na qual a obra se encontrava foi importante por caracterizar aquela em que mais há tendência de geração de Resíduos de Cerâmica Vermelha (RCV) (LAFAYETTE et. al, 2018), que se tratam da tipologia pela qual esta pesquisa tem enfoque.

Todos os resíduos coletados estavam em situação de descarte, tanto como fragmentos provenientes de aberturas na alvenaria já concluída, quanto como cacos de peças quebradas durante a dinâmica de trabalho, em manobras de transporte ou manuseio para assentamento. É importante ressaltar que todos os RCV foram gerados em fase de execução da mencionada obra, com isso, se enquadram na categoria de RCC, pois não se tratavam de refugos oriundos de demolição. A Figura 11 representa a situação em que os mesmos se encontravam.

Figura 11. Resíduos dispostos em canteiro de obra residencial



Fonte: O autor.

A pré-seleção constituiu-se em apanhar apenas os Resíduos de Cerâmica Vermelha em meio aos outros materiais que se encontravam no ambiente de coleta. Foi coletado um montante de cerca de 130kg de material e, durante o processo, prezou-se por realizar uma retirada previa de materiais distintos (como argamassa agregada ou vestígios particulados) com uso de escovas, de modo a obter-se o material cerâmico com a menor quantidade possível de impurezas. A quantidade significativa coletada reafirma a alta geração do tipo de resíduo em estudo e, apesar de nas etapas metodológicas seguintes as massas utilizadas relatadas não resultarem em grandezas de consumo similares à de coleta, grande parte foi empregada em etapas testes realizadas antes da consolidação das metodologias descritas.

O beneficiamento se resumiu em processar o material coletado de modo com que fosse fragmentado em partículas menores até que estas resultassem em dimensões adequadas ao uso pelo qual se objetivava consolidar para a reciclagem de tais resíduos com o intuito de aplicação ao clínquer e cimento Portland. Este procedimento se deu em basicamente quatro etapas, conforme demonstrado na Figura 12 na qual se retratam os equipamentos utilizados juntos aos produtos

obtidos. O dinamismo destes processos é detalhadamente descrito nos parágrafos seguintes à mesma.

Figura 12. Processo de beneficiamento do RCV: a) Com uso de marreta; b) Com uso de moinho de facas; c) Com uso de moinho de martelos e d) Com uso de moinho rotatório com esferas.



Fonte: O autor.

Inicialmente realizou-se um pré-beneficiamento junto à coleta do material em canteiro de obra, através da quebra de fragmentos grandes em cacos menores com o uso de marreta (Figura 12.a).

A Figura 12.b se consolida em uma etapa de beneficiamento padronizado, no qual o material resultante da coleta foi submetido a um primeiro processo mecânico de fragmentação através de um moinho de facas pertencente à UNESP de Presidente Prudente. Tal equipamento consiste em um mecanismo dotado de uma abertura com portinhola para a introdução do material a ser processado. Este, ao ser introduzido, cai na região de moagem (Figura 13) na qual as facas permanecem em brusco movimento rotativo. Para a saída desta região o material precisa estar em fragmentos menores do que a abertura da peneira que ali se encontra anexa. Com isso, já se tem uma padronização no tamanho máximo das partículas que saem deste processo.

A peneira instalada no equipamento para a realização desta etapa do processamento possuía diâmetro de abertura de 20mm, compreendendo assim a dimensão máxima dos fragmentos obtidos.

Figura 13. Parte interna do moinho de facas.



Fonte: O autor.

Da forma como se procedeu do moinho de facas o montante de material foi submetido à passagem por moinho de martelos da marca Marconi, modelo MA880, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da UNESP de Presidente Prudente, de modo a se obter um refinamento mais expressivo de partículas maiores, conforme demonstra a Figura 12.c. Neste equipamento também há uma padronização na saída e tamanho máximo de partículas, no qual foi utilizada uma peneira de 0,85mm (malha 20) de abertura acoplada à saída de materiais, caracterizando assim o diâmetro máximo das partículas obtidas nesta etapa.

Devido ao fato de ambos os moinhos contarem com peneiras acopladas à saída, o tempo de permanência do material nestes não foi levado em consideração, haja vista que o controle da moagem se deu a partir da passagem das partículas pelas peneiras. Todavia, em virtude da eficiência dos equipamentos em questão, a saída se dava de maneira rápida, praticamente instantânea.

Para que o refinamento fosse ainda mais significativo, por fim, o material foi submetido a um moinho rotativo com bolas (Figura 12.d) pertencente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo (IFSP), campus de Presidente Epitácio. Neste equipamento, o material é disposto em um vaso cerâmico com esferas de alumina em quantidade determinada. Ao ser submetido à rotação contínua, o material é macerado pelas esferas, resultando em partículas de configuração ainda mais fina do que nos processos anteriores. O vaso de moagem utilizado possuía capacidade de 10 litros e as esferas envolvidas no processo (Figura 14) possuíam diâmetros variados na faixa de 10,97 a 25,96mm, assim como massas também variadas. Tal dissemelhança é importante devido ao fato de gerar um melhor preenchimento do espaço interno do vaso, possibilitando uma diminuição de vazios e, conseqüentemente, contato mais direto e efetivo do material com as esferas responsáveis pelo seu processamento. Além disso, o vaso foi preenchido apenas até 60% de seu volume, de modo que os 40% restantes se mantivessem livres para o movimento do material e das esferas, possibilitando um contato dinâmico entre ambos. Seguindo aos preceitos supracitados, foram adicionados cerca de 5,40kg de esferas para 2,50kg de material, e o sistema ficou em rotação contínua por 9 horas e 50 minutos. O tempo de permanência resultou de análises táteis e visuais do material durante o processo, que foi mantido em refinamento até atingir configurações de pó mais fino do que o precedente.

Figura 14. Esferas de alumina acomodadas no interior do vaso de moagem.



Fonte: O autor.

Após a passagem pelos processos mencionados, o beneficiamento findou com uma etapa de passagem do material em peneira de abertura normatizada de 0,075mm (malha 200), de modo a garantir a efetiva padronização do mesmo. A abertura de peneira pela qual os RCV processados foram submetidos foi definida a partir de estudo de finura do material para aplicação pozolânica, visando atender aos requisitos da NBR 12653 (ABNT, 2015) a partir de procedimentos determinados pela NBR 15894-3 (ABNT, 2010), sendo estes detalhados na Subseção 4.3.1. Com isso, quando mencionado o termo RCV beneficiado, se faz referência a esta configuração de partículas. Ressalta-se ainda que os testes de caracterização (FRX, DRX e massa específica) descritos a seguir foram realizados com o material já peneirado, com finura compatível aos requisitos mencionados.

4.2 Caracterizações Físicas e Químicas dos RCV Beneficiados:

Visando aplicar as propostas metodológicas fundamentadas por Zordan (2013) e já abordadas na introdução desta seção, os resíduos beneficiados foram inicialmente analisados de maneira isolada, objetivando sua caracterização como matéria prima potencial para diferentes aplicações em que tais características possam ser atribuídas.

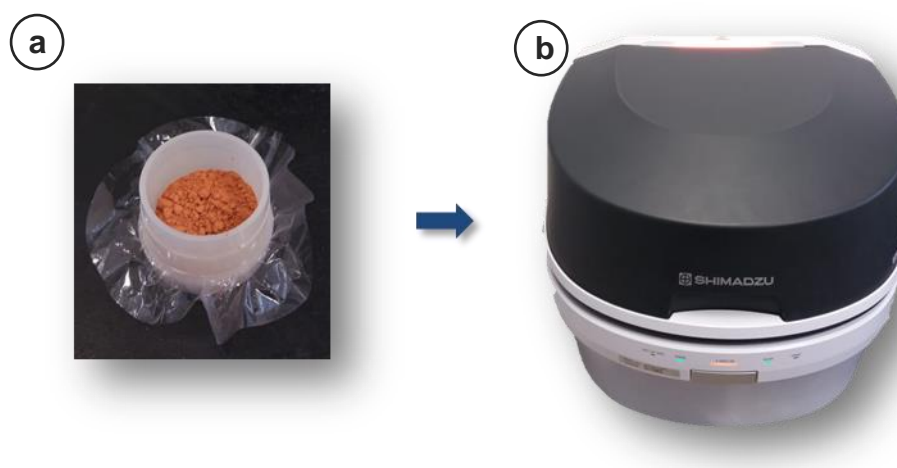
As análises básicas realizadas tiveram enfoque físico e químico, no intuito de qualificar e quantificar características do material em ambas vertentes. Tais análises foram importantes para o embasamento de próximas etapas do trabalho e a fundamentação e os procedimentos destas são descritas nas subseções seguintes.

4.2.1 Fluorescência de raios X:

A análise por Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizada de modo a identificar a composição química do material em estudo. Tal procedimento é caracterizado como multielementar, pois é capaz de mensurar a intensidade de fótons emitidos pelos variados elementos químicos de uma amostra quando estes se encontram em estado de excitação. Considerando que cada elemento químico possui uma linha espectral de energia própria e a intensidade com que essa energia retorna condiz com a proporção com que tal elemento se encontra na amostra, o resultado que se obtém com este tipo de análise é o percentual de cada elemento na composição química total do material (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A análise de caráter qualitativo-quantitativo foi feita em vácuo de modo a garantir a averiguação precisa da composição em óxidos até mesmo dos elementos mais leves. A fonte de radiação primária utilizada foi um cátodo de Ródio (Rh) incidida em colimador de 5mm de diâmetro. A amostra foi acomodada em uma cápsula de material polimérico, retida por um *myler* na parte inferior (Figura 15.a) e para garantir que a análise fosse realizada em vácuo mesmo com a amostra em pó, outro *myler* foi acomodado na parte superior, tendo este uma pequena abertura para garantir a condição proposta. Foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRF-700 (Figura 15.b) com capacidade de varredura de Sódio (Na) a Escândio (Sc) e de Alumínio (Al) a Urânio (U), pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – UNESP.

Figura 15. Técnica de FRX: a) Amostra disposta no porta amostras e contida por *myler*; b) Aparelho de FRX.



Fonte: O autor.

De modo a adequar as proporções dos óxidos identificados, análoga à técnica de FRX foi realizada análise térmica a partir de curva termogravimétrica, com o intuito de se obter o percentual de Perda ao Fogo (PF). As motivações para a utilização de tal técnica bem como a abordagem dos mecanismos de funcionamento da mesma e condições de análise adotadas serão descritas em maiores detalhes na subseção 4.4.1.2.

4.2.2 Difractometria de raios X:

Para determinar o perfil mineralógico dos resíduos em estudo foi utilizada a técnica de difratometria de raios X. Neste tipo de verificação uma amostra pulverizada do material (constituída pela disposição de inúmeras partículas finas) é preparada, disposta em um porta amostras e submetida a uma radiação X monocromática através de um equipamento denominado difratômetro, capaz de emitir a radiação sobre a amostra e, através de um detector, identificar a angulação na qual os raios X foram difratados (quando difratados) e, dessa forma, determinar o que se conhece como ângulo de difração. A partir da detecção do ângulo de difração e da intensidade com que este fenômeno ocorreu, são gerados gráficos denominados difratogramas.

O fenômeno da difração ocorre quando as ondas de raios X, ao colidirem com estruturas atômicas organizadas e com espaçamentos interplanares de magnitude compatível aos comprimentos de onda emitidos, podem dispersá-las de forma que estas se reforcem mutuamente (CALLISTER, 2008). A concepção do reforço mútuo entre as ondas apenas ocorre em materiais nos quais os átomos se encontram devidamente organizados e, com isso, satisfazem o que se conhece como Lei de Bragg.

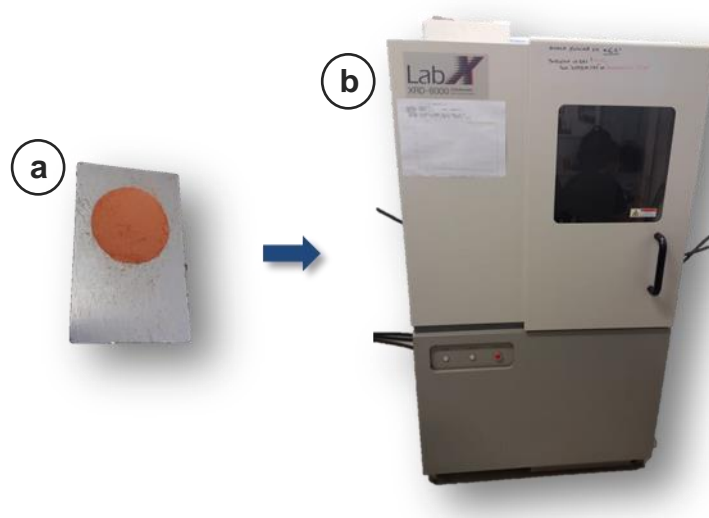
Ao se colaborarem mutuamente, as ondas emitidas difratadas são captadas pelo detector do equipamento e geram picos expressivos no difratômetro. Quando a Lei de Bragg não é satisfeita pela amostra, significa que as ondas se encontram fora de fase e interagem de maneira destrutiva fazendo com que, a partir disso, os picos sejam de baixíssima intensidade ou nulos, confirmando que o material não está atômicamente organizado, ou seja, é amorfo.

De posse dos espectros gerados é possível comparar os picos obtidos com fichas catalográficas disponibilizadas por bancos de dados próprios, sendo a compatibilidade verificada em softwares específicos e, com isso, confirmar as fases detectadas na amostra.

Nesta etapa do estudo as análises de DRX foram importantes para identificar o perfil mineralógico do material e, com isso, constatar o modo como os átomos identificados na forma de óxidos por FRX estariam organizados, visando corroborar para a confirmação das análises químicas realizadas. Além disso, ao conhecer o perfil mineralógico do material torna-se possível prever seu comportamento e deduzir possíveis aplicações.

As análises foram feitas com amostra em pó, disposta em porta amostras de alumínio (Figura 16.a) e com o uso de um difratômetro (Figura 16.b) Shimadzu, modelo DRX-6000, com fonte de radiação Cu-K α - $\lambda \sim 1,54\text{\AA}$ (radiação característica), tensão de 40 kV e corrente de 30mA em varredura angular de 10° a 90° (2 θ) sob uma taxa de 2°/minuto, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – Unesp. Os picos constatados tiveram as fases identificadas a partir do software *Crystallographica Search-Match* versão 2.1, a partir de método comparativo direto entre os difratogramas obtidos e fichas do banco de dados cristalográficos JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

Figura 16. Técnica de DRX: a) Amostra acomodada em porta amostras de alumínio; b) Difratômetro.



Fonte: O autor.

4.2.3 Massa Específica:

A massa específica é definida como a relação entre a massa e o volume de um material, ou seja, qual a massa de uma unidade volumétrica do objeto de análise. Tal determinação se faz importante no processo de caracterização, pois reproduz em uma relação duas grandezas físicas básicas e primordiais às mais variadas aplicações. No que diz respeito ao setor da construção civil, tal propriedade é muito eficiente na formulação de traços ou conversão desses de massa para volume, o que torna o trabalho prático mais eficiente.

Com relação às aplicações de caráter substitutivo, nas quais determinado material é substituído por aquele que se tem interesse em composições de testes, a partir dos valores de massa específica dos componentes envolvidos (material a ser substituído e material de alternativa substituição) é possível calcular uma compensação volumétrica ou de massa para que o produto final não seja fisicamente afetado devido à alteração dos materiais que o compõe. Para este estudo, a determinação da massa específica se fez importante para o caráter substitutivo acima mencionado na etapa de análises de pozolanicade, que serão descritas e justificadas na Subseção 4.3.

A determinação da massa específica dos RCV beneficiados foi realizada seguindo os preceitos da NBR 16605 (ABNT, 2017) que especifica os materiais e métodos a serem empregados em determinação de massa específica para cimento Portland e outros materiais em pó, no Laboratório de Construção Civil da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE).

Para a consolidação do ensaio se fez necessário o uso de um frasco volumétrico de Le Chatelier (Figura 17.a). Tal instrumento se trata de um frasco de vidro de borossilicato com uma região inferior alargada com capacidade de 250cm^3 a 20°C , logo acima há uma região de gargalo estreito, graduada e com capacidade de 1cm^3 . Posteriormente, uma nova região de alargamento é consolidada na qual se chega à marca de 17cm^3 a 20°C e, acima desta região, há um segundo estreitamento graduado cujas marcações variam de 18 a 24cm^3 . O frasco é dotado de uma tampa constituída pelo mesmo material. Esta esmiuçada descrição se dá em virtude de que a determinação da massa específica ocorre entorno de leituras volumétricas específicas feitas nas regiões de estreitamento mencionadas relacionadas com a massa de material adicionada ao procedimento.

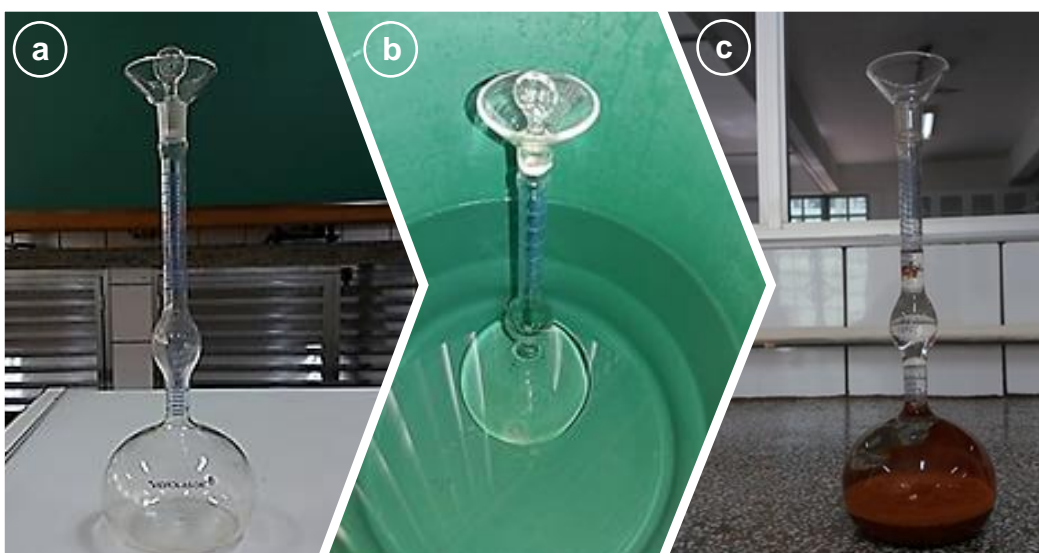
Partindo do princípio Newtoniano de que dois corpos distintos não podem ocupar o mesmo lugar no espaço ao mesmo tempo, a referida norma instrui o preenchimento do frasco até a região volumétrica de alargamento graduada com capacidade de 1cm^3 e, posteriormente, a adição de uma massa predeterminada do material em análise. Desta forma, o volume deslocado no frasco é, conseqüentemente, o volume que a massa de material adicionada ao mesmo ocupou.

A referida norma técnica instrui o preenchimento inicial do frasco com líquido que não reaja quimicamente com o material e tenha densidade igual ou superior a

0,731g/cm³ e inferior à do objeto de análise. Para este estudo, foi utilizada querosene tradicional com densidade de 0,774g/cm³ (conforme descrito pelo fabricante). Após a adição do líquido ao frasco com o uso de um funil de haste longa, este foi submetido a um banho termorregular (Figura 17.b) visando a equalização da temperatura do líquido do frasco com a do banho e, com isso, sua estabilização.

Após os procedimentos supracitados, foi realizada a leitura do volume que o líquido ocupava dentro do frasco e, de posse deste valor, foi adicionada ao mesmo uma massa conhecida de RCV beneficiado (Figura 17.c) com o auxílio de um funil de haste curta. O sistema foi submetido a um processo de vibração para o desprendimento de partículas que ficaram presas nas paredes do frasco volumétrico e expulsão de toda a porção de ar que poderia estar contida nos poros da porção. Posteriormente, foi realizada uma segunda leitura de volume, sendo este agora deslocado pela massa de material acrescida.

Figura 17. Procedimentos de ensaio de massa específica: a) Frasco de Le Chatelier; b) Banho termorregular e c) Adição de massa conhecida do material em análise.



Fonte: O autor.

Com os valores do volume inicial de querosene no frasco após o banho termorregulador, da massa de material adicionada ao mesmo e do volume final verificado após tal adição, calculou-se a massa específica do material a partir da Equação 12:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde:

ρ = massa específica do material em g/cm³;

m = massa de material ensaiada em gramas (g);

V = volume deslocado pela massa de material ($V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$) em centímetros cúbicos (cm³).

4.3 Determinação de Atividade Pozolânica:

Os testes executados para a determinação atividade pozolânica do material em estudo foram realizados no intuito de atender aos preceitos da NBR 12653 (ABNT, 2015), que impõe requisitos para materiais pozolânicos. A referida norma dispõe valores padronizados a serem comparados com o resultados obtidos nas amostras e, a partir destes, torna-se possível determinar o potencial que o material apresenta para ser aplicado como pozolana cimentícia. Além disso, apesar de executados conforme as metodologias propostas por normas brasileiras, os resultados foram também comparados aos requisitos da ASTM C618 – 19 (*American Society for Testing Materials*, 2019). Desta forma, nas Tabelas 3 e 4 são dispostos, respectivamente, os requisitos físicos e químicos tanto a nível nacional quanto internacional para avaliação de pozolanidade:

Tabela 3. Especificações físicas para materiais pozolânicos.

Propriedade	NBR 12653 (ABNT, 2014)	C618 (ASTM, 2019)
Material retido na peneira 45 μm	< 20%	< 34%
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	$\geq 90\%$	$\geq 75\%$
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	$\geq 6 \text{ MPa}$	Não requerido

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014) e C618 (ASTM, 2019)
Adaptado pelo autor.

Tabela 4. Especificações químicas para materiais pozolânicos.

Propriedade	NBR 12653 (ABNT, 2014)	C618 (ASTM, 2019)
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 70
SO ₃	≤ 4	≤ 4
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 10
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	Não requerido

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014) e C618 (ASTM, 2019)

Adaptado pelo autor.

Para a verificação de tais propriedades o estudo se sucedeu em uma sequência metodológica a ser descrita nas Subseções 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4

4.3.1 Determinação da finura por meio da peneira 45µm:

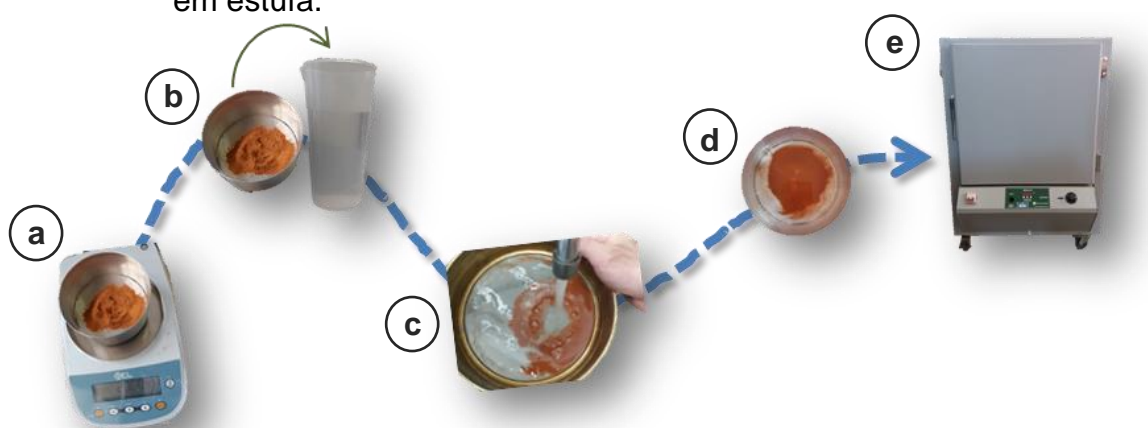
Conforme descrito na Subseção 3.3, a finura do material é um fator de contribuição relevante para a ocorrência de atividade pozolânica. Desta forma, um dos requisitos impostos pela NBR 12653 (ABNT, 2015) é a determinação da finura através da peneira com abertura de 45µm, cuja metodologia é norteada a partir de uma adaptação da NBR 15894-3 (ABNT, 2010).

Os procedimentos para a determinação da finura consistiram em mensurar a quantidade de massa de material retida em uma peneira de 45µm (malha 325) de abertura quando esta porção, ao ser dissolvida em uma solução de hexametáfosfato de sódio e água, foi lançada na peneira sob um fluxo de água constante, durante tempo determinado e em movimentos que auxiliassem a passagem pelas aberturas da malha mencionada.

A princípio foi separada uma amostra de 20g de material a ser submetida ao teste (Figura 18.a), sendo que essa massa foi totalmente dissolvida em uma solução contendo 5,0g de hexametáfosfato de sódio e 400mL de água (Figura 18.b). Após tal preparação, a peneira com abertura de 45µm foi disposta sob um fluxo constante e aerado de água e, com simultâneos movimentos circulares horizontais, a solução supracitada contendo o material a ser estudado foi vertida na peneira, configurando um peneiramento por via úmida. Os movimentos mencionados foram repetidos por

15 minutos de modo que a água estivesse sempre incidindo sobre o material, contribuindo para sua passagem (Figura 18.c). Após este procedimento, o material retido na peneira foi retirado com auxílio de uma pisseta contendo álcool etílico comercial (Figura 18.d), teve a massa verificada e foi levado à estufa (Figura 18.e) a 105°C até massa constante. Os procedimentos descritos se sucederam no Laboratório de Construção Civil do IFSP, campus de Presidente Epitácio.

Figura 18. Ensaio de finura: a) Separação da amostra; b) Preparação da solução com amostra; c) Material vertido sob fluxo constante de água; d) Remoção do material retido na peneira ; e) Acomodação do material em estufa.



Fonte: O autor.

De posse dos valores de massa inicial e massa final da amostra submetida ao ensaio, tornou-se possível o cálculo da finura a partir da Equação 13:

$$F_{45\mu\text{m}} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde:

$F_{45\mu\text{m}}$ = finura representada pelo teor de resíduo retido na malha de 45 μm , expressa em porcentagem (%);

m_i = massa inicial da amostra em gramas (g);

m_f = massa retida na malha de 45 μm após peneiramento e seca em estufa.

Os procedimentos e o cálculo descritos foram realizados com amostras de três etapas de beneficiamento, sendo essas qualificadas conforme descrito a seguir:

- RCV0: amostra configurada por porção do material da maneira como procedeu do moinho de bolas;
- RCV100: amostra configurada por porção do material passada pela peneira normal de abertura de 0,15mm (malha 100);
- RCV200: amostra composta por porção de material passada pela peneira de 0,075mm (malha 200) de abertura.

Tal processo foi efetuado de modo a verificar até qual etapa o beneficiamento deveria ser conduzido para que a finura estivesse adequada aos requisitos normativos, que ditam que, para melhor reação pozolânica, a massa de resíduos retidos na peneira seja inferior a 20% do total ensaiado no âmbito nacional e 34% no âmbito internacional.

4.3.2 Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias:

A determinação do índice de desempenho de potenciais materiais pozolânicos com cimento Portland aos 28 dias se faz importante porque aplica, de forma direta, o material no contexto para o qual é visado: adição a cimento Portland na condição de pozolana. Para este estudo, esta análise foi pautada nos preceitos dispostos pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

A norma mencionada recomenda uma análise de pozolanicidade baseada em ensaios de resistência à compressão com duas argamassas de traços predefinidos pela mesma, denominadas Argamassa A e Argamassa B, em que a primeira se trata de uma formulação genérica de traço predeterminado de modo a servir como base comparativa para análise da influencia do material adicionado e, a segunda, trata-se de uma argamassa com substituição de 25% da massa de cimento pelo material em estudo. Os resultados obtidos com ensaios de resistência compressão são então comparados e, a partir do percentual de proximidade entre os mesmos, se define a reatividade do material. A NBR 12653 (ABNT, 2014) determina que o material pode ser considerado pozolânico quando a resistência da argamassa B atingir, pelo menos, 90% da resistência da argamassa A. Em nível internacional a ASTM C618 (ASTM, 2019) reduz esse valor para 75%.

Para a consolidação desta análise foram utilizados os seguintes materiais, atendendo aos requisitos normativos:

- Cimento CP-II-F-32, adquirido em loja de materiais de construção;
- Potencial material pozolânico que, nesta pesquisa, constitui-se pelo RCV beneficiado e com finura pré-definida a partir do ensaio descrito Subseção 4.3.1;
- Areia natural normal, composta por iguais proporções de fração grossa, fração média grossa, fração média fina e fração fina;
- Água destilada e
- Aditivo superplastificante com base química de solução de policarboxilato modificado em meio aquoso, de aspecto amarelo claro, de transparente para turvo e dosagem recomendada de 0,40 a 1,60% sobre a massa de cimento.

Tais materiais foram aplicados aos traços de argamassas estabelecidos pela NBR 5752 (ABNT, 2014), sendo esses configurados em proporção 1:3, conforme dispostos na Tabela 5:

Tabela 5. Traços 1:3 das Argamassas A e B.

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP-II-F-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Potencial material pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872	1872
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	0,43
Relação água/aglomerantes	0,48	0,48

Fonte: NBR 5752 (ABNT, 2014). Adaptado pelo autor.

