

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA - PROACAD
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CAMILA LOPES ECKERT

**OBTENÇÃO DE MISTURA CIMENTÍCIA A PARTIR DE
ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO E RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE
CELULOSE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Eduardo Junca
Co-Orientador: Prof^o Dr. Agenor De Noni Júnior

**CRICIÚMA,
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

E19o Eckert, Camila Lopes.

Obtenção de mistura cimentícia a partir de escória de fundição e resíduo da indústria de celulose / Camila Lopes Eckert. - 2019.

82 p. ; il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2019.

Orientação: Eduardo Junca.

Coorientação: Agenor De Noni Júnior

1. Cimento. 2. Escória de fundição. 3. Escória sintética. 4. Lama de cal. 5. Resíduos industriais - Reaproveitamento. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.135

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Camila Lopes Eckert

Obtenção de mistura cimentícia a partir de escória de fundição e resíduo da indústria de celulose.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 18 de dezembro de 2019.


Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Felipe Fardin Grillo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito
Santo – IFES

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por ter me dado forças e sabedoria para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Elza e Ademir, ao meu irmão Rafael e ao meu esposo André que me motivaram a estudar e me apoiaram durante todo o trabalho.

Ao professor orientador Eduardo Junca pela oportunidade, confiança, conhecimento transmitido e incentivo.

Ao colega Júlio Preve Machado pelo incentivo e por auxiliar em tantos momentos.

A toda UNESC pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizada, me possibilitando adquirir conhecimentos que levarei para todos os momentos da minha vida.

Ao acadêmico Lucio Rosso Neto por todo apoio e disposição em ajudar, durante toda pesquisa.

Aos colegas e técnicos da UNESC Tchesare, Pablo e Douglas pela parceria e disposição em ajudar.

Ao Centro Universitário Barriga Verde pelo apoio dado para essa conquista.

RESUMO

A reciclagem de materiais é um tema importante para os conceitos de sustentabilidade para todos os setores industriais, o que também se aplica às escórias ácida produzidas nas empresas de fundição. Esse resíduo é quase sempre depositado em aterro, pois não possui uma rota econômica para reutilizá-lo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de cimentos produzidos com escória sintética fabricada com escória de fundição ácida e lodo de cal, a fim de recuperar ambos os resíduos. Para isso, os resíduos foram caracterizados por análise química, difração de raios X, análise de tamanho de partícula e análise termogravimétrica. A partir da análise química dos resíduos foram elaboradas misturas para obtenção de basicidade binária ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) de 1, 1,2 e 1,4. Outro parâmetro investigado neste trabalho foi o teor de escória sintética adicionada na composição do cimento. Este fator foi investigado na faixa de 6-34% em peso. Foi realizada uma programação experimental ²² com dois pontos centrais. Amostras de argamassa foram preparadas para determinar a resistência à compressão nos 3, 7 e 28 dias de cura dos compostos cimentícios contendo as escórias sintéticas e dos cimentos CP II-E 32 e CP V - ARI comercializados. O composto sintético com maior valor médio de resistência à compressão foi caracterizado pelo tempo de endurecimento e pelo calor de hidratação. Esses testes também foram realizados nos cimentos CP II-E 32 e CP V - ARI. Os resultados mostraram que duas misturas cimentícias (basicidade de 1 e 6% em peso de escória sintética - CC1- e basicidade de 1,2 contendo 20% em peso de escória-CC5 sintética) atingiram a resistência à compressão exigida pela NBR 16697 (2018) em 3, 7 e 28 dias para a produção do cimento CP II - E 25 MPa. Além disso, o composto cimentício CC5 possui um horário de início definido pela NBR 16697 (2018). Finalmente, os compostos cimentícios CC1 e CC5 mostraram potencial para serem utilizados na produção de cimentos CP II-E 25 MPa, destacando o composto CC5, pois este apresentou maior porcentagem de adição de escória sintética (20% em peso).

Palavras-chave: Escória de fundição. Lama de cal. Composto cimentício.

ABSTRACT

The recycle of materials is an important theme for sustainability concepts for all industrial sectors, which is also applies in the slags produced in the foundry companies. This waste is almost always deposited in landfilled due to that non have an economical route to reuse it. Thus, the aim of this work was to evaluate the cements performance produced with synthetic blast furnace slag made with acid casting slag and lime sludge in order to recovery both wastes. To do it, the wastes were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, particle size analysis and thermogravimetric analysis. From the chemical analysis of the residues were elaborated mixtures in order to obtain binary basicity (CaO/SiO_2) of 1, 1.2 and 1.4. Another parameter investigated in this work was the content of synthetic slag added in the cement composition. This factor was investigated in the range of 6-34wt%. It was performed an experimental programming 2^2 with two central points. Mortar specimens were prepared to determine the compressive strength at 3, 7 and 28 curing days from the cementitious compounds containing the synthetic slags and the CP II-E 32 and CP V - ARI cements marketed. The synthetic compound with the highest average value of compressive strength was characterized by the setting time and hydration heat. These tests were also performed in the CP II-E 32 and CP V - ARI cements. The results showed that two cementitious mixtures (basicity of 1 and 6wt% of synthetic slag - CC1- and basicity of 1.2 containing 20wt% of synthetic slag-CC5) reached the compressive strength required by NBR 16697 (2018) at 3, 7 and 28 days for the production of the cement CP II-E 25 MPa. In addition, the cementitious compound CC5 has a set start time required by the NBR 16697 (2018). Finally, the cementitious compounds CC1 and CC5 showed potential to be use in the production of CP II-E 25 MPa cements, highlighting the CC5 compound since this presented higher percentage of synthetic slag addition (20wt%).

Keywords: Foundry slag. Lime mud Cementitious Compound.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Taxa de liberação de calor do cimento Portland.....	25
Figura 2 - Cristais de etringita formados nos instantes iniciais do período de indução (a) hidratação a 0 segundos, (b) hidratação a 80 segundos e (c) hidratação a 160 segundos.....	26
Figura 