É importante ressaltar que a porção de areia normal foi constituída por quatro frações de 468g de cada faixa que constitui tal material (grossa, média grossa, média fina e fina). Além disso, a quantidade de aditivo superplastificante adicionado à Argamassa B foi dosada experimentalmente baseada na quantidade de pó aglutinante (cimento e RCV), de modo a garantir que o índice de consistência desta mistura fosse aproximadamente igual ao da Argamassa A sem alteração da relação água/pó, admitindo-se uma tolerância de $\pm 10\text{mm}$ de diferença entre ambos, conforme prescrição normativa.

Todo o processo de preparo das argamassas se sucedeu em conformidade com as prescrições da NBR 7215 (ABNT, 2019).

Os materiais foram devidamente separados e tiveram as proporções de massa verificadas em balança com resolução de 0,1g (Figura 19.a). As dosagens foram homogeneizadas em um misturador mecânico composto por uma cuba de aço inoxidável de aproximadamente 5dm^3 de capacidade e uma pá metálica que gira em seu próprio eixo e também em movimento planetário no interior da cuba (Figura 19.b).

A ordem de colocação dos materiais no equipamento citado se deu da seguinte maneira:

- Foi adicionada toda a quantidade de água e cimento (para a Argamassa B, o cimento foi previamente misturado com o material em análise);
- Houve uma homogeneização por 30 segundos em velocidade baixa;
- Posteriormente, toda a areia normal foi adicionada com o misturador em rotação contínua, em um período de 30 segundos;
- A velocidade de rotação foi alterada de baixa para alta e assim permaneceu por mais 30 segundos;
- O misturador foi desligado por 90 segundos e, nos primeiros 30 segundos foi retirado, com auxílio de uma espátula, o excesso de material aderido às paredes da cuba e, nos 60 segundos restantes a argamassa permaneceu em repouso;
- Por fim, o misturador foi novamente ligado em velocidade alta e assim permaneceu por mais 60 segundos.

O processo descrito foi repetido para ambas composições de argamassas, porém, para a mistura da Argamassa B o RCV beneficiado e com finura adequada foi previamente misturado à porção de cimento através de agitação por 2 minutos em um recipiente fechado e dotado de tampa e o aditivo superplastificante foi adicionado à água de amassamento.

Após a conclusão da mistura, as argamassas tiveram seus índices de consistência definidos a partir do uso de uma mesa para medição de índice de consistência (*flow table*), constituída de uma superfície horizontal lisa e plana, de metal não corrosível e dotada de uma haste que, ao ser girada, provoca a queda da superfície em golpes padronizados de 12,5mm (Figura 19.c). As argamassas foram acondicionadas em uma fôrma troncocônica centralizada na mesa sendo que, tal processo foi realizado a partir da disposição de três camadas que foram conformadas com a aplicação de 15 golpes de soquete normal na primeira camada, 10 golpes na segunda e 5 na terceira. Posteriormente a fôrma foi retirada e a manivela foi movimentada de modo que a mesa sofresse 30 decaimentos em 30 segundos. Com o impacto dos golpes a porção de argamassa disposta sofreu o abatimento, que se consolidou na média aritmética das medidas dos dois diâmetros ortogonais da argamassa abatida, sendo esses verificados com o uso de paquímetro. Este processo foi realizado inicialmente com a Argamassa A de modo a se obter o valor de referência e, posteriormente, com variadas adições de aditivo superplastificante, à Argamassa B.

Verificada a consistência, foram moldados 04 corpos de prova cilíndricos de cada traço em fôrmas metálicas com 50mm de diâmetro e 100mm de altura com superfícies previamente preparadas com desmoldante (Figura 19.d). Esta moldagem se deu com o uso de espátulas e em quatro camadas de proporções semelhantes sendo que cada camada recebeu 30 golpes de soquete normal para adensamento.

Após a colocação das porções de argamassa nas fôrmas, estas foram levadas à câmara úmida na qual permaneceram por 24 horas. Decorrido este período os corpos de prova foram retirados das fôrmas (Figura 19.e), identificados e imersos em água saturada de cal, onde permaneceram até a idade de rompimento, que foi de 28 dias (Figura 19.f).

Ao fim do período de cura, os corpos de prova foram retirados da submersão e capeados com mistura de enxofre a quente para o nivelamento de suas superfícies, conforme recomenda a NBR 7215 (ABNT, 2019). Posteriormente foram

centrados em uma prensa universal mecânica Pavitest, modelo Contenco UMC com carga máxima de 20 toneladas (Figura 19.g), pertencente ao Laboratório de Construção Civil da Universidade do Oeste Paulista, onde foram rompidos, também em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019), a uma velocidade de carregamento de 0,25MPa por segundo tendo a tensão máxima suportada registrada através de software específico ligado ao equipamento.

Figura 19. Verificação do índice de desempenho com cimento Portland: a) Separação dos materiais; b) Misturador mecânico; c) Mesa de consistência; d) Moldagem dos corpos de prova; e) Desmoldagem dos corpos de prova; f) Cura por submersão; g) Prensa mecânica.



Fonte: O autor.

De posse dos valores de tensão máxima individual dos corpos de prova, foi calculada a média aritmética dos mesmos e, a partir do valor da média, obteve-se o

Desvio Relativo Máximo (DRM) individual, de modo a garantir a constatação de uma tensão média coerente. O valor máximo admitido para o DRM foi de 6%, sendo assim, resultados individuais que se distanciaram da média mais do que o percentual citado foram desconsiderados. O cálculo se deu através da Equação 14:

$$\text{DRM} = \frac{(\text{Resistência Média} - \text{Resistência Individual})}{\text{Resistência Média}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

Após a correção dos valores de resistência média, finalmente tornou-se possível determinar o índice de desempenho do potencial material pozolânico em estudo com o cimento Portland aos 28 dias. Tal constatação é feita a partir de uma análise percentual entre os valores médios, a partir da Equação 15:

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde:

I = índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em porcentagem (%);

f_{cB} = resistência média aos 28 dias dos corpos de prova da Argamassa B moldados com cimento CP-II-F-32 e 25% do RCV beneficiado, em megapascals (MPa);

f_{cA} = resistência média aos 28 dias dos corpos de prova da Argamassa A moldados apenas com cimento CP-II-F-32, em megapascals (MPa).

4.3.3 Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias:

Partindo do pressuposto de que a atividade pozolânica se consolida na reação apresentada pelo material pozolânico com o hidróxido de cálcio quando devidamente hidratados (KATARE, MADURWAR, 2020; ROJAS-RAMIREZ, 2018; MEHTA, MONTEIRO, 2006), a NBR 12653 (ABNT, 2015) impõe a determinação de da atividade pozolânica com cal aos sete dias, sendo os procedimentos de ensaio estabelecidos pela NBR 5751 (ABNT, 2015).

Os procedimentos para tal determinação foram realizados no Laboratório de Construção Civil da Universidade do Oeste Paulista e, basicamente, também

findaram em testes de resistência à compressão com argamassa padronizada determinada pela referida norma. Porém, neste caso, houve uma maior variabilidade nas quantidades dos materiais que compuseram o traço, sendo essas ajustadas a partir de testes complementares que visaram definir características físicas destes materiais. Basicamente, a argamassa que consolidou esta etapa foi composta por:

- Hidróxido de cálcio P.A. com grau de pureza de 95%;
- Areia natural normal, composta por iguais proporções de fração grossa, fração média grossa, fração média fina e fração fina;
- Potencial material pozolânico que, nesta pesquisa, constitui-se pelo RCV beneficiado e com finura pré-definida a partir do ensaio descrito na Subseção 4.3.1;
- Água destilada.

No que diz respeito às quantidades com que cada material foi empregado para a composição da argamassa de teste, a NBR 5751 (ABNT, 2015) impõe valores fixos apenas ao hidróxido de cálcio P.A. e à areia normal (104g e 936g, respectivamente). A quantidade de água foi dosada experimentalmente de modo a garantir que a argamassa apresentasse um índice de consistência de $225 \pm 5\text{mm}$ no ensaio de abatimento realizado em mesa de determinação de índice de consistência, seguindo os mesmos preceitos explanados na Subseção 4.3.2. Já a quantidade em massa de RCV beneficiado a ser adicionado como potencial material pozolânico foi determinada a partir da Equação 16:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{\text{poz.}}}{\delta_{\text{cal}}} \cdot 104\text{g} \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde:

δ_{poz} = massa específica do RCV beneficiado e estudado como potencial material pozolânico;

δ_{cal} = massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio.

A massa específica do RCV beneficiado foi definida na fase inicial do plano experimental conforme descrito na Subseção 4.2.3 e a massa específica do

hidróxido de cálcio P.A. foi determinada seguindo a mesma metodologia (em conformidade com a NBR 16605 - 2017) de modo a perfazer aos cálculos necessários para esta etapa do trabalho.

De acordo com o que foi exposto, a norma em questão aborda de maneira geral o traço de argamassa que se apresenta na Tabela 6, sendo este o aplicado à esta etapa das análises:

Tabela 6. Traço da argamassa para teste com cal aos sete dias.

Material	Massa (g)
Hidróxido de Cálcio P.A.	104
Areia normal	936
Potencial material pozolânico	Conforme resultado da Equação 16
Água destilada	Conforme abatimento

Fonte: NBR 5751 (ABNT, 2015)
Adaptado pelo autor.

A composição final e completa do traço adotado dispõe-se na Subseção 5.2.3 como resultado. Além disso, ressalta-se que a massa de areia normal é composta por uma porção de 234g de cada uma das quatro frações que a constitui e todas as porções em massa dos materiais utilizados foram separadas com o uso de balança com resolução de 0,1g.

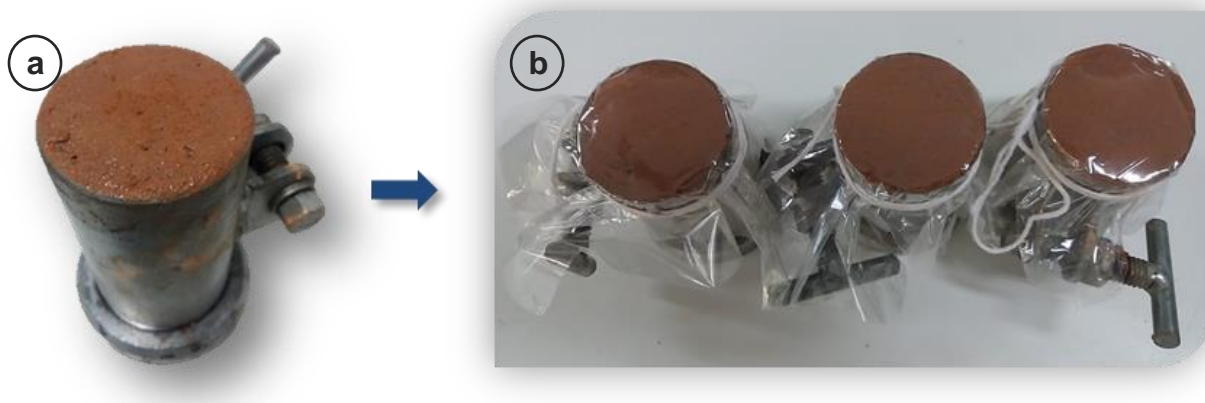
Posterior aos ensaios preliminares de massa específica e abatimento, realizados no intuito de definir as quantidades dos materiais nestes envolvidos, a argamassa a ser estudada foi finalmente produzida, seguindo a mesma ordem de colocação dos materiais no misturador descrita na Subseção 4.3.2 e a mesma metodologia de homogeneizar previamente os materiais de reação hidráulica em recipiente fechado por 2 minutos (neste caso, estes materiais foram compostos pelo hidróxido de cálcio P.A. e pelo RCV beneficiado).

Foi realizado ensaio de abatimento visando à determinação do índice de consistência da argamassa em sua composição, seguindo a metodologia já detalhada, imposta pela NBR 7215 (ABNT, 2019) com uso de mesa para índice de

consistência, fôrma troncocônica e soquete normal. Após esta etapa, foram moldados 03 corpos de prova cilíndricos em moldes metálicos de 50mm de diâmetro e 100mm de altura, conforme o que se retrata na Figura 20.a.

Depois de moldados, os corpos de provas foram submetidos às condições de cura. A fim de evitar a perda de umidade estes foram vedados com folhas de poliéster (Figura 20.b) com resistência térmica até 200°C, de modo que, em temperaturas inferiores, não se alterassem ou reagissem com o material. O tempo total de cura foi de sete dias e, destes, nas primeiras 24 horas os corpos de prova foram mantidos em temperatura ambiente e nas outras 144 horas permaneceram em cura térmica, acomodados em estufa à temperatura de 55°C.

Figura 20. a) Moldagem dos corpos de prova; b) Adequação dos corpos de prova às condições de cura.



Fonte: O autor.

Decorrido o período de cura, os corpos de prova foram retirados da estufa (ainda nos moldes metálicos) e acondicionados à temperatura ambiente por um período de 2 horas. Após a mencionada readequação térmica, foram desmoldados e também capeados com mistura de enxofre a quente (Figura 21.a), conforme dita a NBR 7215 (ABNT, 2019) e submetidos à ensaio de resistência à compressão (Figura 21.b) seguindo a mesma metodologia que se descreveu para os testes feitos na determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.

Figura 21. a) Corpos de prova nivelados com mistura e enxofre a quente; b) Corpo de prova centralizado na prensa para ensaio de resistência à compressão.



A Fonte: O autor.

Através de software específico foram obtidos os valores de carga de ruptura e, conseqüentemente, de resistência máxima à compressão individual dos corpos de prova e, de posse de tais valores, foi calculada a resistência média a compressão destes de modo que se tornou possível realizar a comparação com os limites preestabelecidos em norma e determinar se houve ou não potencial atividade pozolânica frente à esta metodologia. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), para este tipo de avaliação, pode ser considerada a ocorrência de atividade pozolânica se a média de resistência obtida for maior ou igual a 6MPa. Do ponto de vista internacional este tipo de análise não é considerado para a avaliação de pozolanicidade.

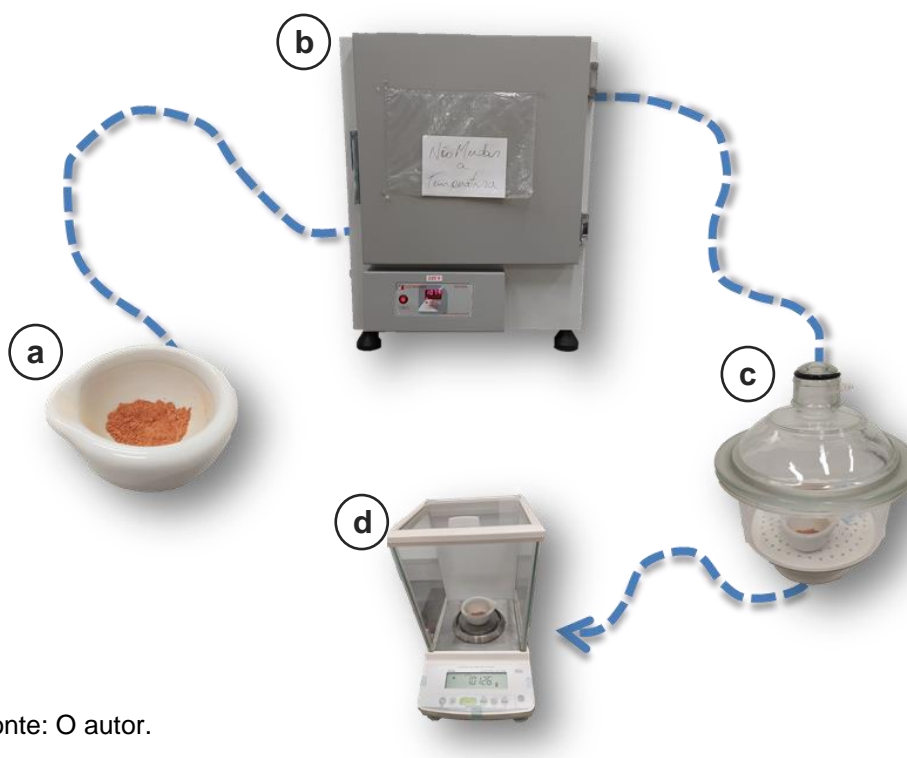
4.3.4 Verificação dos requisitos químicos:

Para a verificação dos requisitos químicos para pozolanas estabelecidos pelas normas a composição do material em óxidos obtida por FRX, conforme descrito na Subseção 4.2.1, foi comparada com os preceitos normativos dispostos na Tabela 4 no início desta Seção.

Além disso, foi também realizada a determinação do teor de umidade do material em análise a partir da metodologia proposta pela NBR NM 24 (ABNT, 2003). Para tal, cerca de 1g de amostra foi acomodada em recipiente de porcelana de massa conhecida (Figura 22.a). Posteriormente, o recipiente com a citada massa de RCV beneficiado foi acomodado em estufa a 105°C (Figura 22.b) e mantido até que

a diferença entre duas verificações sucessivas fosse menor do que 0,001g, respeitando um período de secagem inicial de 30 minutos e um intervalo de 10 minutos entre as medições consecutivas posteriores. Antes de cada determinação de massa em balança de precisão (Figura 22.d) o material foi resfriado até que atingisse a temperatura ambiente em um dessecador (Figura 22.c).

Figura 22. Procedimento experimental para determinação do teor de umidade. a) Amostra de RCV; b) Estufa; c) Dessecador de vidro; d) Balança de precisão.



Fonte: O autor.

O teor de umidade foi calculado a partir da Equação 17:

$$U = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde:

U = umidade da amostra, em porcentagem (%);

m₁ = massa da amostra antes da secagem, em gramas (g);

m₂ = massa da amostra após a secagem, em gramas (g).

Tanto a nível nacional quanto internacional, é requisitado para materiais pozolânicos teor de umidade inferior ou igual a 3%.

4.4 Análise da aplicação como componente de clínquer:

Visando atender integralmente aos objetivos traçados por esta pesquisa, nesta segunda etapa de testes os procedimentos metodológicos se deram em virtude da aplicação do RCV beneficiado como potencial matéria prima constituinte de clínqueres, em substituição total à argila natural.

Os RCV beneficiados aplicados nesta fase se consolidaram da mesma origem e processo de beneficiamento utilizados até então sendo, inclusive, adotada a mesma finura que foi utilizada para os testes de análise de pozolanicidade, resultante do teste descrito na Subseção 4.3.1.

Desta maneira, a metodologia consistiu em: analisar os materiais constituintes da farinha de clínquer experimental; formular esta farinha; analisar o comportamento térmico da mesma e, conseqüentemente, projetar tratamentos a qual esta seria submetida; adequar o material para passar pelos tratamentos térmicos e submetê-lo à estes e, finalmente, analisar os produtos obtidos a partir destes procedimentos de modo a averiguar se houve a consolidação de clínqueres e como as diferentes temperaturas interferiram para tal. Todas as etapas foram desenvolvidas no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT Unesp de Presidente Prudente.

4.4.1 Análises dos materiais envolvidos no processo:

Conforme já mencionado neste trabalho, o clínquer trata-se do resultado obtido de um tratamento térmico ao qual a farinha, que é o material resultante da fina moagem de calcário e argila em proporções adequadas, é submetida (SHIMADA, 1999). Desta maneira, visando uma produção mais básica possível de modo a embasar posteriores adições de outros materiais e, com isso, poder gerar diversos tipos de cimentos, este estudo contemplou a produção de clínqueres compostos apenas por calcário e RCV beneficiado, sendo este empregado em condição de substituição total à argila natural.

Para que todas as etapas seguintes pudessem ser consolidadas, inicialmente os materiais nelas envolvidos (Figura 23) foram submetidos a um peneiramento de modo que se fixassem na mesma configuração granulométrica, inferior a 0,075mm (malha 200). O RCV (Figura 23.a), conforme já mencionado, foi o mesmo empregado em todas as outras análises já descritas e o calcário (Figura

23.b) foi cedido por uma empresa de insumos agrícolas, sendo a composição química deste detalhada e discutida na Subseção 5.3.3.

Figura 23. Materiais utilizados para a formulação do clínquer experimental: a) RCV beneficiado; b) Calcário.



Fonte: O autor.

4.4.1.2 Análise térmica:

Inicialmente, ambos os materiais passaram por análise térmica, que se deu a partir das técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de modo a compreender o comportamento destes quando submetidos a condições controladas de aumento de temperatura. Além disso, para o RCV beneficiado, estas análises ocorreram em simultaneidade com os testes para determinação de atividade pozolânica, para que fosse possível definir a composição química em óxidos do material considerando a perda ao fogo.

A Termogravimetria consiste na técnica que avalia a alteração de massa do material em função da temperatura e também do tempo, considerando os fenômenos que esta pode sofrer em virtude de alterações físicas ou químicas que ocorrem devido ao aumento controlado e programado da temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; DENARI, 2013).

Uma análise similar que também verifica a perda de massa de um material em função da temperatura e, conseqüentemente, das reações que este apresenta é a de Perda ao Fogo (PF). A NBR NM 18 (ABNT, 2012) classifica esta análise como química, uma vez que, a maior parte da perda se deve em função de reações de descarbonatação. Por estar ligado a uma perda obtida a partir de uma reação química, o valor percentual conseqüente da diminuição de massa da amostra

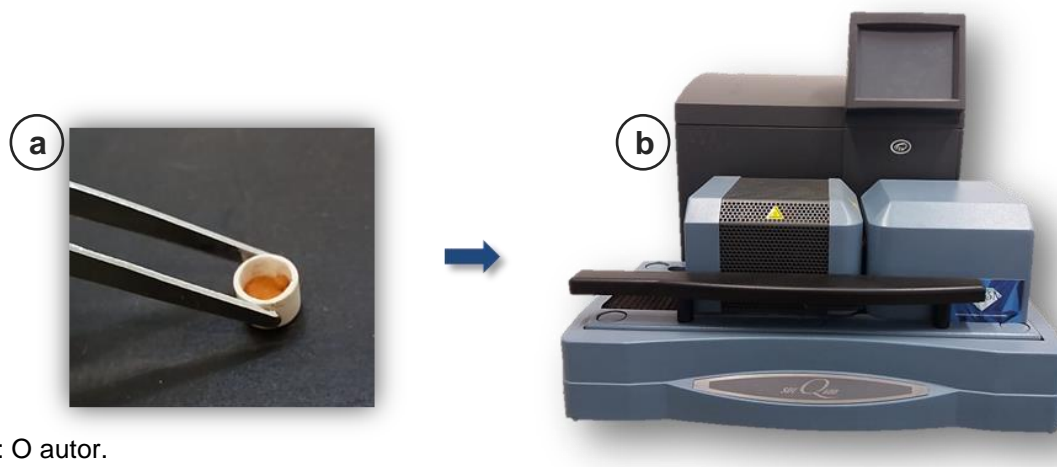
submetida ao ensaio de PF é descontado proporcionalmente dos componentes químicos que constituem o material em estudo para análises posteriores possibilitando, dessa forma, uma projeção da composição final destes componentes após passarem pelos tratamentos térmicos projetados.

Autores como Hoppen et. al (2006), Vieira et. al (2007), Ciubotariu-Ana et. al (2019), Schmitzhaus (2019), dentre vários outros, adotaram o percentual de massa perdida constatado nas curvas termogravimétricas como valores de Perda ao Fogo. Além disso, Fastofski et. al (2014), ao comparar os percentuais obtidos com ensaios de PF e de TG, constatou uma compatibilidade muito grande entre ambos, o que comprova a eficiência do emprego independente destes. Com isso, neste trabalho o percentual de PF considerado foi o da perda de massa detectado através das análises de TG, tanto para o RCV beneficiado, quanto para o calcário.

Já a Calorimetria Exploratória Diferencial consiste na análise realizada com o intuito de mensurar as diferenças de energia através do fluxo de calor que um material apresenta quando submetido a condições caloríficas controladas, sendo este comparado a um material de referência sob as mesmas condições. Com isso, torna-se possível a obtenção de dados qualitativos e quantitativos ligados a processos endotérmicos e exotérmicos e, a partir da interpretação destes, identificam-se fenômenos energéticos importantes, como o ponto de fusão da amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

O RCV beneficiado e o calcário foram caracterizados através das curvas de TG e DSC (cujas medidas foram feitas simultaneamente) e suas respectivas derivadas no intuito de verificar, isoladamente, o comportamento térmico de tais materiais e, posteriormente, compreender a influência destes no processo de sinterização da farinha para obtenção de clínqueres. Os testes foram realizados através de um equipamento *TA Instruments*, modelo SDTQ 600 (Figura 24.b). As amostras foram acondicionadas em um porta amostra aberto de alumina, sendo submetidas 15,42mg de calcário e 15,90mg de RCV beneficiado (Figura 24.a). As condições de análise que balizaram os testes se consolidaram em uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto até 1000°C para o calcário e também para o RCV beneficiado, sob vazão de ar sintético de 100ml/minuto. Os parâmetros foram ajustados no software do equipamento, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – Unesp.

Figura 24. a) Amostra em suporte de alumina; b) Equipamento de análises térmicas.



Fonte: O autor.

4.4.1.1 Análise química:

Posterior às análises térmicas houve interesse em conhecer e adequar as características químicas dos materiais envolvidos considerando o fenômeno da Perda ao Fogo. Conforme já descrito, na fase inicial da pesquisa o RCV beneficiado já havia passado por testes de Fluorescência de Raios X (FRX) tendo sua composição química conhecida, desta maneira, nesta etapa apenas o calcário foi submetido a estas análises sob as mesmas condições e metodologia descritas na Subseção 4.2.1. Tal caracterização química foi importante em virtude do fato de que, nas etapas seguintes, a formulação da farinha de clínquer se consolidou a partir da composição química de cada material envolvido.

4.4.2 Formulação da farinha de clínquer:

Para a adequação das quantidades de calcário e RCV beneficiado a serem homogeneizados de modo a produzir a farinha de clínquer (mistura crua) foram considerados os fatores químicos mais utilizados pela indústria, visando controlar a composição da farinha e, dessa maneira, prever um padrão de qualidade ao produto originado pela mistura. Com isso, as equações descritas por Taylor (1997) e ainda hoje utilizadas, foram adotadas neste trabalho de modo a controlar o Fator de Saturação de Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA).

Como os valores numéricos dos parâmetros citados são obtidos a partir da composição química final da farinha, para que fosse possível definir o percentual em que o calcário e o RCV beneficiado deveriam ser adicionados de modo a atendê-los, as equações foram decompostas em sistemas de equações de primeiro grau com

duas incógnitas, nas quais se adotou como variável **X** a porcentagem de calcário e como variável **Y** a porcentagem de RCV beneficiado. Além disso, foi adotada como verdade a Equação 17 de modo a configurar a mistura como binária e servir de solução para o sistema:

$$\mathbf{X} + \mathbf{Y} = 1 \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde:

X = porcentagem de calcário adicionado à mistura;

Y = porcentagem de RCV beneficiado adicionado à mistura.

Conforme explanam Faure et. al (2019), quando a formulação se dá por apenas dois constituintes as possibilidades de ajustes químicos para a farinha crua se limitam à apenas um parâmetro de composição. Com isso, foi escolhido como parâmetro balizador o FSC, por se tratar do fator mais crítico e responsável pela formação das principais fases constituintes do clínquer: alita e belita. Para este estudo, foi fixado um valor de FSC de 0,98 que se trata do máximo admitido na literatura, sendo este adotado com o intuito de fornecer óxido de cálcio (CaO) ao máximo para que sejam garantidas as formações das fases principais mencionadas. Desta maneira, na Equação 18 constata-se a adaptação realizada neste trabalho para a formulação da farinha de clínquer a partir das formulações propostas por Taylor (1997):

$$0,98 = \frac{\mathbf{X} \cdot \mathbf{CaO} + \mathbf{Y} \cdot \mathbf{CaO}}{2,80 \cdot (\mathbf{X} \cdot \mathbf{SiO}_2 + \mathbf{Y} \cdot \mathbf{SiO}_2) + 1,20 \cdot (\mathbf{X} \cdot \mathbf{Al}_2\mathbf{O}_3 + \mathbf{Y} \cdot \mathbf{Al}_2\mathbf{O}_3) + 0,65 \cdot (\mathbf{X} \cdot \mathbf{Fe}_2\mathbf{O}_3 + \mathbf{Y} \cdot \mathbf{Fe}_2\mathbf{O}_3)} \quad (\text{Eq. 18})$$

Sendo que, todas as porcentagens de compostos químicos ligados à variável **X** foram substituídas pelos valores da análise química do calcário e as ligadas à variável **Y** foram substituídas pelos valores de análise química do RCV beneficiado, de modo que foram descontados de ambas os percentuais de Perda ao Fogo (PF) constatados a partir de análises das curvas de TG. Conforme mencionado, os valores de **X** e **Y** foram definidos a partir da resolução conjunta das Equações 17 e 18.

Definidos os percentuais de calcário (**X**) e RCV beneficiado (**Y**) a serem incorporados à mistura de modo a garantir o fator químico balizador, esses foram lançados nas Equações 19 e 20, juntos às porcentagens dos compostos químicos de cada material a fim de verificar se o MS e o MA se encontravam em valores adequados aos parâmetros literários:

$$MS = \frac{X \cdot SiO_2 + Y \cdot SiO_2}{(X \cdot Al_2O_3 + Y \cdot Al_2O_3) + (X \cdot Fe_2O_3 + Y \cdot Fe_2O_3)} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde:

MS = Módulo de Sílica

$$MA = \frac{X \cdot Al_2O_3 + Y \cdot Al_2O_3}{X \cdot Fe_2O_3 + Y \cdot Fe_2O_3} \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde:

MA = Módulo de Alumina

Após a verificação de todos os parâmetros, a composição da farinha foi estabelecida e esta foi homogeneizada (Figura 25) nas proporções adequadas dos materiais em moinho de bolas com rotação contínua por um período de 2 horas. Foram preparados 500g de farinha com os materiais previamente secos em estufa a 105°C por um período de 24 horas. Assim como os materiais percursores, as partículas da farinha também foram menores do que 0,075mm.

Figura 25. Porção da mistura de calcário e RCV para produção dos clínques.



Fonte: O autor.

Posterior ao processo de homogeneização a mistura obtida foi submetida às análises térmicas de TG e DSC. A repetição destes testes, agora com o produto da mistura dos materiais já analisados, foi de suma importância, uma vez que a farinha constituiu o composto encaminhado ao tratamento térmico que almejou a obtenção do clínquer, com isso, de forma a compreender os fenômenos caloríficos e o comportamento do material frente ao aumento da temperatura foi primordial para projetar o tratamento que este recebeu no forno (a ser descrito na próxima subseção). Assim como anteriormente, a amostra também foi condicionada em um suporte de amostras aberto de alumina, sendo ensaiadas 12,38mg de material. As condições de análise que balizaram os testes constituíram-se em taxa de aquecimento de 10°C/minuto até 1450°C, sob vazão de ar de 100ml/minuto. Os parâmetros foram ajustados no software do equipamento, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT – Unesp.

4.4.3 Nodularização e sinterização da farinha:

Nas plantas industriais de cimento a farinha é inserida em forno cinético e, a partir do movimento rotativo deste e dos eventos térmicos atuantes no material ocorre, conseqüentemente, a formação do clínquer, que se apresenta na forma de pelotas (ABCP, 2002). No âmbito laboratorial, o forno utilizado para a sinterização foi do tipo estático, dessa maneira, a nodularização da farinha seria inviável se o material fosse a este inserido na forma de partículas. Com isso, visando suprir a necessidade de aglomeração do material em pelotas foi realizada uma prévia confecção dos nódulos, seguindo uma metodologia já difundida na literatura para a produção de clínqueres experimentais, detalhada por Centurione (1993) e utilizada por diversos autores, como Maringolo (2001), Costa (2013), Mariani (2018) e Faure et al. (2019). Tal metodologia encontra-se descrita nos próximos parágrafos e foi adaptada às condições dos materiais envolvidos neste estudo.

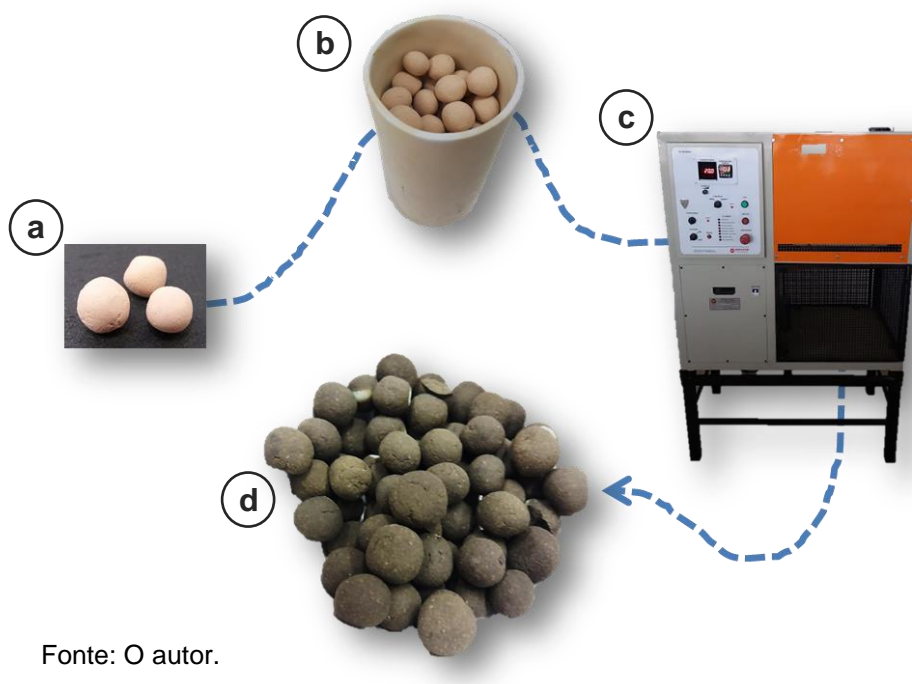
Foi separada uma amostra de 350g da farinha produzida e esta foi homogeneizada com 87,50g de água, perfazendo uma relação água/partícula de 0,25. Tal procedimento resultou em uma mistura de consistência pastosa o que tornou possível a moldagem dos nódulos, sendo estes produzidos em formato esférico com, em média, 10mm de diâmetro. Posterior à produção estes foram encaminhados à estufa e secos a 105°C até que atingissem massa constante, de

modo a eliminar a umidade advinda do processo de modelagem das esferas. A Figura 26.a apresenta os nódulos após secagem.

Posterior ao preparo das amostras na conformação dos nódulos, estes foram separados em três grupos de aproximadamente 100g cada, sendo a massa verificada em balança de precisão, foram acomodados em cadinhos de alumina (Figura 26.b) e assim conduzidos ao forno de estático Servifor modelo SF – M220605 com capacidade de aquecimento máximo de 1700°C (Figura 26.c) para os diferentes tratamentos térmicos. Tais tratamentos se deram em três diferentes temperaturas, de modo a verificar a forma como este ajuste iria interferir nas formações das fases almejadas, os tipos de produtos que poderiam gerar e, assim, compreender qual o melhor tratamento térmico para a aplicação que este trabalho almejou. As rotinas de temperatura para sinterização dos componentes foram baseadas no método proposto pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e reproduzida na literatura por autores como Centurione (1993), Maringolo (2001), Costa (2013) e Mariani (2018), sendo também adaptada ao contexto deste trabalho. A taxa de aquecimento para todos os tratamentos foi de 10°C/min (igual à taxa adotada para as análises de TG e DSC da farinha) e contou com dois patamares: o primeiro de 30min a 900°C com o intuito de proporcionar a descarbonatação do calcário e geração do óxido de cálcio e o segundo de 15min nas temperaturas finais com o intuito de proporcionar o desenvolvimento dos potenciais cristais formados. As temperaturas finais foram fixadas em valores abaixo da temperatura de fusão, deduzida através da análise de DSC.

Ao fim do tratamento, os nódulos foram retirados do forno e submetidos a um resfriamento rápido através de ventilação forçada e troca de calor por contato de superfície, visando à estabilização das fases formadas. Com isso, foram obtidos os clínqueres experimentais, conforme representado na Figura 26.d, tendo a massa novamente verificada após o processo de sinterização, de modo a averiguar comparativamente a Perda ao Fogo registrada por TG com a que ocorreu no processo de sinterização e também com as perdas de massa que comumente ocorrem na indústria cimenteira conforme explanado na literatura.

Figura 26. a) Nódulos de farinha de clínquer b) Disposição em cadinho de alumina; c) Forno estático; d) Produto obtido.



Fonte: O autor.

4.4.4 Análises dos produtos obtidos com a queima:

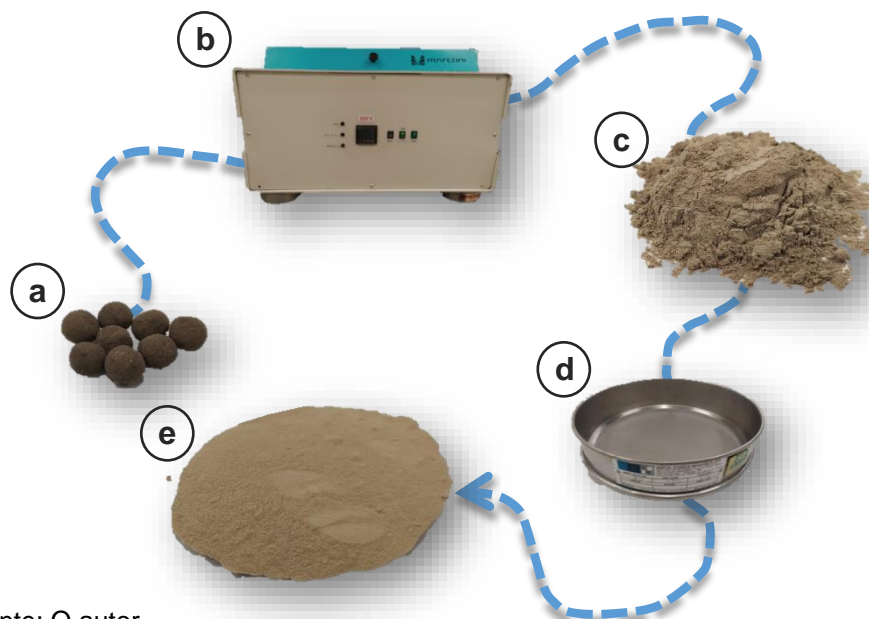
Os produtos obtidos através dos tratamentos térmicos foram caracterizados a partir de fluorescência e difratometria de raios X visando à obtenção das composições químicas e mineralógicas dos materiais resultantes das sinterizações e, com isso, avaliar se esses seriam compatíveis aos encontrados comumente em clínqueres. Tais constatações se deram de forma qualitativa e quantitativa nas duas técnicas citadas, sendo que, para a difratometria de raios X de caráter quantitativo foi realizado refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld.

4.4.4.1 Preparação das amostras:

Partindo do princípio de que a finura da amostra é de suma importância para a geração de resultados mais precisos (GOBBO, 2003), principalmente no que diz respeito às caracterizações a partir da difratometria de raios X e refinamentos pelo método de Rietveld, as amostras (Figura 27.a) foram pulverizadas em um moinho de discos com agitação orbital da marca Marconi, modelo MA 360 (Figura 27.b) por um período de, aproximadamente, 1 minuto e 30 segundos, sendo os pós submetidos às análises de FRX. Posteriormente, para uniformização dos pós gerados (Figura 27.c) estes foram passados em uma peneira de abertura de 90 μ m (malha 170),

representada na Figura 27.d e as partículas menores do que 90 μ m (Figura 27.e) foram submetidas às medidas de DRX que, posteriormente, foram refinadas através do método de Rietveld.

Figura 27. a) Amostras sinterizadas; b) Moinho de discos com agitação orbital; c) Amostra gerada pelo processo de pulverização; d) Peneira de 90 μ m; e) Amostra refinada para DRX.



Fonte: O autor.

4.4.4.2 Fluorescência de raios X:

Os pós obtidos a partir do processamento citado foram submetidas a análises de FRX, de modo a averiguar a composição química em óxidos constituintes dos mesmos. Os testes ocorreram sob as mesmas condições e parâmetros laboratoriais já citados neste trabalho, porém, para este caso, é importante ressaltar que não foram considerados percentuais de Perda ao Fogo a serem descontados das composições constatadas, uma vez que os produtos já haviam passado por eventos térmicos capazes de promoverem tais alterações.

De posse das composições químicas resultantes dos três processos de sinterização, essas foram comparadas aos dados obtidos por Gobbo (2003) ao analisar 40 amostras de clínqueres provindas de indústrias brasileiras. O objetivo foi averiguar se haveria proximidade entre os clínquer produzidos neste trabalho e aqueles difundidos comercialmente no país, mesmo sabendo que estes provêm de matérias-primas e metodologias de obtenção distintas.

4.4.4.3 Difractometria de raios X e refinamento das estruturas cristalinas:

Nesta etapa, as medidas de DRX nas amostras também se deram através do difratômetro Shimadzu, modelo DRX-6000, com fonte de radiação Cu- K α – $\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$ (radiação característica), tensão de 40kV e corrente de 30mA, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da Unesp de Presidente Prudente. Todavia, visando o refinamento das estruturas cristalográficas e, com isso, averiguações de cunho quantitativo, as condições das medidas foram alteradas: a varredura angular a qual as amostras foram submetidas foi de 20° a 120° (2θ), com fendas de divergência e recepção de $0,5^\circ$, a passo de $0,02^\circ$, com velocidade de $0,2^\circ/\text{min}$ e acumulação de 1s/ponto, resultando em 5000 pontos analisados.

Para as caracterizações qualitativas das amostras, os picos constatados foram identificados através do *software Crystallographica Search-Match*, a partir da compatibilidade com fichas cristalográficas disponibilizadas pelo banco de dados JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

Já os refinamentos dos dados coletados a partir da difratometria de raios X foram realizados através do método de Rietveld por meio do *software* GSAS (*General Structure Analysis System*), com o intuito principal de quantificar os percentuais das fases obtidas. Tal técnica foi desenvolvida pelo físico Hugo M. Rietveld visando, a princípio, o refinamento de estruturas cristalinas obtidas a partir de difração de nêutrons (RIETVELD, 1969). Basicamente, esta metodologia de refinamento visa aproximar o difratograma obtido com a medida de um difratograma teórico calculado a partir de informações cristalográficas que se espera ter na amostra, sendo essas inseridas no *software*. Os valores obtidos ao fim do refinamento devem simular a estrutura cristalina da amostra da maneira mais fiel possível (LEITE, 2012; SOUZA, 2011).

Em linhas gerais, o refinamento se dá a partir de adequações estatísticas que buscam o ajuste entre os picos observados e calculados frente as suas posições, intensidades e formas, visando à diminuição das divergências entre os dois perfis. Tais adequações se dão a partir do método dos mínimos quadrados, que proporciona a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas (SINGH, BATRA, SHARMA, 2020; LEITE, 2012; SOUZA, 2011)

Para avaliação da qualidade do refinamento, além do acompanhamento de ajustes gráficos, foram observados os seguintes indicadores estatísticos, cujas definições seguem o que descreve Souza (2011):

- wRp : tal parâmetro indica o sucesso do refinamento frente a quantidade de dados analisados. O valor de wRp se dá a partir da redução do erro proporcionada por ajustes na parte superior do pico, sendo este idealizado entre 2 e 20%;
- χ^2 : também denominado como *Godness of Fit (gof)* este parâmetro define a qualidade do ajuste realizado, ou seja, o quanto o perfil observado converge com o calculado. Em um refinamento perfeito, valores ideais seriam os mais próximos possíveis de 1, todavia, Gobbo (2009) afirma que valores inferiores a 5,0 são suficientes para garantir um refinamento otimizado;
- $R(F^2)$: este parâmetro indica o quanto o modelo cristalográfico adotado como padrão para a análise se adapta aos dados experimentais obtidos. Este não apresenta valores de referência.

Conforme já explanado, os refinamentos das estruturas cristalinas das amostras foram realizados com o intuito de quantificar o percentual de cada fase identificada, todavia, é importante ressaltar que a fração de cada uma dessas é calculada considerando que as fases refinadas compõem totalitariamente a amostra, ou seja, a soma dos percentuais será sempre de 100%, por isso a análise prévia de cunho qualitativo se faz tão importante, haja vista que, sem dados precisos de composição mineralógica não se torna possível a projeção de um difratograma calculado próximo ao observado e, com isso, o sucesso do refinamento é comprometido (SINGH, BATRA, SHARMA, 2020).

Com a obtenção dos percentuais das fases contidas nas amostras foi possível, finalmente, constatar se o RCV estudado apresentou ou não viabilidade para compor clínqueres, uma vez que, tais verificações possibilitaram a compreensão de como os óxidos identificados por FRX estavam organizados estruturalmente nas amostras e assim comparar tais proporções cristalográficas a

dados representados na literatura como ideais. Além disso, ao se comparar os resultados de uma amostra com as outras, foi possível verificar a relação das diferentes temperaturas com a formação das fases e se tal fator contribuiu para a geração de diferentes proporções dessas, o que resultaria em diferentes tipos de clínquer.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir dos procedimentos metodológicos descritos e a interpretação destes, de modo a verificar se os anseios traçados na concepção deste estudo foram atendidos.

Os resultados descritos se darão a partir da etapa metodológica das caracterizações físicas e químicas dos RCV beneficiados, uma vez que esta já traz as resultas da etapa anterior, de coleta e beneficiamento.

5.1 Caracterização do material:

Conforme já mencionado, conhecer a caracterização do material de maneira substancial, tanto química quanto fisicamente, contribui para a abertura de um leque maior de aplicações (ZORDAN, 2003). Desta maneira, nas sessões seguintes apresentar-se-ão os resultados obtidos a partir das análises de FRX, DRX e massa específica.

5.1.1 Composição química:

Na Tabela 7 são apresentados os valores percentuais dos óxidos que constituem a composição química de amostra do material submetida à análise de FRX. O valor de Perda ao Fogo (PF) apresentado será melhor discutido na Subseção 5.3.1.

Tabela 7. Composição química em óxidos do RCV obtida por análise de FRX.

Material	Constituintes (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	Outros	PF
RCV	58,79	23,98	8,76	2,28	1,75	0,98	0,72	0,30	2,44

Fonte: O autor.

Os óxidos detectados a partir da análise são os comumente encontrados em amostras de argila que, de acordo com Santos (1989) se resumem, de maneira geral à água e óxidos de: Silício (SiO₂), Alumínio (Al₂O₃), Ferro (Fe₂O₃), Titânio (TiO₂), Cálcio (CaO), Magnésio (MgO), Potássio (K₂O) e Sódio (Na₂O). Desta maneira, as diferentes composições mineralógicas de argilas consistem em diferentes arranjos

que são organizados a partir dos, ou de parte dos, mencionados elementos químicos.

Nesta análise, tal composição em óxidos foi constatada em consequência da matéria prima que os originou, entretanto, por terem passado por processos produtivos que os converteram em cerâmica, ocorrem alterações percentuais na composição e também nos arranjos nas quais esta se consolida. Porém, a partir dos estudos de Garcia et. al (2015) é possível constatar que a diferença média na composição química em amostras de massa de cerâmica (que contém porção significativa de argila) antes e após a queima é baixa, cerca de 2%. Com isso, algumas das características que tais elementos químicos conferem à argila antes da queima (e consequente conversão em cerâmica) podem ser relacionadas às propriedades do material beneficiado pelo qual esta pesquisa tem enfoque.

A detecção de Sílica (SiO_2) pode ser relacionada aos compostos do material, antes do processo de produção cerâmica, como argilomineraias, micas, feldspatos e quartzo, responsável por a essa conferir resistência (GRUN, 2007 apud PRADO, 2011; SANTOS, 1989). Não necessariamente todas essas formações são presentes na amostra como foi verificada, haja vista a variedade de compostos que podem ser constituídos por sílica. Análises de DRX foram realizadas de modo a confirmar fases predominantes.

A Alumina (Al_2O_3) constatada pode estar associada à presença de caulinita ou outros argilominerais na matéria prima da qual o resíduo é procedente, sendo a quantidade do mencionado composto diretamente proporcional à presença de tais minerais (GRUN, 2007 apud PRADO, 2011; SANTOS, 1989). Moreno (2012), ao analisar grupos de argilas naturais, associou uma alta quantidade de Al_2O_3 (16,28%) na composição química de uma das amostras à illita e também a argilominerais do grupo da caulinita. Neste trabalho, apesar de já não se tratar de argila natural e sim de resíduos cerâmicos processados, o percentual se encontrou próximo a 24%, contribuindo para a hipótese de que a matéria prima natural que originou o objeto de estudo (RCV beneficiado) era rica em argilominerais.

A coloração avermelhada apresentada pelos resíduos em estudo pode ser atribuída ao teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) constatado, haja vista que, ao ser verificado um percentual maior do que 5% deste elemento na composição o produto final obtido com a queima segue este padrão de coloração (CABRAL et al., 2008) e o óxido de titânio (TiO_2) provavelmente contribui para que tal coloração se torne

mais clara, puxada a um tom alaranjado (PRADO, 2011). Tais características de coloração foram fielmente constatadas no material em estudo, sendo então justificadas pelas preposições descritas.

A identificação de óxido de potássio (K_2O) em massas cerâmicas pode, normalmente, ocorrer em virtude da ação deste como óxido fundente, o que torna a massa menos refratária e possibilita a diminuição das temperaturas de sinterização para a obtenção das peças. Argilas ilíticas geralmente apresentam K_2O em quantidade superior 5% e, podem ser associadas às composições das massas para cerâmica justamente para facilitar o processo de queima (MOTTA et al., 2008; CABRAL JUNIOR et al., 2005). Todavia, a presença de óxidos alcalinos comumente é dividida entre K_2O e Na_2O , porém o segundo não foi identificado na amostra. De acordo com Prado (2011) a baixa identificação de óxidos fundentes e alta detecção de Al_2O_3 e SiO_2 podem estar associadas à presença majoritária de caulinita na massa cerâmica, uma vez que este argilomineral apresenta menores concentrações de óxidos fundentes. Sendo assim, a identificação de óxido de potássio pode tanto ser relacionada a uma adição de illita à massa de origem do resíduo cerâmico em estudo quanto à presença natural deste na caulinita que originou o material em questão, sendo a segunda possibilidade mais provável em virtude da baixa concentração do óxido alcalino discutido e alta concentração de sílica e alumina.

A baixa constatação de Óxido de Cálcio (CaO) também pode ser associada a presença de fundentes, porém comuns à calcita, dolomita ou gipsita em argilas (PRADO, 2011), sendo essas comumente empregadas na produção cerâmica.

Além das discussões entorno da presença dos óxidos fundentes associada apenas à composição química dos argilominerais que geraram o material em estudo, é importante ressaltar que a baixa detecção destes também pode estar associada ao fato de que o material já havia sido submetido à sinterização e tais agentes fundentes provavelmente já tinham passado, em sua maioria, por uma conversão à fase líquida durante o processo.

A presença de Enxofre na forma de SO_3 pode ser relacionada às condições de queima do forno que originou a cerâmica, haja vista que tal componente pode ser encontrado em alta concentração nos rejeitos gerados a partir deste processo, a depender do combustível utilizado para tal (MAGALHÃES, 2016).

Toda a discussão realizada em comparação com materiais argilosos se deu em virtude do fato de se buscar a origem natural dos compostos presentes no

resíduo em estudo, pois ao se compreender o porquê da existência de cada um dos componentes químicos frente a seu princípio conseqüentemente se abre uma vertente colaborativa para diferentes estudos de aplicações destes em substituição ao material que o originou (argila).

Além disso, diante de tal composição torna-se possível obter uma perspectiva a respeito das aplicações vislumbradas por este trabalho, conforme explanado nos parágrafos seguintes.

No que diz respeito à aplicação enquanto adição mineral ao cimento, Barata (1997) ao produzir metacaulins com resíduos de caulinita a diferentes temperaturas afirma que metacaulins de alta reatividade apresentam percentuais de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maiores do que 95%, neste trabalho o somatório destes percentuais foi de 91,53%, muito próximo aos valores ideais para materiais de composição química semelhante e alto índice de pozolanicidade. No que diz respeito ao percentual de perda ao fogo, este pode ser interpretado como residual, uma vez que o material já havia sido submetido a tratamento térmico. No mesmo estudo citado, Barata (1997) constatou perda ao fogo residual de 2,24% em metacaulins produzidos a 800°C, valor muito próximo do averiguado no RCV em estudo e temperatura similar as de queima da produção ceramista na região de coleta do mesmo, o que pode levantar a alternativa de que este pode se tratar de metacaulim com reatividade significativa.

Em estudo mais recente, Hodhod, Alharthy e Bark (2020) ao verificarem o uso de resíduos de cerâmica em pó coletados no Egito para aplicação como metacaulim visando a produção de geopolímeros constataram composição química de 57,16% de SiO_2 , 26,15% de Al_2O_3 , 4,79% de Fe_2O_3 e 2% de TiO_2 , valores também muito semelhantes aos obtidos a partir da análise química aqui apresentada. Já a perda ao fogo residual descrita pelos autores citados foi de 3,44%, sendo esta superior à averiguada no RCV beneficiado em estudo. Apesar de próximos, o menor percentual de perda ao fogo verificado pode estar associado a uma maior temperatura de sinterização da cerâmica que originou o resíduo em análise.

Com relação à aplicação enquanto componente de clínqueres, a composição rica em sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) se mostra compatível para a viabilização do uso deste material enquanto substituto de argilas naturais, uma vez que essas também são ricas em tais componentes, conforme exposto por Faure et al. (2019). Já o valor de perda ao fogo menor pode significar uma menor

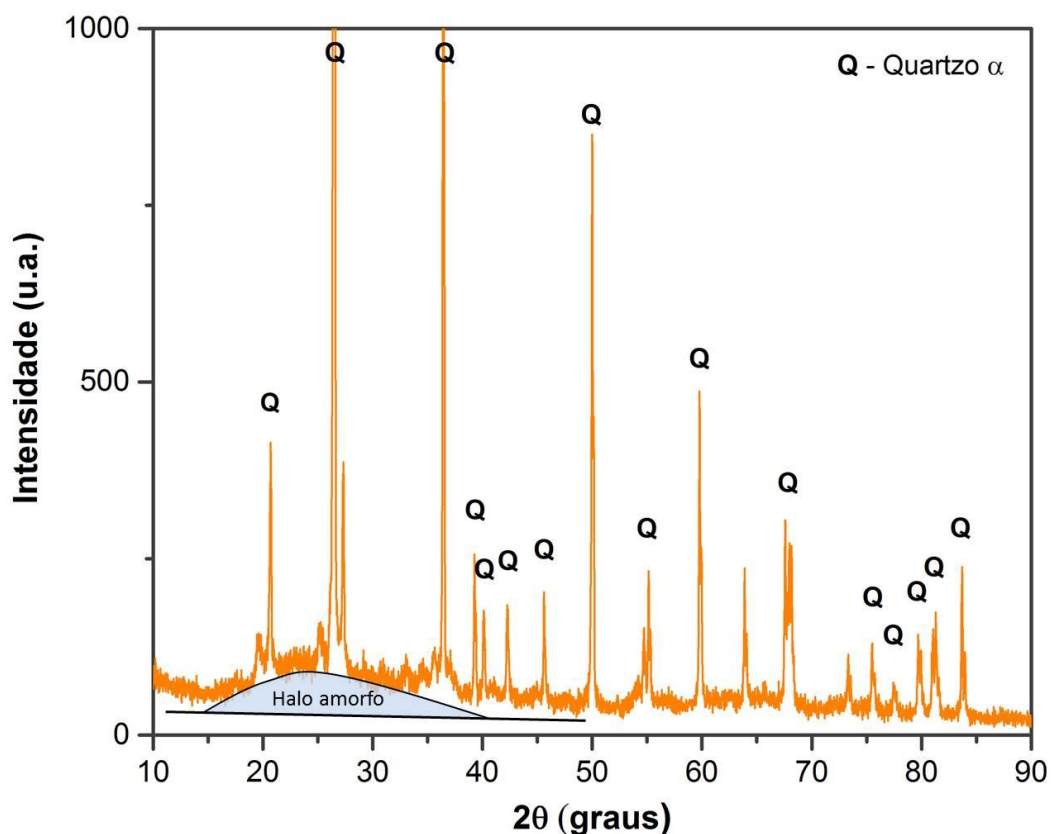
perda de massa na produção de novos clínqueres, haja vista que nas argilas naturais esses percentuais podem ficar em torno de 6,14% (AMBROZEWICZ, 2012) e para resíduos de caulinita *in natura* podem ser de aproximadamente 14% (BARATA, 1998).

5.1.2 Identificação de fases:

A partir da técnica de difratometria de raios X foi obtido o difratograma apresentado na Figura 28 no qual se identificaram picos intensos e característicos da fase Quartzo- α (JCPDS 89-8938).

O quartzo- α constitui uma fase estável da sílica quando esta se encontra em temperatura ambiente, consolidando-se em um dos minerais mais comuns da crosta terrestre (GUZZO, 2008). Logo, os picos detectados estão relacionados ao alto teor de sílica constatado a partir da análise de FRX. Confirmando que tais teores estão, em parte, relacionados à presença de tal mineral na amostra, conforme foi levantada a hipótese na discussão da sessão anterior.

Figura 28. Difratograma de raios X do RCV Beneficiado.



Fonte: O autor.

Conforme explanado na discussão a respeito da análise de FRX, a presença de alumina na amostra configura a existência de argilominerais na matéria prima que a originou. Porém, não foram identificados picos intensos de caulinita ou outro argilomineral característico. Garcia et. al (2015) ao realizar análises por DRX em amostras de massas cerâmicas antes e depois da queima também apontaram tal fenômeno: apesar de as amostras pós queima serem compostas por elementos químicos que estariam relacionados à composição de argilominerais detectados antes da queima (caulinita e esmectita) os picos destes elementos não foram mais constatados. Tal evento está relacionado à temperatura de queima, na qual acima de 500°C ocorre a desidroxilação destes minerais, ou seja, as placas de sílica e alumina ligadas por hidroxilas são dispersas a partir da liberação do ligante citado, transformando, por exemplo, o caulim em metacaulim. De acordo com Vieira (2013) o caulim desidroxilado resulta em uma estrutura amorfa, que não é capaz de reproduzir picos característicos, o que justifica a não identificação de compostos argilominerais no difratograma representado acima. Tal fenômeno também foi constatado nos perfis mineralógicos averiguados por Hodhod, Alharthy e Bark (2020) a partir de difratometria de raios X na amostra de metacaulim que estudaram (de composição química semelhante à do RCV em análise neste trabalho, conforme explanado na Subseção anterior). Além disso, é possível perceber a formação de um suave halo amorfo entre 15° e 40° (2 θ), confirmando a composição proposta.

A estrutura mineralógica do metacaulim é vantajosa para aplicação do material enquanto adição mineral ao cimento, uma vez que a reação pozolânica se torna mais evidente em materiais que apresentam configuração amorfa, mesmo que em parcialidade (PEREIRA-DE-OLIVEIRA, CASTRO-GOMES, SANTOS, 2012).

Já a presença de picos intensos de quartzo- α também remete a perfis mineralógicos de argilas aplicadas à produção de clínqueres, sendo tal estrutura cristalina importante nas reações que induzem a formação das fases principais. Centurione (1993) afirma que no processo de produção do clínquer de 500°C a 700°C ocorre a transformação do quartzo- α em quartzo- β e de 700°C a 900°C o quartzo- β originado a partir da fase quartzo- α se convertem em cristobalita e os argilominerais liberados passam a compor os primeiros cristais de aluminatos, ferroaluminatos e belita.

Desta forma, as hipóteses levantadas a partir das discussões entorno da composição química do material são confirmadas por sua composição mineralógica.

5.1.3 Massa específica:

Para a determinação da massa específica, cujos procedimentos ocorreram em consonância com a NBR 16605 (ABNT, 2017) conforme já detalhadamente descrito, foram incorporados 47,90g de RCV beneficiado ao frasco volumétrico de Le Chatelier, fazendo com que o volume inicial ($V_{inicial}$) fixado em $0,7\text{cm}^3$ fosse alterado à marca final (V_{final}) de 19cm^3 , o que significa que a massa de material adicionada ao conjunto submetido ao teste provocou um deslocamento de $18,3\text{cm}^3$ ao líquido inerte, configurando, conseqüentemente, o volume da amostra. Ao dispor tais valores na Equação 12 preestabelecida pela referida norma e descrita em 4.3.1, constatou-se que a massa específica do material, na maneira como foi estudado em todas as outras etapas deste trabalho, foi de $2,62\text{g/cm}^3$.

Tal valor é condizente com massas específicas já relatadas na literatura de para amostras de solos de empresas produtoras de cerâmicas. Santis (2012), por exemplo, ao analisar amostras em pó de cinco diferentes empresas paulistas de materiais que, posteriormente, seriam convertidos em cerâmica constatou valores variando de $2,36$ a $2,70\text{g/cm}^3$. Isso demonstra que, fisicamente, no nível de beneficiamento trabalhado, o objeto de estudo pelo qual esta pesquisa tem enfoque apresenta potencial para substituir materiais de origem natural que possuam composição química similar.

Todavia, apesar da composição química similar, a comparação entre massas específicas pode ser dar de maneira ainda mais coerente quando realizada entre materiais de similaridade também mineralógica, haja vista que os resíduos em estudo já passaram por processos de sinterização e beneficiamento. Com isso, do ponto de vista mineralógico, Guzzo (2008) relata que o quartzo- α , que foi a fase constatada no material em estudo através da difratometria de raios X, apresenta massa específica de $2,65\text{g/cm}^3$, valor muito próximo dos $2,62\text{g/cm}^3$ atribuídos pelo RCV beneficiado com a análise em discussão.

Além da similaridade com a massa específica do quartzo- α , também se verifica semelhança com metacaulins relatados na literatura. O metacaulim desenvolvido por Barata (1998) a 800°C cuja perda ao fogo residual foi análoga à constata neste trabalho (conforme já discutido na Subseção 5.1.1) foi de $2,57\text{g/cm}^3$. Já Bucher, Cyr e Escadeillas (2020) ao verificarem o desempenho de concretos compostos com metacaulim para aplicação em obras marítimas, constataram que a massa específica do metacaulim que utilizaram foi de $2,51\text{g/cm}^3$, sendo este

produzido a partir da desidroxilação de partículas caulinita à temperatura de 700°C. Nos dois casos citados, os metacaulins apresentaram reatividade enquanto componentes cimentícios.

Diante desses comparativos, é notório que o beneficiamento realizado possibilitou a similaridade entre a massa específica do resíduo estudado com a de materiais que apresentam composições químicas e mineralógicas que propiciam a aplicação destes em cimentos. Além disso, a verificação de compatibilidade entre esta caracterização e os materiais citados levam a deduções condizentes com as hipóteses levantadas através das discussões dos resultados obtidos a partir da difratometria e fluorescência de raios X.

5.2 Determinação de Atividade Pozolânica:

Os resultados de análise química obtidos a partir de FRX demonstrados anteriormente apontaram que a composição do RCV foi, em suma, de sílica e alumina. Conforme já explanado na revisão bibliográfica deste trabalho, a atividade pozolânica ocorre a partir da reação de substâncias silício-aluminosas de baixa granulometria com a água e compostos do cimento Portland (LEITE, 2002). Com isso, a partir do ponto de vista de composição química, o material em estudo pode apresentar índices de pozolanicidade.

No que se refere a uma classificação proposta pela NBR 12653 (ABNT, 2015) que faz alusão não só ao cumprimento de suas exigências, mas também a origem do potencial material pozolânico, o RCV beneficiado que é enfoque deste trabalho, caso tenha apresentado atividade pozolânica, está enquadrado em Classe N, que engloba pozolanas naturais e artificiais, incluindo argilas calcinadas.

Nas sessões seguintes, apresentar-se-ão as resultas e discussões obtidos a partir de análises de determinação de atividade pozolânica.

5.2.1 Finura do material:

Inicialmente, conforme já descrito, foi realizado ensaio de determinação de finura a partir do teor de resíduo retido em peneira com abertura de 45µm. O processo foi feito com o RCV em três níveis de beneficiamento de modo a definir até que ponto este material deveria ser processado para que se pudesse apresentar

finura adequada às reações almejadas. A Tabela 8 traz os resultados obtidos com as três amostras analisadas em diferentes etapas de beneficiamento:

Tabela 8. Porcentagem retida na peneira de 45 μ m em diferentes etapas de beneficiamento.

Amostra	Etapa de beneficiamento	Massa inicial m_i (g)	Massa final m_f (g)	F _{45μm} (%)
RCV0	Na forma como saiu do moinho de bolas	20	9,89	49,50
RCV100	Passado na peneira de 0,15mm (#100)	20	7,84	39,20
RCV200	Passado na peneira de 0,075mm (#200)	20	2,65	13,30

Fonte: O autor.

A NBR 12653 (ABNT, 2015) que impõe os requisitos para que materiais sejam aplicados como adição pozolânica determina que, para qualquer classe, o percentual retido na peneira de 45 μ m (F_{45 μ m}) deve ser inferior a 20%. Além disso, a NBR 5751 (ABNT, 2015) estabelece uma faixa preferencial de retenção entre 10% e 15%. A partir dos requisitos citados, constatou-se que o RCV beneficiado que foi passado por peneira normal com abertura de 0,075mm (#200), configurando a amostra RCV200, apresentou finura compatível aos requisitos normativos, com percentual de retenção de 13,30%, estando, inclusive, inserido na faixa ideal proposta pela NBR 5751 (ABNT, 2015) e condizente aos requisitos norte americanos descritos na ATSM C618 (ASTM, 2019) que impõe retenção máxima de 34%.

Ao se comparar os percentuais obtidos entre as finuras das amostras RCV0 e RCV100 constata-se que o processo de beneficiamento realizado no material através da passagem pela peneira de abertura de 0,15mm gerou uma redução de 10,30% na massa retida no teste. Todavia, a diferença entre os percentuais de retenção entre as amostras RCV100 e RCV200 foi de 25,90%, o que possibilitou o enquadramento do material nos requisitos normativos almejados. O aumento da finura (e conseqüentemente diminuição do percentual de massa retida na peneira de teste) se deve ao fato de que, ao sair do moinho de bolas os materiais já estavam em finura considerável e próxima ao que se obteria com o peneiramento na primeira malha de abertura descrita, já ao passar pela peneira de 0,075mm a abertura de

seleção é diminuída pela metade, o que resultou em um beneficiamento muito mais expressivo do pó estudado.

Nota-se que o peneiramento é importante na etapa de beneficiamento, principalmente no que tange a economia de tempo e energia que se tem ao diminuir o uso de processadores (moinhos) para se chegar à finura desejada. Além disso, a partir deste procedimento é possível padronizar o material e garantir que toda sua composição seja satisfatória a um limite mínimo de tamanho das partículas.

A massa retida na peneira de 0,075mm que não foi aproveitada para os estudos posteriores apresenta total viabilidade de retornar ao processo de moagem até que atinjam a finura desejada, de modo a não provocar desperdícios.

Por fim, a partir deste resultado foi estabelecido que o RCV beneficiado estudado em todas as outras etapas deste trabalho (inclusive na etapa de massa específica, já descrita) seria o material processado nos moinhos citados e beneficiado a partir de passagem pela peneira de 0,075mm (malha 200) de abertura.

5.2.2 Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias:

No que diz respeito à Argamassa A (utilizada como padrão por não conter adição de RCV beneficiado) foi obtido um índice de consistência de 220mm, determinado e calculado em conformidade com os procedimentos metodológicos descritos em 4.3.2. Em um primeiro teste realizado para Argamassa B (com adição do material em estudo) sem o uso de aditivo superplastificante o índice médio de consistência atingido foi de 180mm, configurando uma diferença de 40mm em relação ao padrão de referência constatado na Argamassa A, o que extrapola o limite máximo de ± 10 mm imposto pela NBR 5752 (ABNT, 2014) que norteia os procedimentos e justifica o uso de aditivo superplastificante pautado pela mesma instrução normativa.

A partir do contexto supracitado, foram realizados testes com adições gradativas e experimentais de aditivo superplastificante até que se atingisse um índice de abatimento adequado na Argamassa B, findando em uma adição de 0,43% de aditivo em relação à massa de cimento e RCV beneficiado que resultou em um abatimento médio de 226mm, estando em conformidade com os limites diferenciais normatizados. Além disso, a quantidade de aditivo adicionada foi muito próxima ao mínimo indicado pelo fabricante, que é de 0,40%.

A Tabela 9 traz os resultados de resistência à compressão individual de cada corpo de prova rompido aos 28 dias de idade, registrando observação àqueles que foram excluídos do cálculo médio em virtude de um primeiro Desvio Relativo Máximo (DRM) maior do que 6% e, posteriormente os valores de DRM constatados a partir de nova média calculada, seguidos da média de resistência à compressão.

Tabela 9. Resultados de ensaio de resistência à compressão aos 28 dias.

Composição	CP*	Resistência à compressão individual (MPa)	Observação	DRM (%)	Média (MPa)
Argamassa A	1	16,56	Excluído em virtude de DRM	-	21,60
	2	21,76	-	0,90	
	3	21,66	-	0,50	
	4	21,27	-	1,30	
Argamassa B	1	22,09	-	1,82	22,50
	2	21,34	-	5,15	
	3	23,18	-	3,02	
	4	23,36	-	3,82	

*CP = Corpo de Prova.
Fonte: O autor.

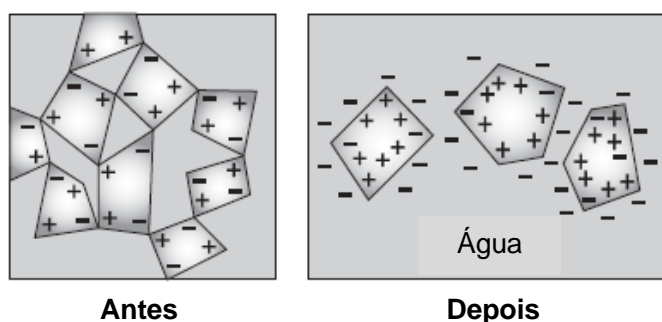
A partir das resistências médias obtidas foi calculado o índice de desempenho do material com o cimento Portland aos 28 dias (I_{cimento}), dividindo o valor médio de resistência da Argamassa B pelo valor médio de resistência à compressão da Argamassa A e, posteriormente, multiplicando-se o quociente calculado por 100. Com isso, o índice de desempenho constatado foi de 104%.

O valor obtido atende aos requisitos impostos pela NBR 12653 (ABNT, 2015), que exige que tal índice seja maior ou igual a 90% e também pela ASTM C618 (ASTM, 2019) que impõe como requisito que argamassas com potenciais materiais pozolânicos apresentem no mínimo 75% da resistência de argamassa padrão. Além disso, o percentual constatado indica um aumento de 4% na resistência média da Argamassa B sendo que, com exceção do CP2, todos os outros corpos de prova apresentaram resistências à compressão individuais maiores do que os da Argamassa A. Tal ganho de resistência é atribuído à adição de RCV

beneficiado ao composto cimentício estudado e sua respectiva atividade pozolânica junto aos componentes do cimento Portland e à água.

O incremento de aditivo suerplastificante foi realizado em conformidade com as especificações normativas, de modo a não influir nos resultados de resistência obtidos. Além disso, nesta situação, o aditivo superplastificante não foi adicionado com o intuito de se aumentar a resistência e sim com o objetivo de se manter a quantidade de água fixa nas duas argamassas para que, desta maneira, fossem comparadas resistências obtidas a partir do mesmo fator água/cimento. Sem o uso de aditivos as partículas tendem a se aglomerar com a adição da água em menor quantidade em decorrência de uma atração superficial provocada pela polarização resultante da interação de pontes de hidrogênio desta. Com a incorporação de aditivos superplastificantes os princípios tensoativos que o mesmo possui são capazes de provocar uma alteração nos pólos (conforme ilustra a Figura 29) e a água, que antes causava a atração das partículas, passa a ter uma relação não polar, fazendo com que estas se afastem e a argamassa fique, conseqüentemente, mais fluída (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Figura 29. Inversão polar causada às partículas de cimento a partir da inserção de aditivo superplastificante.



Fonte: Mehta e Monteiro (2006).
Adaptado pelo autor.

5.2.3 Atividade pozolânica com cal aos sete dias:

Antes da mistura das argamassas foi preciso fixar os valores do traço a partir da composição dos materiais que a compunzeram frente às propriedades destes. A quantidade de potencial material pozolânico a ser adicionado foi definida a partir da relação apresentada no pela Equação 16 em 4.3.3 entre as massas específicas deste material e do hidróxido de cálcio P.A. A massa específica do RCV beneficiado,

de 2,62g/cm³, já era conhecida conforme o que se explanou em 5.1.3, desta maneira nesta etapa foi determinada apenas a massa específica do hidróxido de cálcio P.A., que resultou em 2,37g/cm³.

De posse destes valores, foram realizados testes para definição da quantidade de água a ser adicionada à mistura com o intuito de perfazer um índice de consistência de 225 ± 5mm, conforme recomenda a NBR 5751 (ABNT, 2015). A quantidade de água adicionada que atendeu aos requisitos normativos foi de 207,2g, resultando em um índice de consistência médio de 220mm.

A relação final dos materiais que compuseram a argamassa a ser estudada a partir das propriedades destes é retratada na Tabela 10:

Tabela 10. Composição final em massa da argamassa submetida aos testes.

Material	Massa (g)
Hidróxido de Cálcio P.A.	104
Areia normal	936 (234g de cada uma das quatro frações)
Potencial material pozolânico	229,94
Água destilada	207,20
Relação água/aglomerantes	0,62

Fonte: O autor.

Após o período de cura de 7 dias os corpos de prova foram rompidos, sendo as resistências à compressão individuais e média destes indicadas na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados de ensaio de resistência à compressão aos sete dias.

CP*	Resistência à compressão individual (MPa)	Média (MPa)
1	2,68	3,01
2	3,50	
3	2,85	

*CP = Corpo de Prova

Fonte: O autor.

A partir do resultado de resistência média à compressão obtido aos sete dias, quando comparado com os limites impostos pela NBR 12653 (ABNT, 2015) não se constata atividade pozolânica, uma vez que a referida norma impõe que tal reação é consolidada apenas quando a resistência média à compressão dos corpos de prova é maior ou igual a 6MPa. Já do ponto de vista internacional, a ASTM C618 (ASTM, 2019) não exige comprovação de pozolanicidade a partir de tal metodologia.

Porém, diversos autores, como Donatello, Tyler e Cheeseman (2010), Hope Filho et. al (2017), Mendonça (2018) e Silva (2019), têm contestado os resultados de análises feitas a partir deste tipo de procedimento, principalmente em virtude do fato de que a NBR 12653 (ABNT, 2015) fixa um valor específico de resistência mínima como requisito, porém a NBR 5751 (ABNT, 2015) que norteia os procedimentos metodológicos para a execução das análises não especifica a quantidade de água a ser adicionada na argamassa e sim, apenas, a consistência desta no estado fresco, tornando a relação água/aglomerantes variável de acordo com cada material analisado. Em argamassa ou concretos, a adição de água está estritamente ligada resistência final que o compósito irá apresentar (MEHTA; MONTEIRO, 2006), desta maneira, impor valores fixos de resistência à compressão a argamassas sujeitas a adições variáveis de água não consolida uma metodologia confiável.

Apesar de se tratarem de traços diferentes, a relação água aglomerante das argamassas submetidas aos testes de pozolanicidade com cimento aos 28 dias é menor do que a obtida com os testes feitos com cal aos sete dias, o que leva ao beneficiamento da resistência.

Donatello, Tyler e Cheeseman (2010) ao realizarem testes similares partir de cal saturada, apontam a metodologia como a única que diverge dentre outras seguramente estudadas. Hope Filho et. al (2017) ao comparar variados métodos de avaliação de pozolanicidade em amostras de mesmos materiais refutou apenas o que é pautado pela NBR 5751 (ABNT, 2015), devido ao fato de esta não classificar como pozolânicos materiais que possuíam alta reatividade já comprovada. Além disso, por possuírem granulometria muito fina estes materiais apresentam elevada área específica e, com isso irão necessitar de maior quantidade de água para obtenção da consistência imposta pela norma fazendo com que haja uma diminuição expressiva na resistência da argamassa.

Mendonça (2018) comprovou a reatividade do material que estudava apenas a partir do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias e uma terceira

metodologia, refutando as análises de atividade com cal aos sete dias. Silva (2019) também refuta essas análises por obter resultados incompatíveis entre as duas metodologias propostas pela NBR 12653 (ABNT, 2015).

Além da proporção de água, outros fatores também podem influenciar para que os resultados obtidos com a aplicação de tal metodologia não sejam condizentes com as condições que propiciem a reação pozolânica. Bakolas, Aggelakopoulou e Moropoulou (2008) apontam como relação ótima de desempenho para pozolanicidade entre pós cerâmicos e hidróxido de cálcio um razão de 1 : 3, neste estudo, conforme disposto na Tabela 10 a razão resultante foi de 1 : 2,2, o que pode resultar em menor disponibilidade de componentes aluminosiliciosos para contribuírem com a reação.

Com relação às condições de cura, Pavlík e Užáková (2016) apontam como condições ideais para indução da reação em argamassas de cal o contato com a atmosfera de ar e umidade relativa deste em 66%. Na metodologia desenvolvida os corpos de prova foram vedados, conforme instrução normativa, para evitar a perda de água o que os restringiu do contato ao ar e as condições de cura contemplam umidade relativa do ar em proporções ideais apenas nas primeiras 24 horas, período na qual a reação pozolânica ainda é insignificante. Posteriormente, em estufa este parâmetro tende a cair, o que pode ter contribuído para o menor desempenho do compósito.

Conforme já explanado anteriormente, a atividade pozolânica tende a ocorrer de maneira lenta, diante disso autores como Navrátilová e Rovnaníková (2016) consideram apenas a resistência a compressão posterior a 28 dias para avaliar a pozolanicidade de seus materiais, constatando ganhos significativos de resistência após 7 dias. Keppert et al. (2020) também verificaram resistências reduzidas aos 7 dias ao estudarem a pozolanicidade de resíduos cerâmico em pó em pastas de hidróxido de cálcio, sendo essas de 1MPa a 4,2MPa (valor próximo ao resultado obtido neste trabalho), porém, apenas após 90 dias atingiram resistência da ordem de 7,4MPa. É notório que em 7 dias a reação ainda não é capaz de gerar produtos de hidratação suficientes para elevar a resistência de argamassas a valores acima de 6MPa.

Diante de toda a abordagem pressuposta, torna-se necessária uma avaliação geral do material diante de análises múltiplas para a definição de sua capacidade pozolânica. Desta maneira, o resultado exposto nesta subseção não

deve ser considerado individualmente para refutar a aplicação do resíduo em estudo enquanto adição mineral ao cimento.

5.2.4 Viabilidade química enquanto pozolana:

Conforme descrito na Subseção 4.3.4 a composição química do RCV beneficiado foi comparada aos requisitos normativos nacionais e internacionais dispostos na NBR 12653 (ABNT, 2014) e ASTM C618 (ASTM, 2019).

A somatória dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 constatada por FRX foi de 91,53%, atendendo aos requisitos normativos que exigem que no mínimo 70% da composição química de materiais pozolânicos se concentrem entre os três óxidos citados. Além disso, tal valor se encontra muito próximo ao de metacaulins de alta reatividade pozolânica que, de acordo com Barata (1998) deve ser de no mínimo 95%. Tal composição demonstra que o RCV beneficiado apresenta componentes silícioaluminosos suficientes para induzir a reação pozolânica.

A concentração de SO_3 detectada foi de 0,98% valor significativamente inferior ao máximo exigido pelas normas mencionadas, que recomenda concentrações inferiores a 4%. Também não foi identificado Na_2O , cuja concentração de álcalis disponíveis deve ser no máximo 1,5%. A baixa constatação de componentes nocivos compactua para uma potencial aplicação segura do material, evidenciando ainda mais as vantagens de sua composição rica em sílica, alumina e ferro.

Com relação ao teor de umidade, a massa inicial incorporada ao teste foi de 1,0008g. Após a realização dos procedimentos detalhados na Subseção 4.3.4 a massa final constatada foi de 0,9902g. Com isso, o teor de umidade obtido foi de 1,06%, valor também inferior ao máximo requisitado pela NBR 12653 (ABNT, 2014) e pela ASTM C618 (ASTM, 2019) que é de 3%.

Já no que diz respeito à perda ao fogo, o percentual constatado por análise em curva de TG (a ser discutido de maneira mais aprofundada na Subseção 5.3.1.1) foi de 2,44%, valor também muito inferior ao requisitado nas normas em discussão, que é de 10%. Essa redução de perda ao fogo se dá em virtude do fato de que o RCV já provém de um processo de sinterização, logo ela é classificada como residual. Tal análise é importante porque mesmo que um material conte com componentes químicos em proporções ideais quando analisados *in natura* esses podem ser reduzidos em virtude de processos de descarbonatação.

Analizados tais requisitos frente ao material em estudo, confirma-se a hipótese de que os resíduos de tijolos cerâmicos beneficiados neste trabalho apresentam viabilidade química para proporcionar atividade pozolânica aos meios em que estiverem adequadamente inseridos.

5.2.5 Condições gerais de pozolanicidade:

Conforme já mencionado, a atividade pozolânica deve ser definida através de uma conjuntura de metodologias que visem analisar o material a partir de várias vertentes que o caracterizem física e quimicamente. Desta maneira, a confirmação ou refutação do potencial que um material apresenta para ser aplicado enquanto pozolana não deve ser restrita a resultados individuais, mas sim a uma visão panorâmica do comportamento deste frente às diversas propriedades que apresenta.

Diante do exposto acima, neste trabalho a verificação do RCV beneficiado em estudo para aplicação como adição pozolânica se deu através de suas condições gerais, a partir da avaliação destas frente aos requisitos normativos individuais. Com isso, o potencial foi analisado com base no conjunto de resultados. Este conjunto (cujos componentes já foram detalhadamente discutidos) se encontra disposto na Tabela 12.

Tabela 12. Compilação dos resultados físicos e químicos obtidos frente aos requisitos normativos.

Propriedade	NBR 12653 (ABNT, 2014)	C618 (ASTM, 2019)	RCV Beneficiado	Avaliação
Material retido na peneira 45µm	< 20%	< 34%	13,30%	Aprovado
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias	≥ 90%	≥ 75%	104%	Aprovado
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥ 6 MPa	Não requerido	3,01 MPa	Reprovado
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70%	≥ 70%	91,53%	Aprovado
SO ₃	≤ 4%	≤ 4%	0,25%	Aprovado
Teor de umidade	≤ 3%	≤ 3%	1,06%	Aprovado
Perda ao fogo	≤ 10%	≤ 10%	2,44%	Aprovado
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	Não requerido	-	Aprovado

Fonte: Referenciadas nas colunas.

Diante dos resultados compilados na tabela apresentada, observa-se que o material em estudo atende a todos os requisitos normativos físicos e químicos exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014) e pela ASTM C618 (ASTM, 2019) para classificação de pozolanas, sendo reprovado apenas na análise de atividade pozolânica com cal aos sete dias. Todavia, conforme já discutido, esse tipo de análise se baseia em uma metodologia que apresenta muitas lacunas frente à aplicação proposta, que vão desde o traço imposto e resistência final exigida, até o período e as condições de cura não adequadas para a indução da reação, além de não ser considerada pela norma norte americana referenciada.

Logo, a partir da visão panorâmica apresentada é possível concluir que o RCV beneficiado visado para utilização enquanto adição mineral ao cimento neste trabalho apresenta atividade pozolânica satisfatória, tendo condições físicas e químicas para atender aos requisitos inerentes à aplicação para tal finalidade.

5.3 Clínqueres experimentais produzidos com adição do RCV beneficiado:

Para todas as análises e testes experimentais aos quais foram submetidos, o RCV e o calcário passaram por peneiramento em malha normatizada de 0,075mm de abertura. Com isso, o RCV beneficiado manteve-se na mesma composição granulométrica de todo o estudo e o calcário foi adequado às mesmas características mínimas de tamanho.

O fato de aplicar o RCV beneficiado da mesma maneira como foi utilizado para análise pozolânica se deu em virtude da potencial reatividade que este material, neste grau de finura, apresentou. Logo, se com este grau de finura pôde reagir como uma adição mineral ativa conferindo acréscimo de resistência à argamassa na qual esteve inserido, se deduz que pode também consolidar fases características de material cimentício quando incorporada à composição de clínquer. Para confirmar ou refutar tal dedução, são analisados os resultados seguintes.

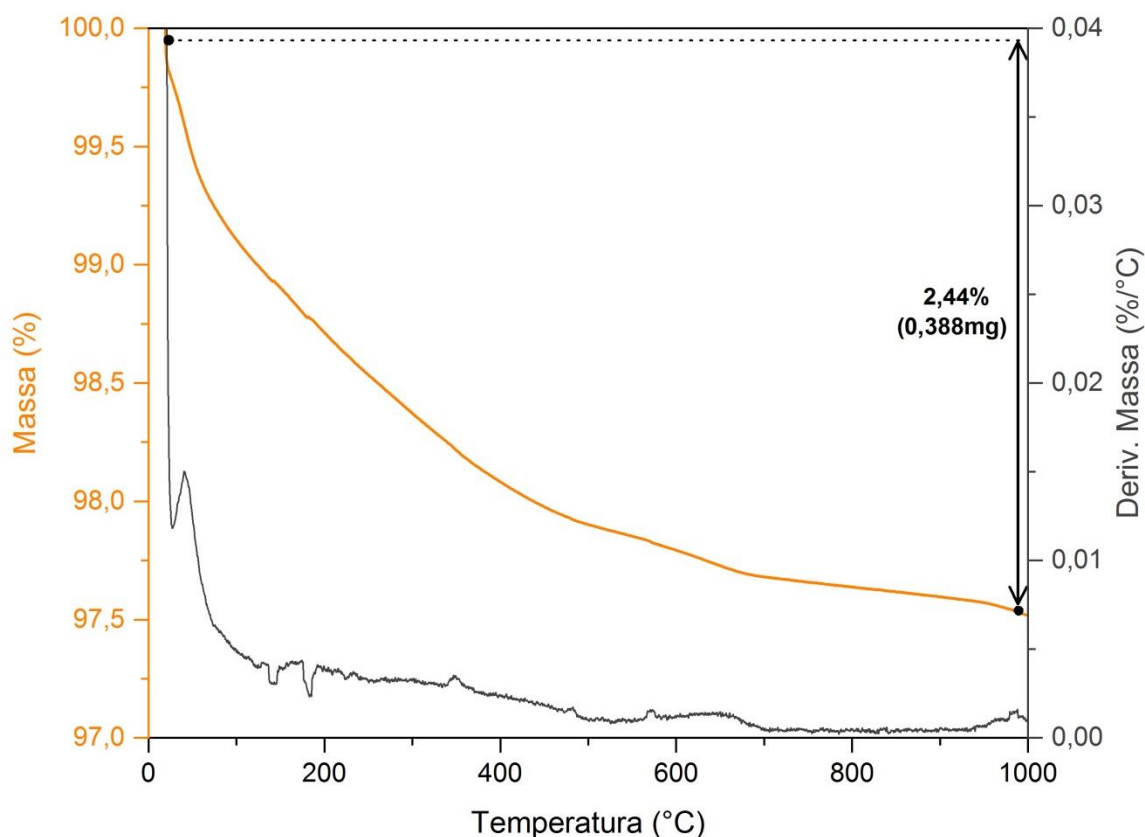
5.3.1 Termogravimetria:

Foram definidas as perdas de massa dos materiais em função da temperatura (Perda ao Fogo) e analisados eventos térmicos ocorridos.

5.3.1.1 TG do RCV beneficiado:

A Figura 30 traz a curva de TG resultante da amostra de RCV beneficiado submetida aos testes, juntamente com a derivada da curva em função da massa (DTG). Observou-se através da curva termogravimétrica e sua respectiva derivada que os eventos térmicos mais expressivos ocorreram até 200°C em virtude da perda de umidade superficial do RCV beneficiado. Não foram identificados picos expressivos de perda de massa ligados a grandes concentrações de matéria orgânica, a perda identificada a partir dos 100°C representa uma suave reação primária composta por vários pequenos ruídos, que podem ser causadas em virtude da variabilidade de compostos presentes no material.

Figura 30. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de RCV beneficiado.



Fonte: O autor.

A perda de massa (e conseqüente perda ao fogo) constatada foi de 2,44%. Essa pequena perda pode ser classificada como residual e, conforme já mencionado, atribuída à perda de umidade. Além disso, existe a hipótese de relacioná-la ao processo de fabricação dos tijolos cerâmicos que constituíram o resíduo em estudo, apontando que, durante a queima, o tempo de residência destes

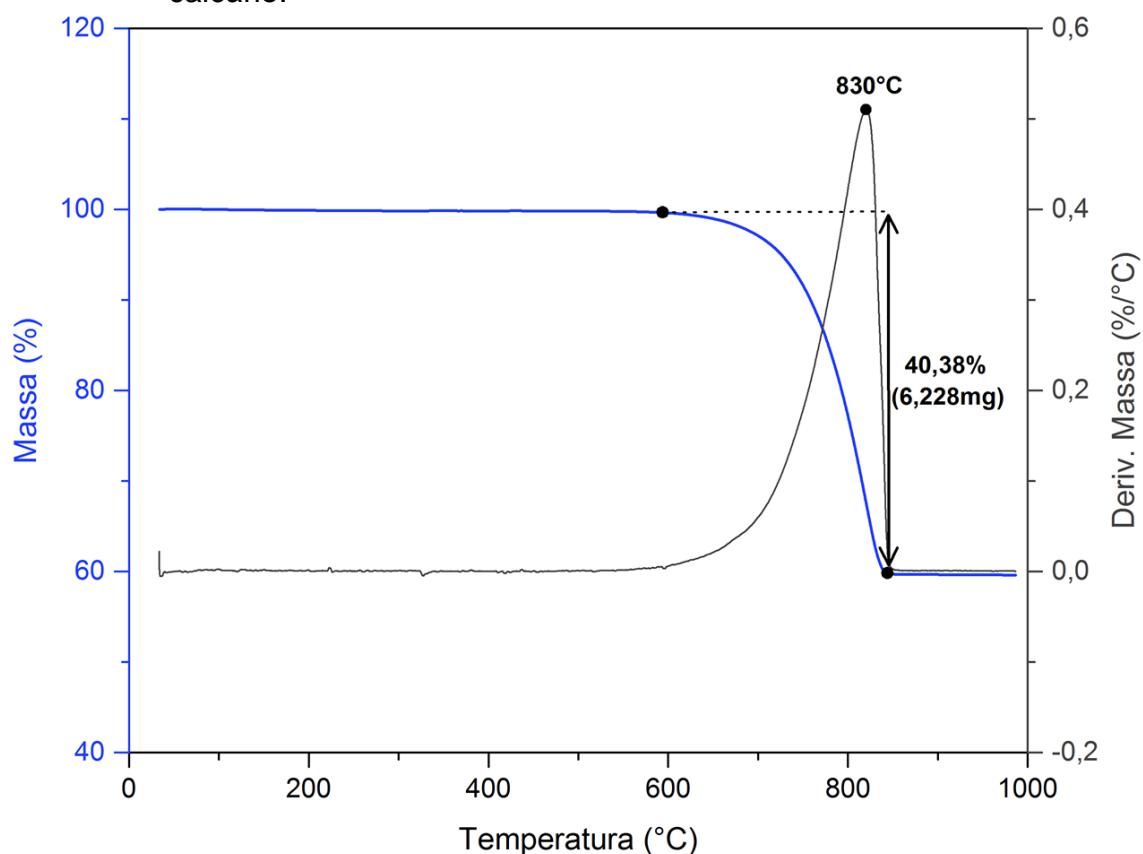
no forno pode ter sido insuficiente ou então não havia uma uniformidade na distribuição de calor, o que pode ter ocasionado uma calcinação insuficiente ou desigual das peças (GONÇALVES; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2006).

Todavia, devido ao fato de já ter passado por um primeiro processo de queima e calcinação grande parte da perda de massa que o material poderia sofrer já aconteceu. Consequentemente, ao se inserir na composição do clínquer um material que não está termicamente suscetível e com baixa perda de massa em comparação à argila natural, se reduz a perda de matéria prima no processo de clínquerização da farinha e também o consumo energético.

5.3.1.2 TG do calcário:

Observa-se a partir da curva termogravimétrica (TG) do calcário e sua derivada (DTG), retratadas na Figura 31, que toda a perda de massa constatada ocorreu em um evento térmico que se encontra entre a faixa de 700 a 900°C, sendo este bem marcado por um pico expressivo da DTG em aproximadamente 830°C.

Figura 31. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da amostra de calcário.



Fonte: O autor.

A perda de massa e conseqüente perda ao fogo verificada na amostra de calcário foi mais acentuada do que a observada na amostra de RCV, resultando em 40,38% e pode ser atribuída à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) que compõe o calcário com conseqüente liberação de dióxido de carbono (CO_2) (CENTURIONE, 1993; SAMPAIO, ALMEIDA, 2008).

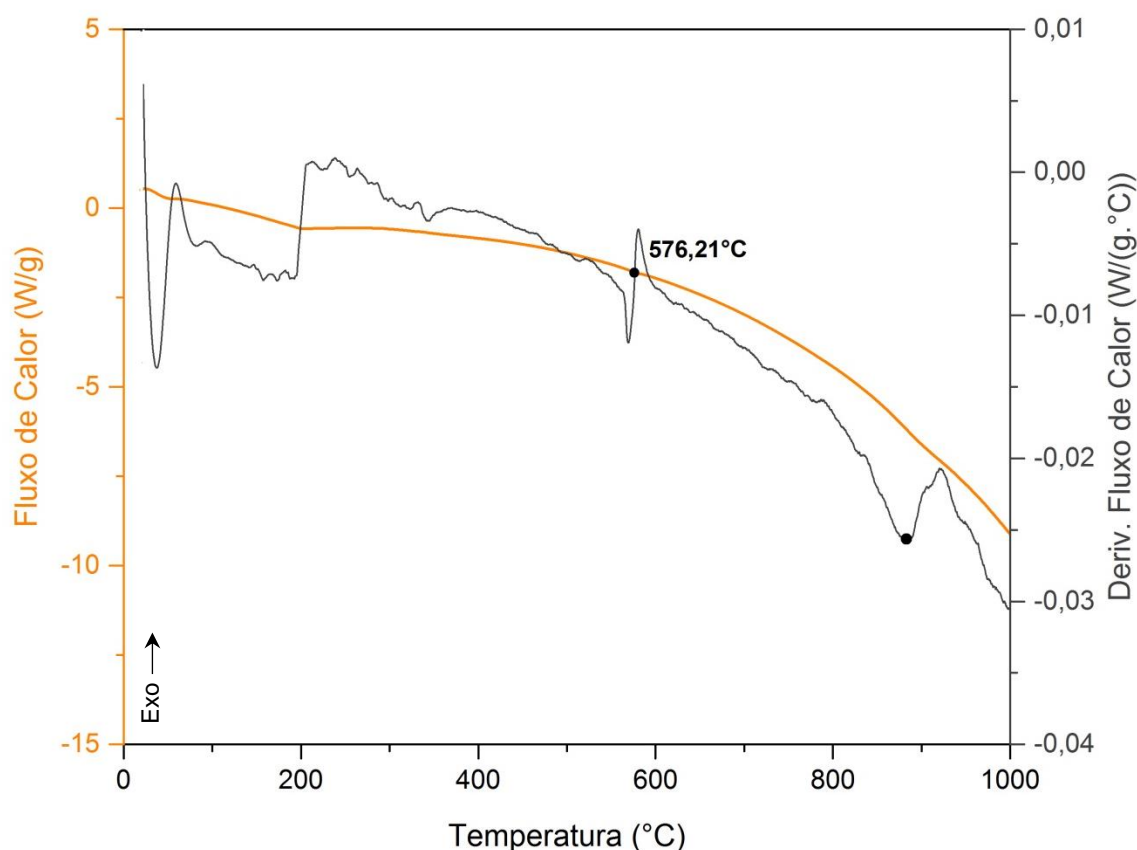
5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial:

As curvas de DSC, bem como suas derivadas em função de massa e temperatura para o RCV beneficiado e o calcário são apresentadas e analisadas a seguir. Estas constatações são importantes para que, posteriormente, sejam compreendidos com mais clareza os fenômenos térmicos atuantes na produção do clínquer, consolidada pela queima da farinha composta por ambos os materiais.

5.3.2.1 DSC do RCV beneficiado:

A Figura 32 traz a curva de DSC, bem como sua derivada, obtida a partir da amostra de RCV beneficiado.

Figura 32. Curvas DSC e derivada do RCV beneficiado.



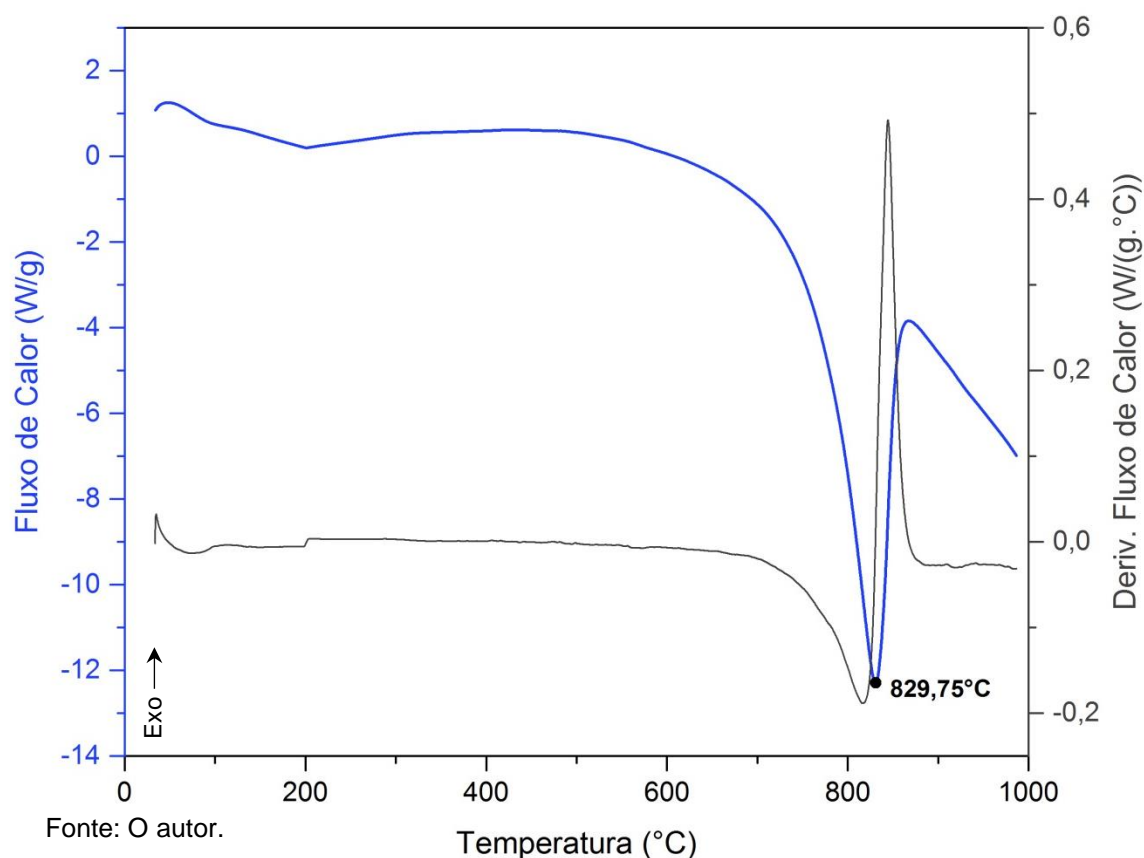
Fonte: O autor.

A partir das curvas obtidas foram identificados três eventos principais, retratados de forma mais expressiva a pela derivada. O primeiro seguimento de eventos sucessores ocorre até 200°C, que pode estar associada à liberação de água livre. Já o pico constatado a 573,68°C possivelmente relaciona-se à transformação do quartzo- α , que compõe a configuração cristalina do material conforme discutido a partir da análise de DRX, em quartzo- β . Já o pico identificado entre 800 e 1000°C pode estar associado à transformação do quartzo- β em cristobalita (CENTURIONE, 1993). Tais correlações entre as alterações energéticas e as mudanças de fases constatadas são embasadas pelo fato de que os picos em questão não aparecem nas curvas de TG e DTG, logo não estão ligados à perda de massa.

5.3.2.2 DSC do calcário:

Na Figura 33 encontram-se as curvas DSC e derivada do calcário.

Figura 33. Curvas DSC e derivada do calcário.



Para a amostra de calcário analisada foi identificado um evento endotérmico com ponto máximo de pico a 829,75°C, condizente com o pico identificado na DTG

em aproximadamente 830°C. Logo, este evento está relacionado à decomposição do carbonato de cálcio que constitui o material em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂), uma vez que para que esta reação ocorra é preciso o ganho de energia calorífica, conforme demonstrado na Equação 21, o que explica a configuração endotérmica do pico.



5.3.3 Análise da composição química para aplicação em clínquer:

Na Tabela 13 se encontram as composições químicas do RCV beneficiado e do calcário, incluindo os percentuais de Perda ao Fogo (PF) constatados nas análises de TG.

Tabela 13. Composição química dos materiais considerando a Perda ao Fogo.

Material	Constituintes (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	MgO	BaO	Outros	PF*
RCV beneficiado	58,79	23,98	8,76	2,28	1,75	0,98	0,72	-	-	0,30	2,44
Calcário	6,47	1,13	0,64	-	0,48	0,44	45,85	4,33	0,18	0,10	40,38

*PF = Perda ao Fogo.

Fonte: O autor.

A composição química constada para o RCV beneficiado e para o calcário apresentam similaridades significativas aos valores característicos que Ambrozewicz (2012) aponta como ideais para matérias primas compõem a farinha de clínquer. Segundo o autor, a argila natural deve conter cerca de 64,40% de SiO₂, 15,75% de Al₂O₃ e 8,92% de Fe₂O₃ e o calcário cerca de 54,29% de CaO, 4,16% de SiO₂ e 0,90% de Fe₂O₃. Partindo do que já foi suposto neste trabalho de que qualquer resíduo enquadrado como não perigoso que possua composição química coerente com a dos constituintes naturais empregados em clínquer Portland pode ser usado como substituição destes (MARÍNGOLO, 2001), confirma-se, com base na composição química do RCV cerâmico rica em óxidos de silício, alumínio e ferro seu potencial enquanto substituinte da argila natural para clínquer Portland.

No que diz respeito à detecção de SO_3 e MgO , Segata et al. (2019) afirmam que estes se tratam dos componentes secundários encontrados com maior frequência em clínqueres. Por apresentar teor de MgO inferior a 5%, o calcário utilizado pode ser classificado como calcítico (NAHASS, SEVERINO, 2003). Todavia, por ter sido detectado em percentual superior a 2%, é possível deduzir que parte do magnésio pode auxiliar a formação de fase líquida e atuar como solução sólida estabilizadora das fases principais, conforme elucidam Costa (2016) e Centurione (1999). Todavia, o excesso constatado pode também ser responsável pela formação de cristais de periclásio, conforme explanam Taylor (1997), Maríngolo (2001) e Mehta e Monteiro (2006). Diante de tal constatação, verificou-se ainda com mais veemência a importância da realização de mecanismos de resfriamento rápido ao fim dos processos de sinterização que seriam realizados para que, desta forma, os cristais de periclásio que possivelmente seriam gerados se constituíssem de maneira dispersa e dimensões reduzidas.

5.3.4 Composição da farinha de clínquer:

A partir da composição química dos dois materiais visados para constituir a farinha de clínquer esta foi formulada a partir dos parâmetros químicos de Taylor (1997) e das adequações matemáticas detalhadas na Subseção 4.4.2. Fixando-se um valor de FSC de 0,98, conforme já citado, a farinha projetada resultou em uma proporção de 11,94% de RCV beneficiado e 88,06% de calcário. A proporção calculada para a composição da farinha de clínquer deste trabalho é condizente com os valores praticados na indústria que podem variar em faixas de 70 a 90% de calcário, 10 a 30% de argila e ainda necessitarem da adição de até 1% de corretivo (F.R. SMIDTH, 1999 apud MARÍNGOLO, 2001). A Cia. de Cimento Itambé (2010), que é uma produtora nacional, relata em material interno a proporção de calcário em faixas de 85 a 95% e, conseqüentemente, a argila entre 5 e 15%.

Com base na proporção calculada, foram verificados também os outros dois parâmetros químicos de Taylor (1997), que foi o Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA). Desta maneira, a Tabela 14 apresenta os parâmetros químicos da farinha de clínquer composta por calcário e RCV beneficiado provindo de blocos de alvenaria:

Tabela 14. Parâmetros químicos da farinha projetada.

Parâmetro Químico	Valor Obtido	Valores de Referência (Taylor, 1997)
FSC (Fator de Saturação de Cal)	0,98	0,92 a 0,98
MS (Módulo de Sílica)	2,33	2,0 a 3,0
MA (Módulo de Alumina)	2,40	1,0 a 4,0

Fonte: O autor.

Conforme observado, todos os parâmetros se enquadraram nos valores de referência propostos. Vale salientar que o FSC foi pré-definido para, justamente, se projetar a farinha e o MS e o MA foram consequentes dessa projeção. Além disso, ressalta-se que não houve a necessidade do emprego de aditivos visando suprir necessidades químicas da istura, o que evidencia ainda mais o potencial do RCV para tal aplicação.

O valor máximo de FSC adotado prevê, consequentemente, a máxima geração possível de Alita (C_3S) e Belita (C_2S) podendo existir uma variação nas proporções em virtude das condições de sinterização, o que influi na resistência mecânica apresentada pelo cimento produzido. Teoricamente, este valor forneceria CaO para praticamente a combinação de todas as reações esperadas.

O valor intermediário que foi consequentemente obtido para o MS imprime à farinha uma formação normalizada de Belita (C_2S) em condições de sinterização adequadas, regulando assim de maneira satisfatória a geração da segunda fase mais importante constituinte do cimento Portland Comum e a principal do cimento Belítico. Desta maneira, espera-se que os clínqueres produzidos possam apresentar ganho significativo de resistência mecânica em longo prazo. Além do mais, com valor de MS intermediário é possível a formação adequada de fase líquida durante o tratamento térmico, o que pode facilitar a obtenção de outras fases em temperaturas inferiores de queima, além de induzir o desenvolvimento dos cristais de aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), que compõem as fases intersticiais.

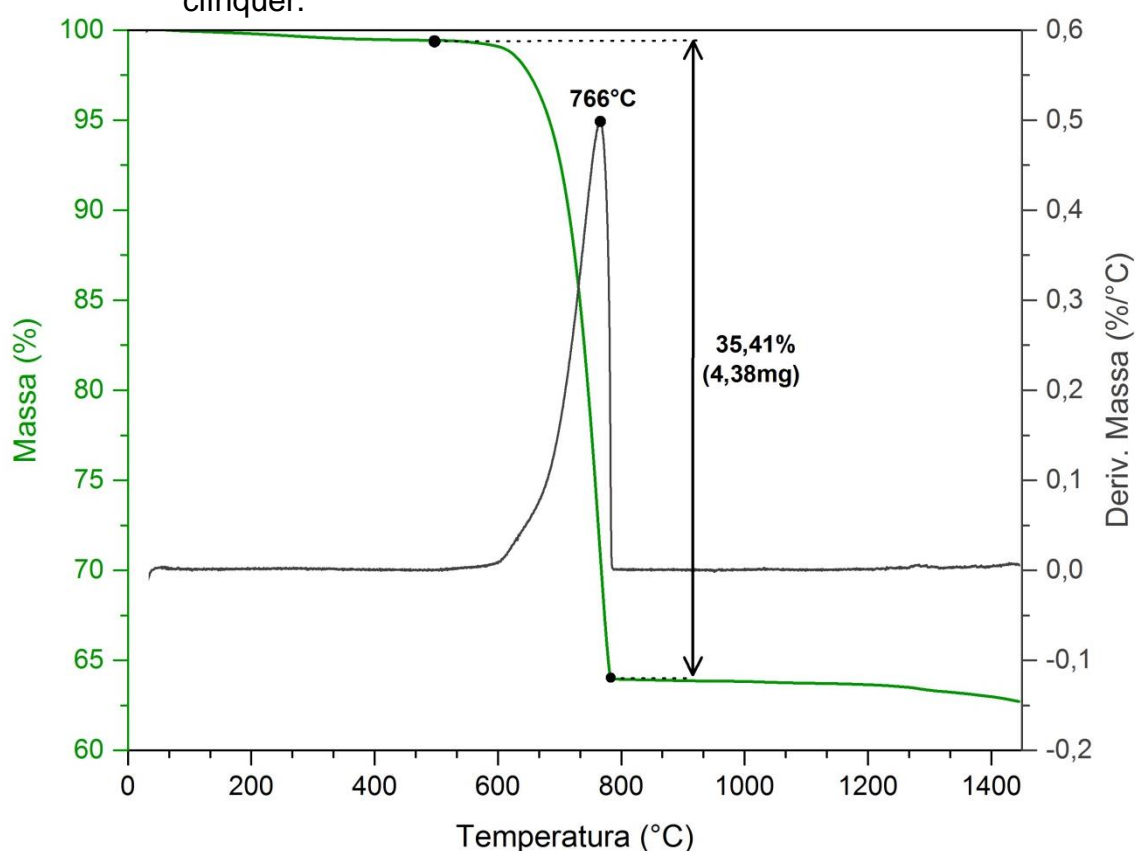
Por fim, o MA obtido se encontra em valor também intermediário entre os de referência. Uma de suas conjecturas é a de controlar a formação de ferroaluminato tetracálcio (C_4AF) que confere resistência química à corrosão para o cimento. Com isso, espera-se uma resistência satisfatória neste contexto, além da obtenção de um clínquer de coloração escura.

5.3.5 Análises térmicas da farinha de clínquer:

As análises térmicas realizadas na farinha de clínquer para posterior projeção das rotinas de sinterização aos quais esta seria submetida foram feitas até a temperatura de $1450^{\circ}C$ porque esta é a temperatura máxima a qual a mistura é submetida na indústria para obtenção de clínquer. Com isso, tornou-se possível a previsão do comportamento calorífico do material levando-se em conta parâmetros coerentes à aplicação objetivada.

As curvas TG e DTG da farinha projetada são representadas na Figura 34.

Figura 34. Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) da farinha de clínquer.

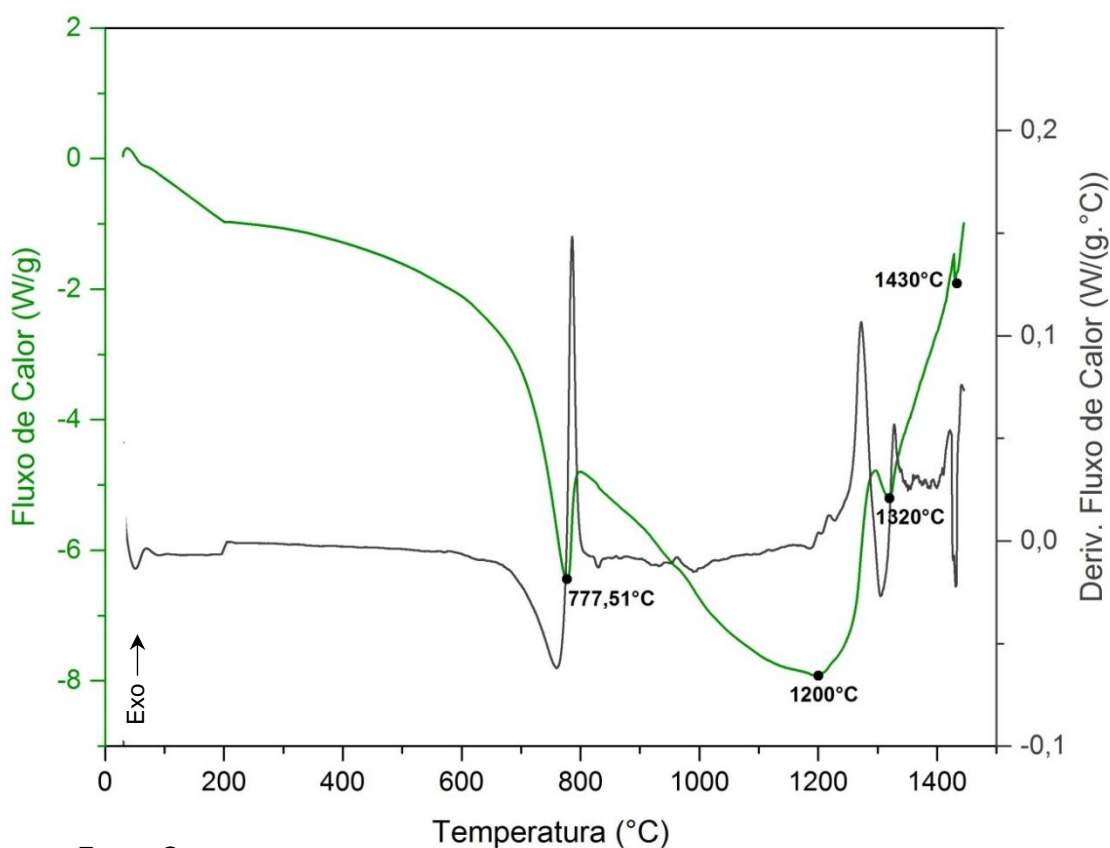


Fonte: O autor.

O principal evento térmico relacionado à perda de massa da farinha produzida se encontra no intervalo entre 600 e 800°C, com temperatura de pico da DTG localizada na mesma região do evento constatado na DTG individual do calcário. Conforme analisado separadamente, esta perda está relacionada à decomposição de carbonato do calcário, haja vista, que na análise termogravimétrica individual do RCV beneficiado não foi identificado valor significativo de perda de massa nesta faixa de temperatura. Um fator importante a ser observado é a diminuição do percentual de perda de massa quando comparado com a perda ao fogo do calcário apenas. Tal diminuição, de aproximadamente 5%, resultando em uma perda de massa de 35,41% na farinha foi ocasionada em virtude do acréscimo do RCV beneficiado, diminuindo o percentual de carbonato e aumentando o percentual de sílica. Além disso, o percentual constatado na farinha estudada demonstra uma perda de massa menor do que a dos clínqueres industriais relatados na literatura por Ambrozewicz (2012) e Ali, Saidur e Hossain (2011), cujos percentuais podem variar de 50% a 80%, indicando melhor aproveitamento das matérias primas.

Já a Figura 35 exibe as curvas de DSC e sua respectiva derivada.

Figura 35. DSC e derivada da farinha de clínquer.



Fonte: O autor.

A partir da análise de DSC foi possível constatar eventos térmicos caracterizados por picos endo e exotérmicos a serem discutidos nos parágrafos seguintes.

O primeiro evento, a 777,51°C está relacionado à decomposição de carbonatos já citada na análise de TG, porém, observa-se que houve um deslocamento do pico a uma temperatura inferior da constatada quando o calcário foi analisado individualmente, este deslocamento pode ser atribuído à razão de aquecimento nas quais os testes foram conduzidos, sendo o primeiro feito a uma taxa de 20°C/min e o segundo a 10°C/min. Em razões maiores há uma tendência de deslocamento do pico e uma diminuição na exatidão da medida de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009), com isso, nos testes feitos com a farinha estima-se melhor exatidão. O pico verificado em 777,51°C é o único que apresenta conformação com o evento verificado na análise de TG da amostra, sendo assim, este se relaciona a perda de massa sofrida pela mesma. Deste modo, se pode deduzir que os outros eventos observados estão ligados a alterações na estrutura cristalina do material.

Constata-se anexo ao ponto acima detalhado, um pico exotérmico formado, que pode representar uma mudança de fase cristalina. Neste intervalo de temperatura ocorrem no clínquer as primeiras formações de aluminatos e ferroaluminatos, além do início da formação da belita (CENTURIONE, 1993), o que pode justificar o aparecimento do mencionado evento.

A aproximadamente 1200°C se constata o início de um novo pico exotérmico, que pode estar associado à cristalização das primeiras alitas. Já 1320°C o pico verificado é endotérmico, no qual tal evento pode ser atribuído à fusão de aluminatos e ferroaluminatos que, nos fornos rotativos, contribuem para a nodularização do clínquer, conforme descreve Centurione (1993).

No intervalo entre 1320°C e 1430°C a derivada apresenta uma série de ruídos, que podem ser associados a diversas alterações de caráter mineralógico que ocorrem a essas temperaturas, como o desenvolvimento dos cristais de alita.

Finalmente, a 1430°C é verificado o último pico, sendo este endotérmico e de configuração aguda, ao qual se atribuiu a fusão do material, uma vez que, ao ser retirada do equipamento no fim da medida a amostra se encontrava fundida no porta amostras. A associação da fusão constatada ao pico mencionado se dá em virtude do fato de que este se localiza próximo à temperatura máxima de produção de

clínqueres na indústria, além disso, o pico endotérmico anterior a este é o verificado em 1320°C, temperatura em que ainda ocorre o desenvolvimento dos cristais formados.

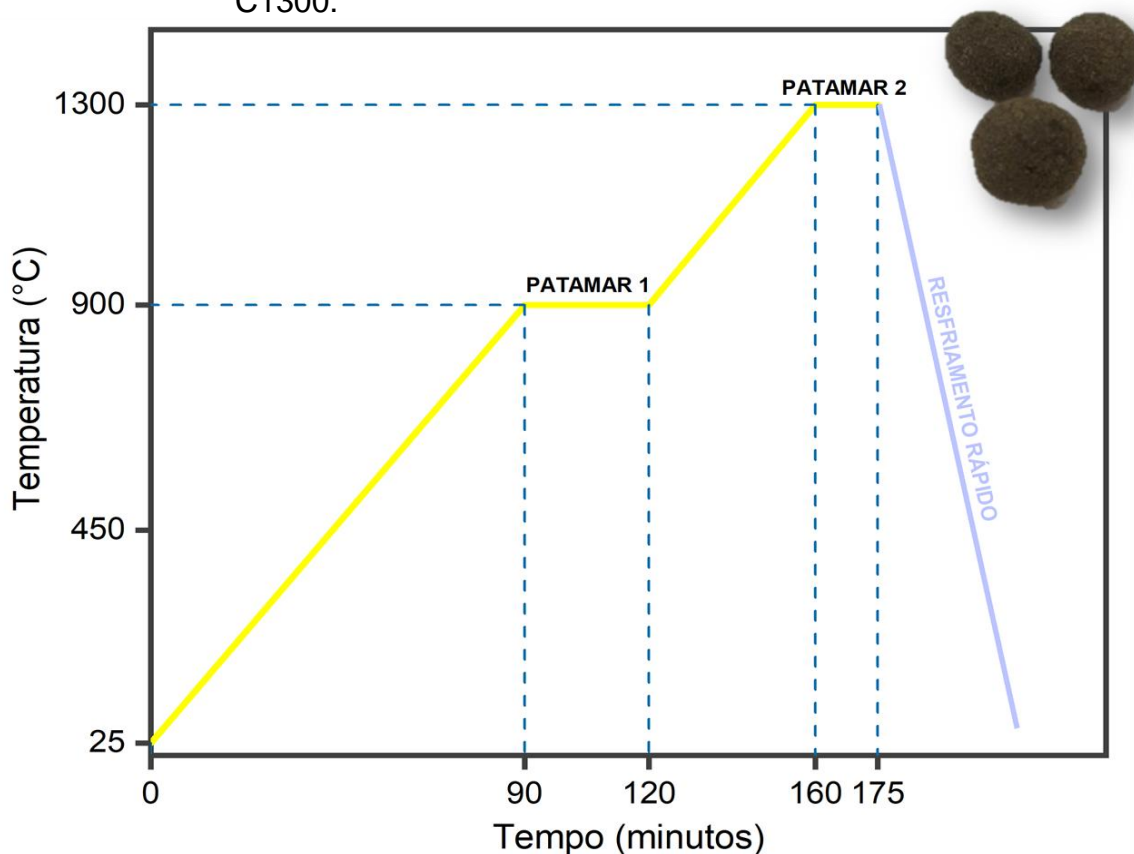
5.3.6 Tratamentos térmicos:

Os tratamentos térmicos foram realizados em conformidade com o que se descreve nos parágrafos seguintes. As temperaturas de sinterização foram fixadas em 1300°C, 1380°C e 1420°C, sendo as amostras obtidas respectivamente denominadas como C1300, C1380 e C1420.

A escolha das diferentes temperaturas se deu de modo a possibilitar a verificação de como essa influenciaria na formação e desenvolvimento das fases, tomando-se o cuidado de projetar sinterizações abaixo da temperatura de fusão identificada a partir da curva de DSC da farinha.

A Figura 36 traz a representação do tratamento térmico ao qual a amostra C1300 foi submetida e o produto da sinterização realizada.

Figura 36. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1300.



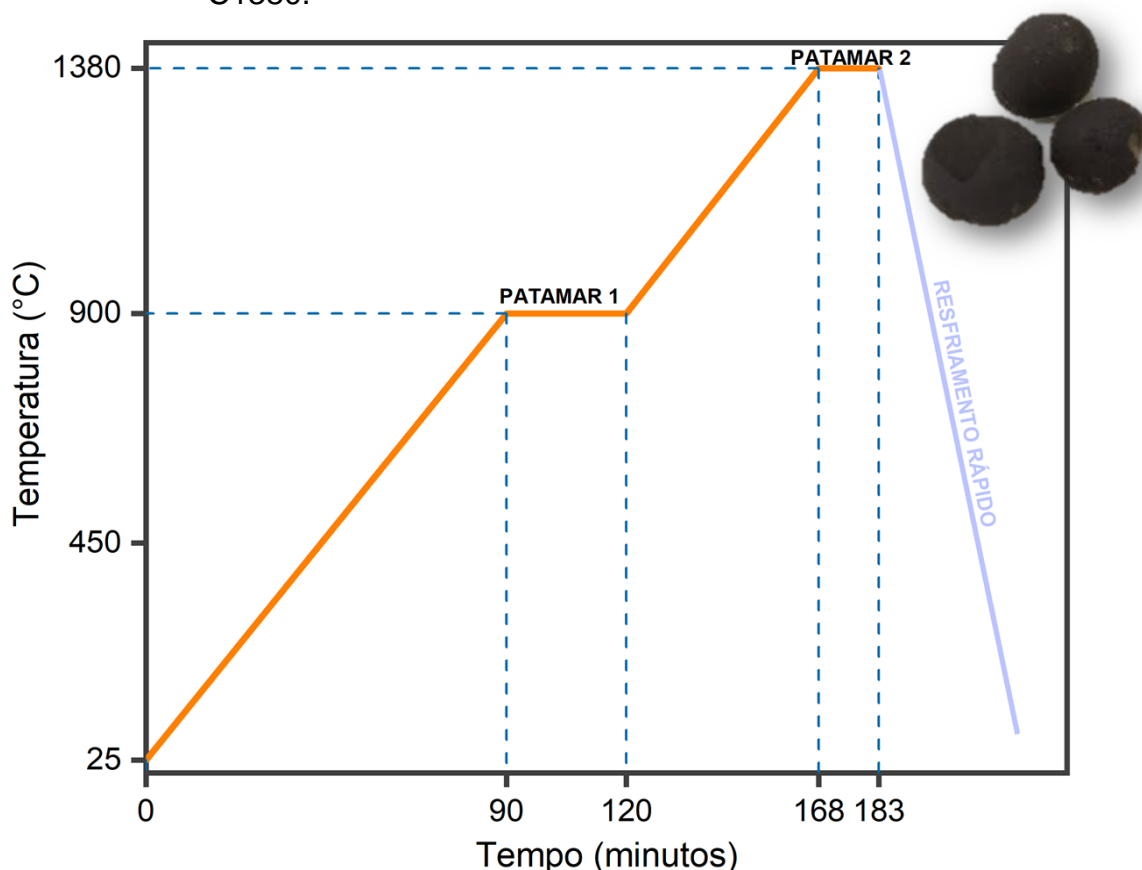
Fonte: O autor.

A temperatura de 1300°C foi escolhida por já proporcionar a cristalização das primeiras alitas, conforme verificado por DSC, das fases intersticiais e ser suficiente para o desenvolvimento dos cristais de belita, sendo inclusive temperatura térmica próxima à adotada para a obtenção de cimentos belíticos, que é de cerca 1350°C (CNETURIONE, 1993; KACIMI, 2009).

A coloração observada na amostra C1300 foi condizente com o esperado para clínqueres, em virtude da presença de ferroaluminatos.

O segundo tratamento, representado na Figura 37 foi projetado à temperatura máxima de 1380°C em virtude do fato de que, de acordo com Centurione (1993) a partir de 1350°C se inicia o desenvolvimento dos cristais de alita. Com isso, nesta etapa houve o enfoque em analisar se a proporção de potenciais cristais de alita aumentaria de acordo com a temperatura, mesmo esta ainda sendo próxima à adotada para a geração de clínqueres ricos em belita.

Figura 37. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1380.

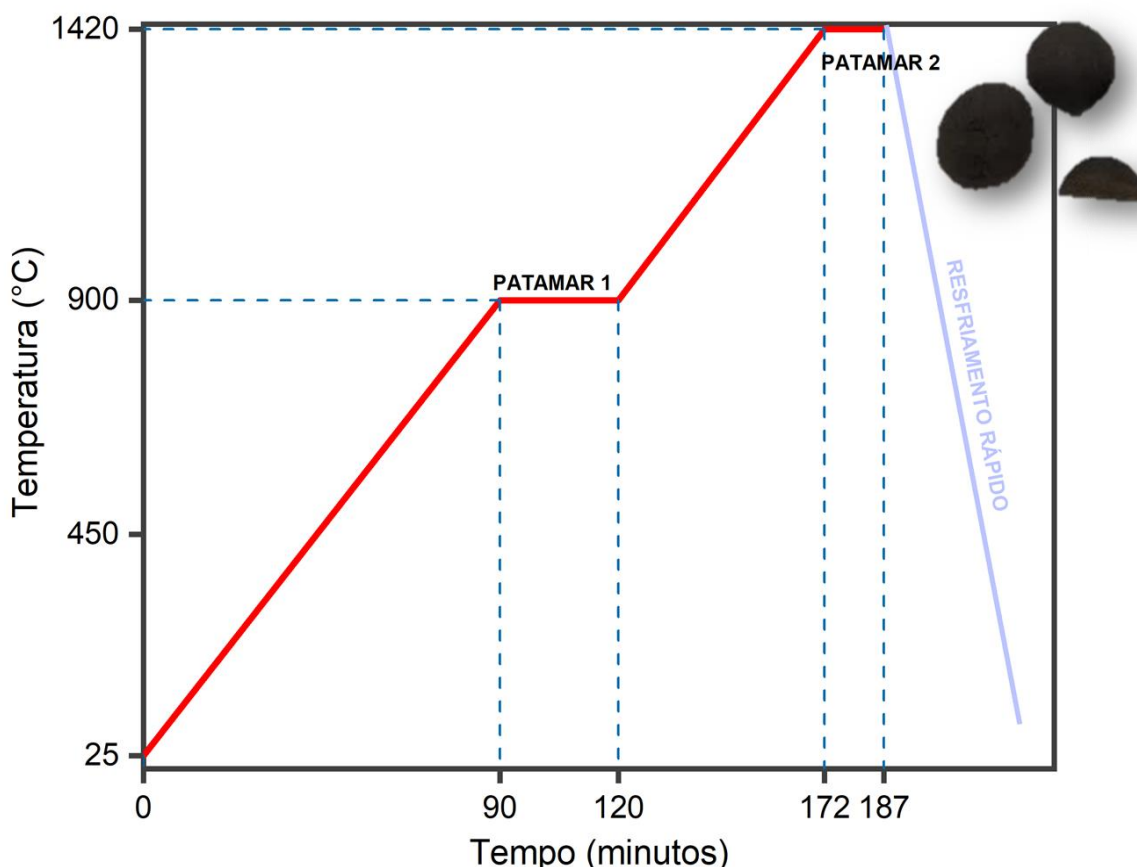


Fonte: O autor.

Na amostra C1380 foi identificada uma coloração mais escura e nódulos aparentemente menos porosos do que os da amostra C1300. Isso pode ocorrer em virtude de um potencial aumento da proporção das fases intersticiais, ricas em ferroaluminatos, que são componentes responsáveis pela coloração acinzentada em clínqueres e também pela conformação dos nódulos a partir da formação de fase líquida. Sendo a temperatura de 1380°C superior ao pico atribuído a formação dos ferroaluminatos na análise de DSC (que foi de 1320°C), espera-se um aumento na proporção de tais fases.

O terceiro e último processo de sinterização ao qual os nódulos produzidos com a farinha foram submetidos se deu a 1420°C, conforme representado pela Figura 38.

Figura 38. Tratamento térmico e produto da sinterização da amostra C1420.



Fonte: O autor.

Esta rotina térmica foi projetada com o intuito de se chegar o mais próximo possível da temperatura praticada na indústria (1450°C), porém respeitando a

temperatura de fusão da farinha atribuída a 1430°C. Em temperatura mais elevada e distante da atribuída a geração de clínqueres belíticos, almejou-se a obtenção compatível a clínqueres de cimento Portland comum, ou seja, apresentando alita como fase majoritária.

Na amostra C1420 observe-se, também, uma coloração mais escura do que a verificada na amostra C1300, podendo também ser atribuída a um possível aumento de proporção da fase ferroaluminato tetracálcico.

Como parte integrante de todos os tratamentos térmicos foi previsto o resfriamento rápido por ventilação forçada e contato com superfície de baixa temperatura, porque segundo Faure et al. (2019), o resfriamento rápido garante que os potenciais cristais de alita (C_3S) formados não se decomponham em cristais de belita (C_2S) cal livre. Além disso, Battagin (2011) afirma que em condições de resfriamento rápido, os potenciais cristais de periclásio que podem se formar não conseguem se desenvolver e resultam em estruturas diminutas e dispersas, não gerando danos posteriores ao cimento.

5.3.7 Análises dos clínqueres obtidos:

5.3.7.1 Perda de massa:

Conforme explanado nos detalhamentos metodológicos, as porções dos nódulos de farinha de clínquer submetidos à sinterização tiveram suas massas verificadas antes do tratamento térmico e após, já na condição de amostras sinterizadas, de modo a verificar a perda de massa que sofreram no forno e, assim, sua coerência com os valores definidos através das curvas de TG e DTG da farinha. As perdas de massa das três amostras produzidas são dispostas na Tabela 15.

Tabela 15. Perda de massa das amostras após tratamentos térmicos.

Amostra	Massa inicial	Massa final	Perda de massa	Média
C1300	91,29g	58,27g	36,14%	36,13%
C1380	95,68g	59,63g	37,68%	
C1420	91,34g	59,76g	34,57%	

Fonte: O autor.

Observa-se que em todos os processos de sinterização as perdas de massa constatadas foram muito próximas entre si e também com o valor obtido através da curva termogravimétrica da farinha, que foi de 35,41%. A partir disso confirma-se que a farinha de clínquer produzida neste estudo de fato apresenta perda de massa menor do que as praticadas pelas produções industriais, o que pode significar um menor consumo de matérias primas para a produção.

De acordo com Abrozewicz (2012) e Ali, Saidur e Hossain (2011), para a produção de 1 tonelada de clínquer é necessário de 1,5 a 1,8 tonelada de mistura crua. A partir da média dos valores de perda de massa identificados neste trabalho, pode-se concluir que para a produção de 1 tonelada de clínquer constituído por calcário e RCV beneficiado seria necessário, em média, apenas 1,36 tonelada de farinha crua, o que representa uma diminuição de, aproximadamente, 9,5% a 24,5% no consumo de matérias primas. Tal redução está associada ao fato de que, na indústria as argilas responsáveis por fornecer óxidos de silício, alumínio e ferro à mistura são inseridas ao processo *in natura* apresentando, com isso, maior perda de massa em virtude de sua desidroxilação. Já na aplicação de resíduos cerâmicos em substituição à argila, o fornecimento dos óxidos necessários também ocorre, porém, em virtude do fato de o material já ter sofrido um processo de sinterização, a perda de massa deste é reduzida, classificada como residual, conforme já discutido a partir das curvas de TG/DTC do RCV beneficiado. A partir dessa diferença nas condições das matérias primas se consolida a vantagem do uso de RCV beneficiado para a produção de clínqueres no que diz respeito à diminuição do consumo de materiais.

Os valores muito próximos identificados para as amostras, mesmo que essas tenham sido produzidas a diferentes temperaturas confirmam que grande parte da perda está relacionada à decomposição do carbonato e liberação de CO₂, uma vez que tal evento ocorre em temperaturas entre 700°C e 900°C, sendo na farinha identificado a 777,51°C através da curva de DSC, temperatura essa pela qual todas as amostras foram submetidas.

Por fim, também é possível se concluir que análises de perda ao fogo realizadas através de curvas termogravimétricas apresentam resultados seguros e satisfatórios, capazes de reproduzir de maneira muito próxima o que se constata nos tratamentos que, a partir de análises térmicas, são projetados.

5.3.7.2 Composição química dos produtos das sinterizações:

Na Tabela 16 se encontram as composições químicas em óxidos das amostras produzidas a partir dos diferentes processos de sinterização, sendo estas obtidas a partir de análises de FRX. Além disso, na mesma tabela se encontram intervalos de composição obtidos por Gobbo (2003), que realizou análises de 40 amostras de clínqueres provindas de 05 diferentes plantas industriais brasileiras. Apesar de se tratarem de materiais diferentes, tanto no que diz respeito às matérias primas quanto no que se refere aos métodos de produção (sendo os das amostras industriais procedimentos ideais), tal comparação visa à verificação de possível similaridade entre as composições químicas do material sinterizado e do produto que estes visam reproduzir.

Tabela 16. Composição química dos produtos das sinterizações e de amostras industriais brasileiras estudadas por Gobbo (2003).

Amostra	Constituintes (%)									
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Outros
C1300	60,22	22,29	7,22	5,58	2,36	0,90	0,7	0,55	-	0,18
C1380	59,16	21,70	7,68	6,54	2,79	0,85	0,56	0,53	-	0,19
C1420	60,06	21,43	7,25	6,28	2,80	0,86	0,58	0,55	-	0,19
Amostras industriais*	63,30 a 70,60	19,80 a 24,40	0,30 a 3,60	4,40 a 5,60	0,10 a 3,90	0,10 a 2,80	0,00 a 1,10	-	0,10 a 1,40	-

Fonte: O autor

*Gobbo (2003)

A partir dos resultados expostos, nota-se uma semelhança muito grande entre as composições químicas das três amostras. Tal similaridade já era esperada, uma vez que essas foram constituídas a partir da mesma farinha. Além disso, confirma-se a hipótese levantada na Subseção anterior de que a maior quantidade de perda de massa estaria associada à descarbonatação do calcário, uma vez que independente da temperatura não se observa alterações químicas significativas de uma amostra pra outra.

Ademais, a constatação de composições químicas semelhantes em amostras produzidas em diferentes rotinas térmicas se dá em virtude do fato de que a temperatura está ligada aos fenômenos mineralógicos que este material pode sofrer, resultando em diferentes organizações dos componentes químicos identificados. Tais eventos foram detalhadamente expostos no Quadro 3 e na Figura 10 dispostas na Subseção 3.4.2 deste trabalho, onde se discutiu a respeito da

relação da temperatura com a formação das fases. Logo, a classificação de possíveis clínqueres deve contar com detalhados estudos em suas estruturas cristalográficas, pois neste caso a análise a partir de cálculos estequiométricos feitos em razão da composição química não seria capaz de demonstrar as diferenças esperadas.

Ao se comparar os dados obtidos com os limites mínimos e máximos que foram tabelados a partir do trabalho realizado por Gobbo (2003) observa-se que as concentrações de óxido de cálcio das amostras produzidas foram levemente inferiores do que as de amostras industriais brasileiras. A concentração mais baixa deste tipo de óxido pode ser vantajosa do ponto de vista ambiental, uma vez que, diretamente associada à formação do CaO está à emissão de CO₂, logo, se a concentração de óxido de cálcio é menor, se deduz que a emissão de dióxido de carbono também seja. Além disso, se as condições de queima tiverem sido adequadas, espera-se que a formação das fases principais tenha atendido ao esperado e não haja desenvolvimento expressivo de cristais de cal livre, uma vez que a quantidade de óxido de cálcio disponível tende a não favorecer a saturação de cal na mineralogia das amostras.

As concentrações de óxidos de sílica e ferro se encontram de maneira condizente com amostras industriais. Já a concentração de óxido de alumínio é superior ao constatado em clínqueres produzidos nas fábricas de cimento brasileiras nas amostras C1380 e C1420. Tais constatações podem estar ligadas ao fato de que o RCV beneficiado que neste trabalho foi utilizado em total substituição à argila natural apresentava composição de SiO₂ (58,79%) e Fe₂O₃ (8,76%) muito próximas aos ideais propostos por Ambrozewicz (2012), que seriam de 64,40% e 8,92%, respectivamente. Porém, a concentração de óxido de alumínio em 23,98% verificada no material em estudo era superior ao ideal relatado pelo citado autor, que seria de 15,75%. Apesar da mencionada elevação do teor de Al₂O₃, espera-se a formação adequada de todas as fases, uma vez que os Módulos de Sílica e Alumina projetados para a farinha estavam de acordo com os limites propostos por Taylor (1997).

Os percentuais de MgO verificados para todas as amostras são superiores aos preceitos da NBR 16697 (ABNT, 2018) que impõe a quantidade máxima de 6,5% deste em cimentos como fator de padrão de qualidade e também superiores aos limites máximos de amostras industriais. Desta maneira, é possível deduzir que

os clínqueres produzidos possam tender à formação de cristais de periclásio. Esta alta concentração associa-se à composição química do calcário utilizado como material de apoio nesta pesquisa para a consolidação do objetivo traçado, que foi de verificar a viabilidade de resíduos de cerâmica vermelha como matéria prima para clínqueres. Desta maneira, se as fases principais, que dependiam quimicamente do RCV beneficiado tiverem se formado de acordo, a presença em excesso de óxido de magnésio ou cristais de periclásio torna-se insignificante à aplicação almejada, uma vez que o objetivo é a verificação da viabilidade do resíduo em estudo e este não contribuiu com a concentração em discussão.

A presença de óxido de potássio constatada foi condizente com os intervalos de amostras industriais e pode, de acordo com Centurione (1999), auxiliar no processo de hidratação dos cristais de aluminato tricálcico. Ao associar esta verificação com a alta concentração de óxido de alumínio espera-se que os clínqueres produzidos apresentem formações adequadas das fases aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico e, com isso, boa reação hidráulica.

A concentração de óxido de enxofre foi condizente aos limites verificados em clínqueres industriais. Já a identificação de óxido de titânio nos clínqueres produzidos e sua inexistência nas amostras de referência estudadas por Gobbo (2003) se dá em virtude da composição inicial do RCV beneficiado, que se trata de uma argila em que, apesar de já calcinada, é comum a presença de TiO_2 .

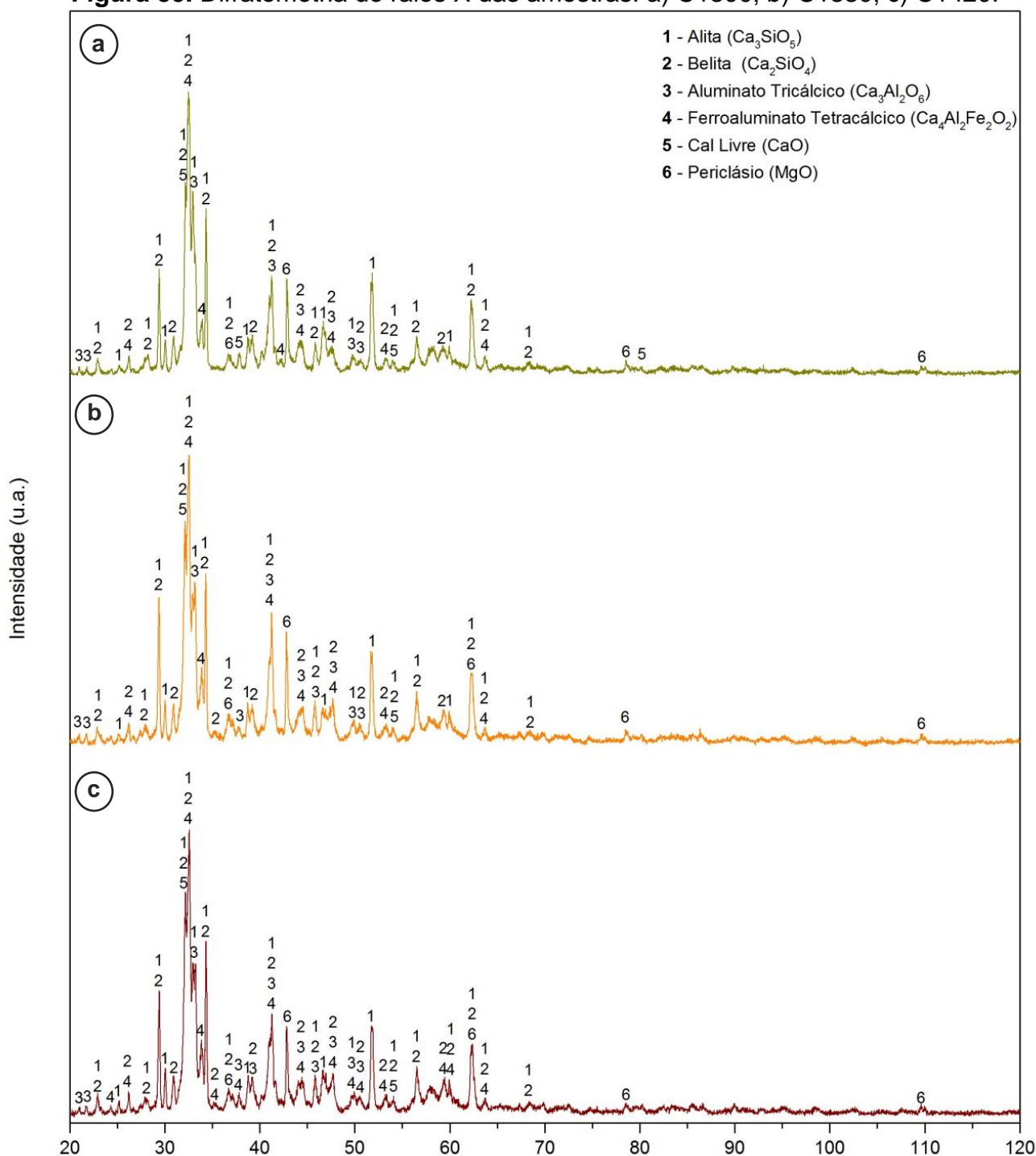
O fato de nas amostras não terem sido encontrados percentuais significativos de óxido de sódio (Na_2O) se associa a ausência destes no RCV beneficiado, o que é vantajoso, uma vez que tal componente quando presente em quantidades elevadas no cimento podem gerar reações resultantes da relação álcali-agregado e assim ser danoso aos compósitos, conforme explanam Neville e Brooks (2013).

Por fim, em análise fora ao âmbito produtivo nacional, Duda (1985) aponta como intervalos ideais da composição química de clínqueres: 58% a 67% de CaO , 16% a 26% de SiO_2 , 4% a 8% de Al_2O_3 , 2% a 5% de Fe_2O_3 , 1% a 5% de MgO , 0% a 3% de Mn_2O_3 , 0% a 1% de $K_2O + Na_2O$, 0% a 1,5% de P_2O_5 , 0,1% a 2,5% de SO_3 e de 0% a 0,5% de TiO_2 . Diante dos valores apontados pelo referido autor, os clínqueres produzidos neste estudo se encontram de acordo com os principais intervalos ideais em óxidos, com exceção do MgO conforme já explanado.

5.3.7.1 Identificação de fases mineralógicas:

A Figura 39 traz os difratogramas de raios X obtidos das amostras, de modo caracterizar qualitativamente os produtos de sinterização. Conforme representado, foram identificados picos característicos das fases: Alita (JCPDS 42-551), Belita (JCPDS 83-461), Aluminato Tricálcico (JCPDS 6-495), Ferroaluminato Tetracálcico (JCPDS 42-1469), Cal Livre (JCPDS 82-1691) e Periclásio (JCPDS 4-829).

Figura 39. Difractometria de raios X das amostras: a) C1300; b) C1380; c) C1420.



Fonte: O autor.

Com as mencionadas identificações verificou-se nos difratogramas expostos a presença de todas as principais fases constituintes de clínqueres, confirmando-se as hipóteses levantadas a partir da discussão entorno das composições químicas das amostras.

A partir de tais resultados se concluiu que houve obtenção de clínqueres sinterizados em diferentes temperaturas a partir de resíduos de cerâmica vermelha de tijolos provindos do setor da construção civil em caráter de substituição total à argila natural. Além disso, os difratogramas mostram que, assim como na composição química, os perfis mineralógicos constatados foram muito semelhantes entre as amostras.

Outro fenômeno identificado a partir dos difratogramas foi a sobreposição dos picos característicos das fases mineralógicas. De acordo com García-Maté et al. (2019) este fenômeno é característico em análises de DRX de clínqueres, em virtude do fato de que esses materiais apresentam muitas fases (geralmente mais de cinco, como observado neste estudo) o que induz a ocorrência da sobreposição. Além disso, Gobbo (2003) atribui a sobreposição de picos também à similaridade entre a composição química das fases geralmente encontradas.

Todavia, a identificação das fases principais (alita, belita, aluminato tricalcico e ferroaluminato tetracálcico) confirmam que houve interação entre o material em estudo e o calcário e que, a partir dos processos de sinterização projetados foi possível a obtenção dos cristais almeçados. A identificação de picos de todas as fases para todos os tratamentos embasa ainda a compreensão de que as temperaturas escolhidas para as produções das amostras foram suficientes para o desenvolvimento das estruturas cristalinas, porém, o que se espera é que, em caráter quantitativo as proporções entre essas fases sejam alteradas em virtude dos diferentes tratamentos térmicos.

A identificação de picos de cal livre e periclásio, que são fases secundárias e indesejáveis em grandes proporções ou dimensões de cristais, é condizente com o que foi constatado a partir da análise química das amostras, correspondendo aos percentuais identificados de CaO e MgO. Apesar disso, conclusões mais concisas podem ser tiradas também em análises de cunho quantitativo, uma vez que estes materiais podem estar induzidos sob a forma de soluções sólidas em outras fases, conforme explanam Costa (2016) e Centurione (1999).

Com isso, a análise em questão de fato se consolida apenas em caráter qualitativo, ou seja, foi definida a obtenção de clínqueres. Todavia, diante de tais resultados não foi possível a consolidação de informações a respeito da influência das diferentes temperaturas para a produção das amostras e tampouco a respeito de quais clínqueres foram produzidos, se ricos em belita, denominados clínqueres belíticos, ou ricos em alita, que configuram os clínqueres Portland comuns. Desta maneira, para melhor interpretação dos resultados constatados, foram realizadas análises quantitativas das amostras, conforme exposto na subseção seguinte.

5.3.7.2 Análises quantitativas das amostras de clínqueres através do refinamento de Rietveld:

Visando a melhor compreensão dos materiais obtidos, da relação entre a temperatura de sinterização e a formação das fases e também do padrão de qualidade dos processos de queima e resfriamento das amostras, foi realizado o refinamento da estrutura cristalina através do método de Rietveld. As referências utilizadas para a obtenção do difratograma calculado para que fosse possível a realização do refinamento dos difratogramas observados são as dispostas no Quadro 4:

Quadro 4. Referências utilizadas para o refinamento estrutural através do método de Rietveld.

Fase	Publicação
Alita (C ₃ S)	Mumme (1995)
Belita (C ₂ S)	Mumme, Cranswick, e Chakoumakos (1996)
Aluminato tricálcico (C ₃ A)	Steele e Davey (1929)
Ferroaluminato tetracálcico (C ₄ AF)	Bertaut, Blum e Sagnieres (1959)
Cal Livre (CaO)	Fiquet, Richet e Montagnac (1999)
Periclásio (MgO)	Sasaki, Fujino e Takéuchi (1979)

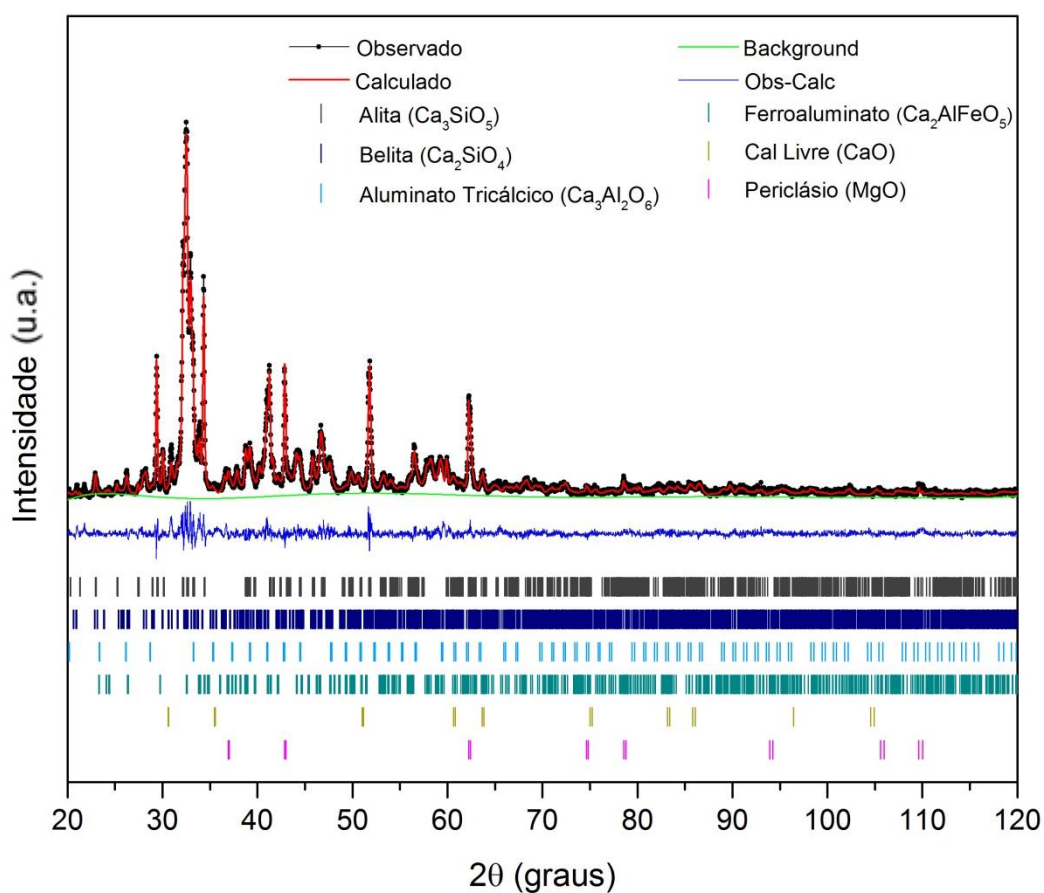
A Tabela 17 traz os percentuais de fases e os parâmetros estatísticos resultantes do refinamento realizado na amostra C1300. Além disso, a Figura 40 representa de maneira gráfica o ajuste obtido.

Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1300 pelo método de Rietveld.

FASE	FRAÇÃO
Alita (C ₃ S)	22,66%
Belita (C ₂ S)	55,71%
Aluminato Tricálcico (C ₃ A)	7,64%
Ferroaluminato Tetracálcico (C ₄ AF)	5,38%
Cal Livre	0,62%
Periclásio	7,99%
PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	
X ²	1,98
wRp	0,1128
R(F ²)	0,0728

Fonte: O autor.

Figura 40. Difratometria de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1300.



Fonte: O autor.

A partir dos valores expostos, observa-se que o clínquer produzido a temperatura de 1300°C neste trabalho apresenta uma inversão nas proporções ideais das fases alita e belita que, de acordo com Taylor (1997), em composições mineralógicas de clínquer Portland comum a alita deve compor de 50% a 70% dos cristais desenvolvidos e a belita de 15% a 30%. Porém, a partir de tais valores constata-se que a 1300°C foi obtido clínquer belítico em que, de acordo com Gartner e Sui (2018), a diferença está justamente na razão entre alita e belita, conforme observado. Além do mais, Zea-Garcia et al. (2019) denomina como clínqueres belíticos aqueles que apresentam a belita como fase principal em proporção maior do que 50%. A obtenção de clínquer belítico a partir desse regime de sinterização já era esperada, uma vez que, de acordo com Kacimi (2009) estes se dão em temperaturas próximas a 1350°C. Neste caso, com energia um pouco menor foi possível desenvolver este tipo de material.

No que diz respeito à formação das fases intersticiais, essas ocorreram dentro das proporções ideais que, de acordo com Taylor (1997), seria de 5% a 10% para o aluminato tricálcico e de 5% a 15% para o ferroaluminato tetracálcico. A formação coerente das fases citadas indica que, o percentual de óxido de alumínio detectado na amostra a partir da fluorescência de raios X foi favorável para formar as fases que compõe, sendo os cristais desenvolvidos em proporções adequadas.

A baixa detecção de cal livre, em quantidade inferior a 2%, também indica a presença de tal componente em proporção ideal, conforme explanam Faure et al. (2019). Além disso, a partir de tal valor se pode confirmar que as condições de queima e resfriamento rápido foram adequadas, uma vez que o percentual de cristais de CaO detectados de maneira não combinada às fases principais foi baixo, indicando que houve tempo e temperatura suficientes para as organizações cristalográficas e também um resfriamento rápido o bastante para que tais organizações não se decompusessem.

A concentração de cristais periclásio em quantidade significativa é condizente aos percentuais de óxido de magnésio identificados a partir da fluorescência de raios X. Porém, ao se confirmar a partir do baixo percentual de cal livre que o resfriamento foi adequado existe a hipótese de que, apesar de presentes em proporção relevante, os cristais de periclásio tenham se formaram de maneira não aglomerada e em pequenas dimensões, não sendo assim capazes de gerar

expansibilidade e consequentes danos ao cimento, mesmo que em concentrações superiores a 5%, conforme explana Battagin (2011).

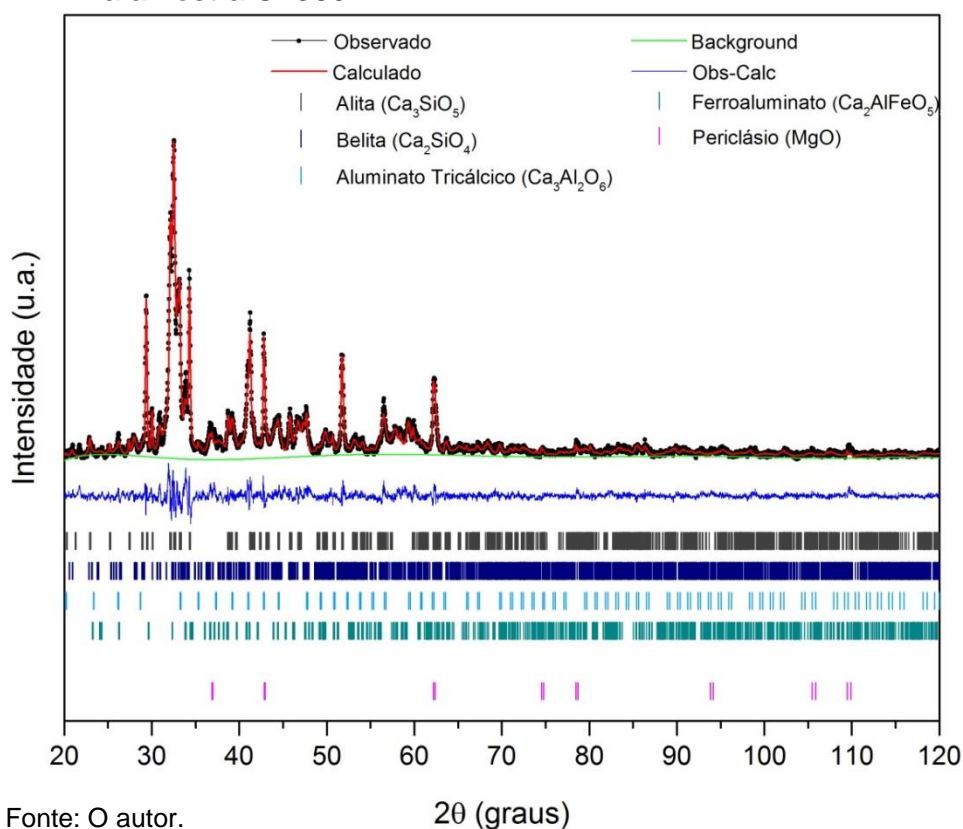
Na Tabela 18 e na Figura 41 verificam-se os percentuais de fases, os parâmetros estatísticos e os ajustes gráficos realizados na amostra C1380.

Tabela 18. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1380 pelo método de Rietveld.

FASE	FRAÇÃO
Alita (C_3S)	25,00%
Belita (C_2S)	52,04%
Aluminato Tricálcico (C_3A)	4,26%
Ferroaluminato Tetracálcico (C_4AF)	12,30%
Cal Livre	-
Periclásio	6,40%
PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	
χ^2	2,77
wRp	0,132
R(F ²)	0,0955

Fonte: O autor.

Figura 41. Difratomia de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1380.



Fonte: O autor.

Nota-se que a amostra obtida a partir da sinterização a 1380°C também podem ser classificadas como clínquer belítico, em virtude da constatação da belita sob a condição de fase principal. Todavia, observa-se que na amostra C1380 houve um aumento na proporção de alita e conseqüente diminuição da proporção de belita quando comparado aos resultados da amostra C1300. Esta diferença proporcional entre as duas fases confirma o que era esperado ao se projetar três diferentes processos de sinterização do material: com o aumento da temperatura existe uma tendência de alteração mineralógica beneficiando o desenvolvimento dos cristais de alita. Todavia, a formação da alita ainda sofreu um acréscimo suave, uma vez que clínqueres belíticos são formados a cerca de 1350°C, temperatura em que, segundo Centurione (1993), se inicia o crescimento dos cristais de alita, desta maneira, a temperatura na qual esta amostra foi produzida ofereceu condições para que os cristais de alita se desenvolvessem em proporção superior aos da amostra C1300, porém não suficientes para a geração de clínquer Portland.

Apesar de adequadas, observa-se também neste caso uma diminuição da fase aluminato tricálcico e um aumento na proporção da fase ferroaluminato tetracálcico. Tais alterações podem estar relacionadas ao fato de que as duas fases contam com Al_2O_3 em suas composições e, no caso desta amostra, os óxidos de alumínio podem ter apresentado uma tendência de migração em maior quantidade para a formação do ferroaluminato tetracálcico em detrimento ao aluminato tricálcico. Além disso, a concentração de Fe_2O_3 verificada na amostra em discussão foi ligeiramente maior do que a constatada na amostra C1300 a partir das análises de FRX. Outro fator importante a ser confirmado diz respeito à diferença entre as colorações das amostras, a amostra C1380 apresentou coloração mais escura do que a amostra C1300, conforme já explanado na Subseção 5.3.6, tal alteração pode ser atribuída ao aumento da fase com conteúdo de ferro.

A ausência de percentual significativo de cal livre demonstra que o aumento da temperatura proporcionou condições de desenvolvimento das fases principais de forma mais pertinente do que o que se obteve com a amostra C1300, além disso, tal constatação também confirma a adequabilidade do resfriamento rápido efetuado e está de acordo com a composição química verificada para amostra, sendo esta a que apresentou menor concentração de CaO dentre os três clínqueres desenvolvidos.

Diante da ausência significativa de cal livre e verificação de resfriamento adequado estima-se que a proporção de cristais de periclásio identificada seja consolidada por pequenas formações dispersas, não sendo essas capazes de gerarem fenômenos de expansibilidade aos compósitos cimentícios. Além disso, o menor percentual atribuído a esta amostra também corrobora para a hipótese levantada, pois com resfriamento mais eficiente, o desenvolvimento desta fase foi reduzido quando comparado à amostra C1300.

Ambos os clínqueres belíticos obtidos apresentam percentuais de fases condizentes com clínqueres de mesma tipologia desenvolvidos por outros autores. Kacimi (2009) obteve clínqueres belíticos com alta reatividade hidráulica em proporções de 55% a 57% de belita e 26% a 27% de alita. Além disso, clínqueres aplicados a grandes obras já consolidadas também apresentam composições semelhantes. De acordo com Sui et al. (2006) o cimento utilizado na construção da terceira etapa da Usina Hidrelétrica de Três Gargantas, na China, contava com cerca de 50,50% de alita e 21% de belita, valores também próximos aos obtidos nas amostras desenvolvidas neste estudo com resíduos de cerâmica vermelha.

A Tabela 19 expõe os percentuais das fases formadas, bem como os parâmetros estatísticos retornados a partir do refinamento realizado na amostra C1420.

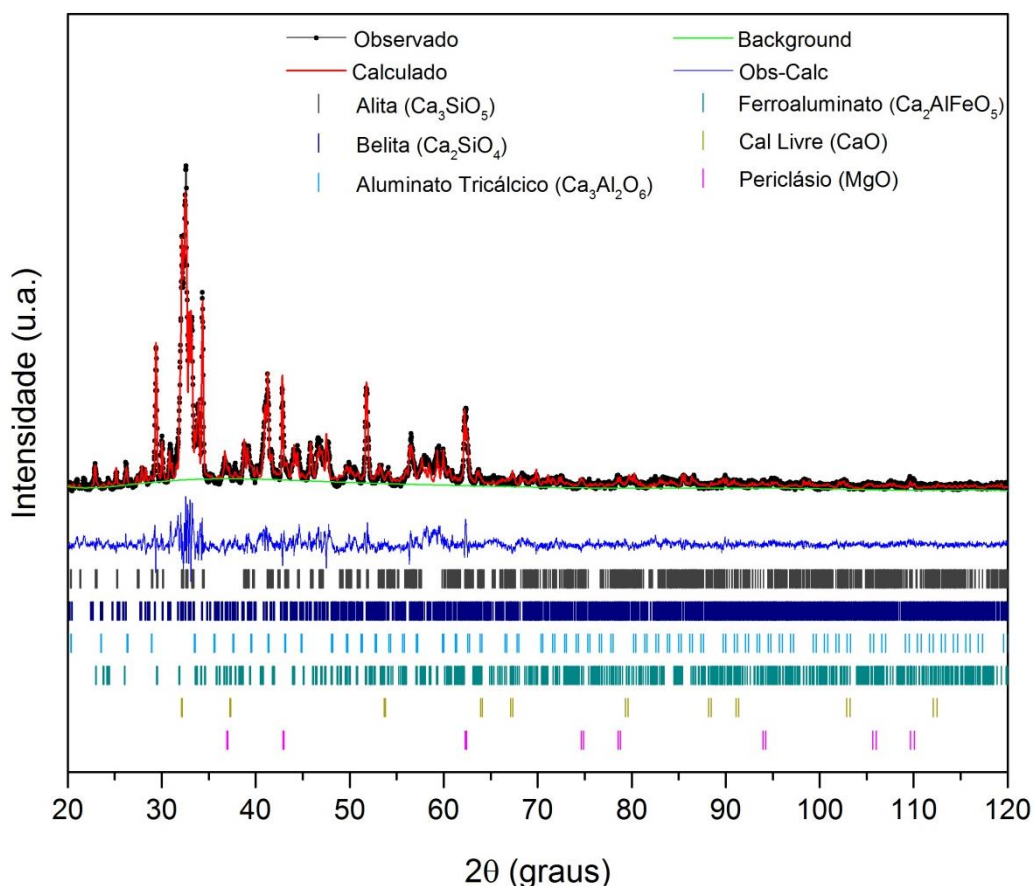
Tabela 19. Parâmetros obtidos a partir do refinamento da estrutura da amostra C1420 pelo método de Rietveld

FASE	FRAÇÃO
Alita (C ₃ S)	40,88%
Belita (C ₂ S)	32,60%
Aluminato Tricálcico (C ₃ A)	8,87%
Ferroaluminato Tetracálcico (C ₄ AF)	8,20%
Cal Livre	1,20%
Periclásio	8,25%
PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	
X ²	4,26
wRp	0,1684
R(F ²)	0,1986

Fonte: O autor

Já a Figura 42 traz consigo o ajuste gráfico realizado a partir do refinamento mencionado.

Figura 42. Difratometria de raios X com refinamento de Rietveld para a amostra C1420.



A partir dos resultados expostos conclui-se que as amostras sinterizadas a 1420°C resultaram em clínquer Portland, ou seja, apresentaram a alita como fase majoritária. Tal aumento na proporção de alita e diminuição na proporção de belita confirma o fato já discutido que relaciona a temperatura ao desenvolvimento das fases. Sendo 1420°C muito próximos das temperaturas ideais praticadas na indústria, que são de 1450°C, a amostra C1420 seria similar às industriais.

No que diz respeito às proporções, apesar de ser verificada em maioria, a quantidade ideal de alita proposta por Taylor (1997) seria superior a 50% e a de belita inferior a 30%, todavia, os percentuais constatados foram muito próximos aos mencionados, além disso, tais proporcionamentos levam em conta condições ideais de produção, como temperatura de 1450°C e queima em fornos rotativos. Logo, entende-se que a proporção verificada foi satisfatória para o clínquer Portland

produzido neste trabalho. A discrepância entre percentual inferior de alita e superior de belita quando comparados a valores ideais se dão em virtude de que a temperatura a qual foram produzidos também foi levemente inferior.

Também se conclui que a temperatura de 1420°C de fato possibilitou um desenvolvimento mais significativo dos cristais de alita, sendo superior ao desenvolvimento observado na amostra C1380, uma vez que essa segunda foi produzida a temperatura muito próxima daquela na qual esses cristais começam a se desenvolver que, de acordo com Centurione (1993), seria 1350°C.

Nesta etapa se observa que existe uma divisão proporcional entre as fases intersticiais (aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico), isso pode também estar relacionado ao fato de que a temperatura praticada foi muito próxima daquela atribuída a condições ideais para clínqueres Portland, possibilitando uma formação mais homogênea dessas.

A detecção de cal livre neste caso também foi inferior a 2%, o que demonstra que o resfriamento ocorreu de maneira adequada, uma vez que nesta etapa o desenvolvimento desta fase deve ser atribuído à decomposição dos cristais de alita que resultam em cristais de belita e cal livre durante o resfriamento, conforme explanam Faure et al. (2019), haja vista que foi concedida temperatura suficiente para a atribuição de CaO à fases principais, assim como a 1380°C. Todavia, a maior detecção de cal livre na amostra C1420 frente às amostras C1300 e C1380 possivelmente ocorre em virtude do fato de que, o resfriamento rápido em todas as amostras foi realizado sob as mesmas condições, porém, como a amostra C1420 retornou do processo de sinterização em temperatura maior do que as outras essa pode ter sido resfriada de maneira mais lenta, o que beneficia o desenvolvimento das estruturas cristalinas em discussão.

Pela mesma razão supracitada, também se deduz o aumento no percentual da fase periclásio.

Já o fato de amostra C1380 não ter apresentado aumento de cal livre e periclásio enquanto a amostra C1300 apresentou, pode se dar em virtude da menor temperatura atribuída à amostra C1300, fazendo com que as moléculas de CaO não tivessem energia suficiente para uma organização completa. Fenômeno diferente do atribuído à amostra C1420, que diz respeito a etapa de resfriamento.

Todos os resultados apresentados nesta Subseção foram obtidos sob parâmetros estatísticos de refinamento adequados aos ideais, o que confere segurança aos dados coletados.

6 CONCLUSÃO:

De modo geral, se conclui que o RCV beneficiado obtido a partir de blocos cerâmicos de vedação pôde tanto ser utilizado como adição pozolânica a cimentos prontos quanto ser aplicado como matéria prima constituinte de clínquer em substituição total á argila natural. A composição química rica em sílica, alumina e óxido de ferro e o beneficiamento do material a condições adequadas propiciaram tais aplicações, fazendo com que este resíduo simples, não-perigoso, de alta geração e fácil acesso possa ser convertido em uma matéria prima de múltiplas alternativas à indústria cimenteira.

A partir de uma visão panorâmica dos resultados obtidos nos procedimentos experimentais para verificação da viabilidade do material para ser empregado na condição de adição mineral a cimentos, concluiu-se que o mesmo apresentou atividade pozolânica, justificada pelo atendimento a todos os requisitos normativos vigentes não só a nível nacional como também internacional, com exceção da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Logo, a composição química do material analisado e sua conformação física frente aos beneficiamentos que foi submetido foram condizentes com a aplicação proposta, tendo este, inclusive, 91,53% de sua composição concentrada em óxidos de silício, alumínio e ferro, valor muito próximo à concentração ideal destes em metacaulins de alta reatividade, que seria de 95%. Além disso, a resistência à compressão da argamassa contemplada com incorporação de RCV beneficiado em substituição parcial ao cimento obteve um acréscimo de 4% em comparação com o padrão imposto por norma, o que demonstra que a incorporação dos resíduos em estudo conferiu melhoria de resistência mecânica ao composto cimentício. Tais verificações demonstram que materiais pozolânicos devem ser assim classificados a partir de uma análise geral de suas características, sendo esta possível através da compilação de resultados múltiplos.

O uso de RCV beneficiado composto por blocos cerâmicos em substituição total à argila natural é viável para integração de clínqueres, possibilitando a obtenção de suas principais fases constituintes. Inclusive, é possível concluir que o material apresenta viabilidade para a geração de clínqueres belítico (cujo a belita é a fase majoritária) e Portland (cujo a alita é a fase majoritária), sendo tais

configurações possibilitadas em virtude de diferentes temperaturas adotadas no processo de sinterização.

Dentre as temperaturas analisadas foram obtidos clínqueres belíticos a 1300°C e 1380°C. Esta tipologia ainda não difundida comercialmente no Brasil, porém é muito visionada atualmente por pesquisadores, uma vez que, clínqueres ricos em belita são vistos como alternativa de menor consumo energético e amortização aos danos ambientais causados pela indústria do cimento. Já do ponto de vista técnico, cimentos compostos por esta tipologia de clínquer são ideais para aplicação em construções de grande vulto, nas quais a redução do calor de hidratação é fundamental para a prevenção de fissuração térmica. Além disso, as amostras produzidas neste trabalho apresentaram similaridade com a composição de clínqueres utilizados em grandes obras (como a Usina Hidrelétrica de Três Gargantas, na China) o que evidencia seu potencial de aplicação no setor.

Já o clínquer Portland obtido, produzido a 1420°C, apresentou constituição mineralógica muito próxima aos limites ideais característicos do material produzido pela indústria. A partir de tal obtenção confirma-se a importância da projeção das temperaturas de sinterização no controle de geração e desenvolvimento das fases principais. A formação percentual de alita ligeiramente inferior do que a de clínqueres Portland industriais atribuiu-se às condições de produção em escala laboratorial, todavia, tal redução pode refletir em um clínquer com as características de cura similares às do cimento Portland comum, porém também com uma redução no calor de hidratação, o que resultaria em composições menos suscetíveis à fissuração térmica.

A perda de massa verificada na produção dos clínqueres com resíduos de cerâmica vermelha provindo de blocos de alvenaria pode significar uma diminuição de 9,5% a 24,5% do consumo de matérias primas quando comparada à perda de massa de clínqueres industriais. Tal vantagem está ligada ao emprego do resíduo já calcinado à mistura e, do ponto de vista logístico, pode refletir em menor consumo de matérias primas, menores custos de transporte e menor demanda de áreas de armazenamento.

Também se pode concluir que para análises seguras e de cunho classificatório à clínqueres se faz necessário o uso de técnicas de refinamento em sua estrutura cristalina, uma vez que só foi possível a verificação efetiva e detalhada a respeito da formação das fases e a relação dessas com as diferentes temperaturas

de sinterização a partir do refinamento pelo método de Rietveld, pois as composições químicas e perdas de massa verificadas foram muito semelhantes.

É possível ainda, a partir deste estudo, se chegar à conclusão de que materiais estudados como adição pozolânica apresentam potencial para compor clínqueres alternativos. Uma vez que, vários materiais alternativos já contemplados na literatura como potenciais adições minerais ativas em cimento Portland foram assim analisados devido à composição química rica em sílica e ferroaluminatos. Neste estudo esta mesma composição foi vantajosa para a constituição de clínqueres alternativos e não apenas adição pozolânica. Diante da variedade de materiais já visados verificados para aplicação pozolânica, tal constatação pode embasar diversos novos estudos que contemplem a produção de clínqueres alternativos.

Por fim, ressalta-se que todo o esforço científico que possa ser feito de modo a contribuir para um desenvolvimento humano e social mais sustentável é válido. A comprovação científica de qualidade e segurança na reciclagem de resíduos de construção civil contribui para a quebra de paradigmas que ainda detém o emprego desta técnica.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros:

No que tange a complementação dos resultados obtidos com essa pesquisa sugere-se:

- A realização de uma Análise do Ciclo de Vida (ACV) nos materiais produzidos de modo a avaliar a influência causada pela incorporação do RCV beneficiado tanto na condição de adição pozolânica quanto como constituinte de clínqueres;
- A realização de testes de pozolanicidade complementares, diferentes dos ditados pelas normas realizados neste trabalho, de modo a complementar a conclusão panorâmica adotada frente a tal aplicação;
- A realização de testes de resistência química e mecânica à compressão em diferentes idades com os clínqueres produzidos, de modo a verificar o comportamento destes quando submetidos à hidratação.

REFERÊNCIAS

ABCP (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND). **Guia básico de utilização do cimento portland**. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106). ISBN 85-87024-23-X

ABEDIN , M.A.; JAHIRUDDIN, M. Waste generation and management in Bangladesh: an overview *Asian J. Med. Biol. Res.*, 1 (1) (2015), pp. 114-120. <https://doi.org/10.3329/ajmbr.v1i1.25507>

ABNT. **NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. **NBR 15112: Resíduos da construção civil e resíduos volumosos – Áreas de transbordo e triagem – Diretrizes para projeto, implantação e operação**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. **NBR 15894-3: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 3 Determinação da finura por meio da peneira 45 µm**. Rio de Janeiro, 2010.

ABNT. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

ABNT. **NBR 5751: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal**. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. **NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho de com cimento Portland aos 28 dias**. Rio de Janeiro, 2014.

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

ABNT. **NBR NM 18: Cimento Portland — Análise química — Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT. **NBR NM 23: Cimento portland e outros materiais em pó -Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. **NBR NM 24: Materiais pozolânicos – determinação do teor de umidade**. Rio de Janeiro, 2003.

ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019**. São Paulo – SP, 2019. Disponível em: < <http://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>> Acesso em: 20 jan. 2020.

ALI, M. B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S. (2011). A review on emission analysis in cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15(5), 2252–2261. doi:10.1016/j.rser.2011.02.014

AKHTAR, A.; SARMAH, A. K. (2018). Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective. **Journal of Cleaner Production**, 186, 262–281. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.085

ALVES, L. M. **Materiais Cerâmicos: Uma abordagem moderna**. Apostila organizada como resultado de notas de aulas da Disciplina MATERIAIS CERÂMICOS do curso de Engenharia de Materiais do Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologias, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Curitiba, 2013, 199p.

AMBROZEWICZ, P. H. L. **Materiais de construção**. São Paulo: Pini, 2012. 459p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) C-618. **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete**; 2019.

ANDRADE, D. S. **Microestrutura de pastas de cimento portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. Tese de Doutorado. UNB. Brasília, 2017. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/31070/1/2017_DanieldaSilvaAndrade.pdf> . Acesso em: 31 jan. 2018.

ANSARI, M.; EHRAMPOUSH, M. H. Quantitative and qualitative analysis of construction and demolition waste in Yazd city, Iran (2018). **Data in Brief**. doi:10.1016/j.dib.2018.10.141

ANSARI, N.; SEIFI, A. A system dynamics model for analyzing energy consumption and CO2 emission in Iranian cement industry under various production and export scenarios **Energy Pol.**, 58 (2013), pp. 75-89 <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.02.042>

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. (2012). Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, 42(12), 1579–1589. doi:10.1016/j.cemconres.2012.09.006

ÁVALOS-RENDÓN, T. L.; CHELALA, E. A. P.; MENDOZA ESCOBEDO, C. J.; FIGUEROA, I. A.; LARA, V. H.; PALACIOS-ROMERO, L. M. (2018). Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite. **Materials Science and Engineering: B**, 229, 79–85. doi:10.1016/j.mseb.2017.12.020

BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E.; MOROPOULOU, A. (2008). Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in ceramic powder-lime pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 92(1), 345–351. doi:10.1007/s10973-

BARATA, M. S. **Concretos de alto desempenho do estado do Pará: estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de**

sílica ativa e metacaulin. 1998. 188f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

BARONIO, G.; BINDA, L. (1997). Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. **Construction and Building Materials**, 11(1), 41–46. doi:10.1016/s0950-0618(96)00032-3

BATTAGIN, A.F. Cimento Portland, In: G. C. ISAIA (Ed.), **Concreto: ciência e tecnologia**, Inst. Brasil. Concr., S. Paulo/SP (2011) 185-232. ISBN: 978-85-98576-16-9.

BERNARDES, A.; THOMÉ, A.; PRIETTO, P. D. M.; ABREU, A. G. Quantificação e classificação dos resíduos da construção e demolição coletados no município de Passo Fundo, RS. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 8, n. 3, p. 65-76, jul./out. 2008. ISSN 1678-8621

BERTAUT, EF; BLUM, P; SAGNIERES, A (1959) Structure du Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite. **Acta Crystallographica** (1,1948-23,1967) , 1959 , 12 , 149-159

BOGUE, R. H. **The chemistry of Portland cement.** New York: Reinhold Publishing, 1947, 572p.

BRITO FILHO, J.A. Cidades versus entulho. In: **Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil.** IBRACON. São Paulo, 1999. Anais.

BUCHER, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. (2020). Performance-based evaluation of flash-metakaolin as cement replacement in marine structures – Case of chloride migration and corrosion. **Construction and Building Materials**, 120926. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120926

CABRAL, E. M.; DE SÁ, R. J.; VIEIRA, R. K.; VASCONCELOS, R. P. Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 332, p. 404-410, Dez. 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000400004>.

CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L.C.. RMIs: argila para cerâmica vermelha. IN: **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações.** 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 747-770. ISBN: 85-7227-217-8. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1085>>

CALLISTER, J. W. D. 1940. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro : ETC. 2008.

CALVO, N.; VARELA-CANDAMIO, L.; NOVO-CORTI, I. (2014). A Dynamic Model for Construction and Demolition (C&D) Waste Management in Spain: Driving Policies Based on Economic Incentives and Tax Penalties. **Sustainability**, 6(1), 416–435. doi:10.3390/su6010416

CAMÕES, A. **Betão eco-eficiente com reduzido teor de cimento**. C-TAC, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Guimarães, Portugal, 2011. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/1822/15304>>

CASTRO, A. L.; SANTOS, R. F.C.; GONÇALVES, K. M.; QUARCIONI, V. A. Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 63, n. 365, p. 65-76, mar. 2017. doi: 10.1590/0366-69132017633652036

CASTRO, G. F; DE SOUZA, M. S.. **Estudo do índice de desempenho da nanossílica estabilizada em superplastificante adicionada a materiais cimentícios**. Monografia de projeto final em sistemas construtivos e materiais. UNB. Brasília, 2016. Disponível em:< http://bdm.unb.br/bitstream/10483/16998/1/2016_GuilhermeCastro_MatheusSouza_tcc.pdf> . Acesso em: 31 jan. 2018.

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland**. 1993. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, University of São Paulo, São Paulo, 1993. doi:10.11606/D.44.1993.tde-28082015-150715. Acesso em: 10 ago. 2019.

CENTURIONE, S. L. **A mineralização do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos**. 1999. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. doi:10.11606/T.44.1999.tde-19112015-085440.

CHANG, J.; LI, J.; HAN, J.; ZHANG, T. (2019). Traces of CH in a C4A3\$-C2S hydration system. **Construction and Building Materials**, 197, 641–651. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.226

CHEN, Y.-L.; SHIH, P.-H.; CHIANG, L.-C.; CHANG, Y.-K.; LU, H.-C.; CHANG, J.-E. (2009). The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 170(1), 443–448. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.076

CIA. DE CIMENTO ITAMBÉ. **Cimento**. Material interno. Curitiba: Itambé, 2010. Disponível em: < <https://www.unochapeco.edu.br/static/data/portal/downloads/1276.pdf>>

CIUBOTARIU-ANA, P., Lohan, N.M.; Micu, C. A.; BACIU, C; Bejinariu, C 1. (2019). Investigations of thermal degradation and electrical properties of polyamide materials versus polybismaleimide materials for fire-fighters helmets. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. 572. 012031. 10.1088/1757-899X/572/1/012031.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 307, de 5 de julho de 2002**. Publicada no DOU nº 136, de 17 de julho de 2002, p. 95-96.

CONTRERAS, M.; TEIXEIRA, S. R.; LUCAS, M. C.; LIMA, L. C. N.; CARDOSO, D. S. L.; DA SILVA, G. A. C.; DOS SANTOS, A. (2016). Recycling of construction and demolition waste for producing new construction material (Brazil case-study). **Construction and Building Materials**, 123, 594–600. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.044

COSTA, E. B. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/86465/000905443.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 ago. 2019.

COSTA, E. B.; NOBRE, T. R. S.; GUERREIRO, A. Q.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambient. constr.**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 75-86, June 2013. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-86212013000200007&lng=en&nrm=iso>. Access on 02 Oct. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S1678-86212013000200007>

DENARI, G. B. **Contribuições ao ensino de análise térmica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. doi:10.11606/D.75.2013.tde-04042013-151955. Acesso em: 06 set. 2019.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, 32(2), 121–127. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008

DUDA, W. H. **Cement Data Book**, Volume One: International Process Engineering in the Cement Industry. Front Cover. French & European Publications, 1985.

EUROPEAN PARLIAMENT. 2008. **Directive 2008/98/CE of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives**. Official Journal of the European Union, pp. 3-30.

EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E. (2003). A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units. **Cement and Concrete Research**, 33(10), 1613–1621. doi:10.1016/s0008-8846(03)00115-7

FARFAN, J.; FASIHI, M.; BREYER, C. (2019). Trends in the global cement industry and opportunities for long-term sustainable CCU potential for Power-to-X. **Journal of Cleaner Production**. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.226

FASSONI, D. P. **Cimentos belíticos fabricados com resíduos industriais e suas perspectivas de aplicação**. 2018. 57 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018

FASTOFSKI, D. C.; SCHAFFER, M. ; TELES, R. D. ; KULAKOWSKI, M. P. ; GONZALEZ, M. A. S. ; KAZMIERCZAK, C. S. . Metodologia de caracterização de

resíduo de cerâmica vermelha para emprego como material pozolânico em pasta de cimento. In: 5º FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2014, São Leopoldo. **Anais do 5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, 2014. p. 1-10.

FAURE, A., COUDRAY, C., ANGER, B., MOULIN, I., COLINA, H., IZORET, L., SMITH, A. (2019). Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw material. **Construction and Building Materials**, 218, 365–384. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.05.047

FAZZAN, J. V. **Avaliação da reatividade da cinza do bagaço de cana-deaçúcar em concretos por meio do fator k de eficácia cimentante**. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2017. 306f. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/151394>>.

FIQUET, G.; RICHET, P.; MONTAGNAC, G. (1999). High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel Sample: PtRh10% heating wire, T = 1656K. **Physics and Chemistry of Minerals**, 27, 103-111

FLATT, R. J.; ROUSSEL, N.; CHEESEMAN, C. R. (2012). Concrete: An eco material that needs to be improved. **Journal of the European Ceramic Society**, 32(11), 2787–2798. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012

GÁLVEZ-MARTOS, J.-L.; STYLES, D.; SCHOENBERGER, H.; ZESCHMAR-LAHL, B. (2018). Construction and demolition waste best management practice in Europe. **Resources, Conservation and Recycling**, 136, 166–178. doi:10.1016/j.resconrec.2018.04.016

GAO, Y.; LI, Z.; ZHANG, J.; ZHANG, Q.; WANG, Y. (2020). Synergistic use of industrial solid wastes to prepare belite-rich sulphoaluminate cement and its feasibility use in repairing materials. **Construction and Building Materials**, 264, 120201. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120201

GARCIA, E.; CABRAL JUNIOR, M.; QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n. 358, p. 251-258, jun. 2015. doi: 10.1590/0366-69132015613581847

GARCÍA-DÍAZ, I.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. (2011). Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$. **Cement and Concrete Composites**, 33(10), 1063–1070. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.06.003

GARCÍA-MATÉ, M.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; LEÓN-REINA, L.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. (2019). Rietveld quantitative phase analyses of SRM 2686a: A standard Portland clinker. **Cement and Concrete Research**. doi:10.1016/j.cemconres.2018.09.011

GARTNER, E.; SUI, T. (2018). Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**. doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.002

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 5. Ed. São Paulo: Atlas, 2010.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. doi:10.11606/D.44.2003.tde-09102003-112552.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. 2009. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. doi:10.11606/T.44.2009.tde-23072009-144653.

GÖKÇE, H. S. (2019). High temperature resistance of boron active belite cement mortars containing fly ash. **Journal of Cleaner Production**, 211, 992–1000. doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.273.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 6, n. 4, p. 83-94 out./dez. 2006. ISSN 1415-8876

GUZZO, P. L.. **Quartzo. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 681-721. ISBN: 978856121372. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1120>>

HAO, J.; YUAN, H.; LIU, J.; CHIN, C. S.; LU, W. (2019). A model for assessing the economic performance of construction waste reduction. **Journal of Cleaner Production**. doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.348

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. DE. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG). **Matéria** (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, e11873, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0207>.

HOPPEN, C; PORTELLA, K. F., JOUKOSKI, A.; TRINDADE, E. M.; ANDREÓLI, C. V. Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento portland para reduzir o impacto ambiental. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 79-84, Feb. 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000100016>.

HASANI, M.; TARIGHAT, A. (2019). Proposing new pozzolanic activity index based on water adsorption energy via molecular dynamics simulations. **Construction and Building Materials**, 213, 492–504. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.04.073

INCOESP - COOPERATIVA DAS INDÚSTRIAS CERÂMICAS DO OESTE PAULISTA. (2020) **Guia de Cerâmicas**. Disponível em:<<https://www.incoesp.com.br/guia-de-ceramicas/>>. Acesso em: 26 out. 2020.

ISHIDA, H. K.; VALENTE, A. C. F.; VILLEGAS, T. A., PINZÓN, F. M. (organizadores). **Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados: Segmento Cerâmico**. Pesquisa/Produto/Trabalho executado com recursos provenientes do Acordo de Empréstimo nº 8.095-BR, formalizado entre a República Federativa do Brasil e o Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento, 2018. Disponível em: <
http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+6_Vpublicacao.pdf/bf2ce07b-f7c3-416a-88eb-40f49fa7dce0>

ISLAM, R.; NAZIFA, T. H.; YUNIARTO, A.; SHANAWAZ UDDIN, A. S. M.; SALMIATI, S.; SHAHID, S. (2019). An empirical study of construction and demolition waste generation and implication of recycling. **Waste Management**, 95, 10–21. doi:10.1016/j.wasman.2019.05.049

JAMES, J.; SUBBA RAO, M. (1986). Reactivity of rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, 16(3), 296–302. doi:10.1016/0008-8846(86)90104-3

JANG, J. G.; LEE, H. K. (2016). Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. **Cement and Concrete Research**, 82, 50–57. doi:10.1016/j.cemconres.2016.01.001

JOHN, V. M.; QUATTRONE, M.; ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A. (2019). Rethinking cement standards: Opportunities for a better future. **Cement and Concrete Research**, 124, 105832. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105832

JOKAR, Z.; MOKHTAR, A. (2018). Policy making in the cement industry for CO₂ mitigation on the pathway of sustainable development- A system dynamics approach. **Journal of Cleaner Production**, 201, 142–155. doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.286

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; SALEM, S.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z. (2009). Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. **Cement and Concrete Research**, 39(7), 559–565. doi:10.1016/j.cemconres.2009.02.004

KATARE, V. D.; MADURWAR, M. V. (2020). Design and investigation of sustainable pozzolanic material. **Journal of Cleaner Production**, 242, 118431. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118431

KEPPERT, M.; KOBERA, L.; SCHEINHERROVÁ, L.; DOLEŽELOVÁ, M.; BRUS, J.; ČERNÝ, R. (2020). Kinetics of pozzolanic reaction and carbonation in ceramic – lime system: thermogravimetry and solid-state NMR spectroscopy study. **Journal of Building Engineering**, 101729. doi:10.1016/j.job.2020.101729

KWON, E.; AHN, J.; CHO, B.; PARK, D. A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder. **Construct. Build. Mater.**, 83 (2015), pp. 174-180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.086>

LAFAYETTE, K. P. V.; PAZ, D. H. F.; HOLANDA, M. J. O.; COSTA, L. A. R. C. . Analysis of generation and characterization of construction and demolition waste on construction sites in the city of Recife, Brazil. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 3, e12169, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0503>.

LAMAS, W.D.Q.; PALAU, J.C.F.; DE CAMARGO, J.R. Waste materials co-processing in cement industry: ecological efficiency of waste reuse **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 19 (2012), pp. 200-207 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.015>

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Física) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Ponta Grossa, 2012. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/898>>

LOVATO, P.S. **Verificação dos parâmetros de controle dos agregados reciclados de resíduos de construção e demolição para utilização em concreto**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

MADDALENA, R.; ROBERTS, J. J.; HAMILTON, A. (2018). Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. **Journal of Cleaner Production**, 186, 933–942. doi:10.1016/j.jclepro.2018.02.138

MAGALHÃES, C. F. B.. **Análise do Processo do processo produtivo dos tijolos cerâmicos na fábrica Nova São José de Itacoatiara/AM: um estudo de caso**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2016. Disponível em: <<http://ppgpe.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Dissertacao2016-PPGEP-MP-CileneFariasBatistaMagalhaes.pdf>> Acesso em: 19 set. 2019.

MARIANI, B. B. **Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO₂ a partir da incorporação de Minério Não Reagido (MNR) advindo da produção de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Bahia – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Salvador, 2018. 130f. Disponível em: <ppec.ufba.br/site/publicacoes/producao-de-clinquer-portland-com-baixa-emissao-de-co2-partir-da-incorporacao-de-minerio>. Acesso em: 09 ago. 2019.

MARÍNGOLO, V. **Clínquer Coprocessado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento**. 2001. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. doi:10.11606/T.44.2001.tde-16022006-132935. Acesso em: 08 ago. 2019.

MARQUES NETO, J. C.; SCHALCH, C. Gestão dos Resíduos de Construção e Demolição: Estudo da Situação no Município de São Carlos-SP, Brasil. **Engenharia Civil**. 36, 41-50. Universidade do Minho, Portugal, 2010. ISSN 0873-1152

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials**. Third Edition : The McGraw-Hill Companies, USA, 2006. 659 p. doi: 10.1036/0071462899.

MELLER, J. G. **Obtenção de Clínquer de Baixa Energia a partir de Resíduos da Indústria de Papel e Celulose**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2017.

MENDONÇA, M. DE F. **Substituição parcial do cimento portland por cinzas de Bambu (*Bambusa Vulgaris*)**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Pará, Programa de Pós graduação em Engenharia Civil / UFPA , Belém, 2018.

MIRANDA, L. F. R; ANGULO, S. C.; CARELI, E. D. **Ambiente Construído**. A reciclagem de resíduos de construção e demolição no Brasil: 1986 – 2008. Porto Alegre, v. 9, n. 1, p. 57-71, jan./mar. 2009. ISSN 1678-8621.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber Ltda, 2009. 324p.

MOTTA, J. F. M.; LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; BEZERRA, M. S.; CABRAL JUNIOR, M.; COELHO, J. M.. RMI: argila plástica para cerâmica branca. IN: **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 771-791. ISBN: 978856121372. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1138>>

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, 6 (2), 28-39, Março/Abril, 2001. Disponível em: <<https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876570b7f8c9d6e028b4643/pdf/ci-6-2-5876570b7f8c9d6e028b4643.pdf>>

MOURA, C. A. M.; SILVA, R. B., REZENDE, G. B. M.; NEVES JUNIOR, A. Caracterização de resíduos telha cerâmica vermelha de fontes distintas visando proposta coprocessamento como matéria-prima para clínquer Portland. **Scientia cum Industria**, V. 6, N. 3, PP. 31 — 37, 2018. doi: dx.doi.org/10.18226/23185279.v6iss3p31

MUMME, W.G. (1995). Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis. **N. Jb. Miner. Mh. H.** 4, 145-160.

MUMME, W.G.; CRANSWICK, L.; CHAKOUMAKOS, B. (1996) Rietveld crystal structure refinement from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen (Band-Nr)** (1950-), 170, 171-188

NAVRÁTILOVÁ, E.; ROVNANÍKOVÁ, P. (2016). Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. **Construction and Building Materials**, 120, 530–539. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062

NAHASS, S.; SEVERINO, J. **Calcário agrícola no Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. (Série Estudos e Documentos, 55). 79 p. ISSN 0103-6319.

NASCIMENTO, F. P.; SOUSA, F. L. L.. **Metodologia da pesquisa científica: teoria e prática: como elaborar TCC**. Fortaleza: INESP, 2017. 195p.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: Depto. de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999. 32p. Disponível em <<http://www.fem.unicamp.br/~giorgia/fluorescencia.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2019.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. p. 01-11. V. 1, 1. ISSN 1809-8797. 2006. Disponível em: < <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2013.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2015

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development, 2003. **Glossary of Statistical Terms: Solid Waste**. <<http://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=2508>>. Acesso em: 28 set. 2019.

ODIGURE, J. O. (1999). Grindability of cement clinker from raw mix containing metallic particles. **Cement and Concrete Research**, 29(3), 303–307. doi:10.1016/s0008-8846(98)00175-6

OH , D.Y.; NOGUCHI, T.; KITAGAKI, R.; PARK, W.J.. CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 38 (2014), pp. 796-810. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.036>

OLIVEIRA, M. E. D.; SALES, R. J. M.; OLIVEIRA, L. A. S.; CABRAL, A. E. B. Diagnóstico da geração e da composição dos RCD de Fortaleza/CE. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 16, n. 3, p. 219-224, Sept. 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522011000300003>.

OLIVEIRA, M. L. S.; IZQUIERDO, M.; QUEROL, X.; LIEBERMAN, R. N.; SAIKIA, B. K.; SILVA, L. F.O. Nanoparticles from construction wastes: A problem to health and the environment. **Journal of Cleaner Production**. 219, 236-243, 2019. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.096

OLIVIER, J.G; JANSSENS-MAENHOUT, G.; MUNTEAN, M.; PETERS, J.A.H.W. **Trends in Global CO₂ Emissions: 2016 Report**. PLB Netherlands Environmental Assessment Agency, Netherlands (2016)

PARIS, J. M.; ROESSLER, J. G.; FERRARO, C. C.; DE FORD, H. D.; TOWNSEND, T. G. (2016). A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, 121, 1–18. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.013

PAULA, L. G. de. **Análise termoeconômica do processo de produção de cimento Portland com co-processamento de misturas de resíduos**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009. Disponível em: < <http://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1589>>

PAVLÍK, V.; UŽÁKOVÁ, M. (2016). Effect of curing conditions on the properties of lime, lime–metakaolin and lime–zeolite mortars. **Construction and Building Materials**, 102, 14–25. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.128

PECCHIO, M. **A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer portland**. 2013. Dissertação (Mestrado em Mineralogia Experimental e Aplicada) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/D.44.2013.tde-18112013-105543. Acesso em: 05 OUT. 2019.

PEREIRA-DE-OLIVEIRA, L.A.; CASTRO-GOMES, J.P.; SANTOS, P.M.S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars componentes. **Construct Build Mater**, 31 (2012), pp. 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110>

PINTO, T. P. **Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana**. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 1999, 189p..

PIOVEZAN JUNIOR, G. T. A. **Avaliação dos Resíduos da Construção Civil (RCC) Gerados no Município De Santa Maria**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007. Disponível em: < <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/7924>>. Acesso em: 12 out. 2019.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C.. **Metodologia do trabalho científico [recurso eletrônico] : métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2. ed. – Novo Hamburgo: Feevale, 2013.

PEREIRA, T. DE S.; FERNANDINO, G. (2019). Evaluation of solid waste management sustainability of a coastal municipality from northeastern Brazil. **Ocean & Coastal Management**, 179, 104839. doi:10.1016/j.ocecoaman.2019.104839

PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011. Disponível em: < <http://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/6126>>. Acesso em: 19 set. 2019.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; PALACIOS, M.; GÓMEZ, M. P.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. (2008). Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. **Cement and Concrete Composites**, 30(9), 798–805. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; PALACIOS, M.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; ORDUÑA, M. (2010). Clinkers and cements obtained from raw mix containing

ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. **Cement and Concrete Composites**, 32(3), 175–186. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011

RICHARDS, G.; AGRANOVSKI, I. E. (2017). Dioxin-like pcb emissions from cement kilns during the use of alternative fuels. **Journal of Hazardous Materials**, 323, 698–709. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.040

RIETVELD, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 2(2), 65–71. doi:10.1107/s0021889869006558

ROCHA, S. D. F.; LINS, V. de F. C.; SANTO, B. C. E. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 1-10, Mar. 2011. doi: 10.1590/S1413-41522011000100003.

ROJAS-RAMÍREZ, R. A. **Estudo de propriedades de pastas e argamassas cimentícias compostas com vermiculita brasileira (in natura e calcinada)**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/T.3.2019.tde-07022019-092414.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M.. **Calcário e dolomito**. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 363-387

SANTIS, B. C. de. **Agregado leve de argila calcinada para uso em concreto estrutural: viabilidade de cerâmica vermelha do Estado de São Paulo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Arquitetura, Urbanismo e Tecnologia) - Instituto de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. doi:10.11606/D.102.2012.tde-01022013-153644. Acesso em: 29 set. 2019

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol. 1, 2ª Ed. : Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1989, 408p.

SASAKI, S.; FUJINO, K.; TAKÉUCHI, Y. (1979) X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms. **Proceedings of the Japan Academy, Series B: Physical and Biological Sciences**, 55, 43-48.

SCHMITZHAUS, R. **Espumas vítreas obtidas da reciclagem de vidro e agentes espumantes**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2019. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/199238/001100290.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 30 set. 2019.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production-present and future. **Cement Concr. Res.**, 41 (2011), pp. 642-650 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. (2018). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**. doi:10.1016/j.cemconres.2018.03.015

SEGATA, M.; MARINONI, N.; GALIMBERTI, M.; MARCHI, M.; CANTALUPPI, M.; PAVESE, A.; DE LA TORRE, Á. G. (2019). The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: Phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach. **Materials Characterization**, 109809. doi:10.1016/j.matchar.2019.109809

SHIMADA, H. **Impacto da prospecção geológica na otimização do processo de produção de cimento Portland na fábrica de cimento Votoran, Votorantim, SP**. 1999. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. doi:10.11606/T.44.1999.tde-01102014-133707.

SHEN, Y.; LI, X.; CHEN, X.; ZHANG, W.; YANG, D. (2018). Synthesis and calorimetric study of hydration behavior of sulfate-rich belite sulfoaluminate cements with different phase compositions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 133(3), 1281–1289. doi:10.1007/s10973-018-7251-6

SIDDIQUE, S.; NAQI, A.; JANG, J. G. (2020). Influence of water to cement ratio on CO₂ uptake capacity of belite-rich cement upon exposure to carbonation curing. **Cement and Concrete Composites**, 103616. doi:10.1016/j.cemconcomp.2020.103616

SILVA, K. D. C. **Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de lã de rocha, fibra de vidro e lã de vidro**. 2016. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/6364>> .

SILVA, L. H. P. **Cinza de forno de olaria e cinza da palha de bambu: Caracterização para uso como adição mineral com cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional) - Universidade do Oeste Paulista – Unoeste, Presidente Prudente, SP, 2019. Disponível em: < <http://bdtd.unoeste.br:8080/tede/bitstream/jspui/1159/6/LUCAS%20HENRIQUE%20PEREIRA%20SILVA.pdf>> . Acesso em: 08 out. 2019.

SILVA, M. C. C. **Relações entre microestrutura, composição, resistência à ruptura e moabilidade de clínquer de cimento Portland**. Dissertação (mestrado) em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007, 144 p.

SILVA, V. M.; GÓIS, L. C.; DUARTE, J. B.; SILVA, J. B.; ACCHAR, W. Incorporation of ceramic waste into binary and ternary soil-cement formulations for the production of solid bricks. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 326-331, Apr. 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000014>.

SINGH, N. (2006). Hydrothermal synthesis of β -dicalcium silicate (β -Ca₂SiO₄). **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 52(1-2), 77–83. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2006.03.011

SINGH, V.; BATRA, S.; BHUSHAN SHARMA, I. (2020). Rietveld analysis for crystal structure determination of polycrystalline materials. **Materials Today: Proceedings**. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.867

SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Resultados preliminares de Setembro de 2020**. 2020. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-resultados-preliminares-ver.php?id=53>>. Acesso em: 16 out. 2020.

SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Produção nacional de cimento por regiões e estados (t) 2019**. 2020^a. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1597673255.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2020.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011. 154f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106643>>.

STANĚK, T.; SULOVSKÝ, P. (2009). The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker. **Materials Characterization**, 60(7), 749–755. doi:10.1016/j.matchar.2008.11.013

STEELE, FA; DAVEY, WP. (1929) The crystal structure of tricálcio aluminato. **Journal of the American Chemical Society** , 1929 , 51 , 2283-2293

STOLAROFF, J.K.; LOWRY, G.V.; KEITH, D.W. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. **Energy Convers. Manag.**, 46 (2005), pp. 687-699 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004>.

SUI, T.; LI, J.; PENG, X.; LI, W.; WEN, Z.; WANG, J.; FAN, L. (2006) A Comparison of HBC and MHC Massive Concrete for Three Gorges Project in China. **Proceedings of Conference on Measuring, Monitoring and Modelling Concrete Propertie**. Greece 2006, pp. 341–346. DOI: 10.1007 / 978-1-4020-5104-3. ISBN: 978-1-4020-5103-6

SUMMERBELL, D. L.; BARLOW, C. Y.; CULLEN, J. M. (2016). Potential reduction of carbon emissions by performance improvement: A cement industry case study. **Journal of Cleaner Production**, 135, 1327–1339. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.155

SUN, T.; GE, K.; WANG, G.; GENG, H.; SHUI, Z.; CHENG, S.; CHEN, M. (2019). Comparing pozzolanic activity from thermal-activated water-washed and coal-series kaolin in Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, 227, 117092. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117092

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459p.

TEIXEIRA, S. R. **Caracterização de argilas usadas para produção de cerâmica vermelha e estudo das alterações nas suas propriedades pela adição de resíduos.** 2006. ix, 136 f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/116072>>.

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P.; AMERICANO, B. B.; FAIRBAIRN, E. M. R. (2007). Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research**, 37(9), 1357–1365. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.005

TSAKIRIDIS, P. E.; SAMOUHOS, M.; PERRAKI, M. (2017). Valorization of Dried Olive Pomace as an alternative fuel resource in cement clinkerization. **Construction and Building Materials**, 153, 202–210. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.102

VIEIRA, A. R. 2013. **Estudo sobre as reações pozolânicas de argilas calcinadas: contributo para o desenvolvimento de geomateriais. (2013)** Dissertação de Doutorado (Doutorado em Científica de Engenharia Geológica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

VIEIRA, C. M. F.; DIAS, C. A. C. M.; MOTHÉ, A. V.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 328, p. 381-387, Dec. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132007000400008>.

VIEIRA, G.L. **Estudo do processo de corrosão sob a ação de íons cloreto em concretos obtidos a partir de agregados reciclados de resíduos de construção e demolição.** Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

VILLORIA SÁEZ, P; OSMANI, M. (2019). A diagnosis of construction and demolition waste generation and recovery practice in the European Union. **Journal of Cleaner Production**, 241, 118400. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118400

WEN, Z.; CHEN, M.; MENG, F. Evaluation of energy saving potential in China's cement industry using the Asian-Pacific Integrated Model and the technology promotion policy analysis. **Energy Pol.**, 77 (2014), pp. 227-237. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.11.030>

ZHAO, Y.; GAO, J.; LIU, C.; CHEN, X.; XU, Z. The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production**, 242 (2020), 118521. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118521>

ZORDAN, S. E. **Metodologia de avaliação do potencial de reciclagem de resíduos.** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. doi:10.11606/T.3.2017.tde-15012005-161901. Acesso em: 2019-09-21.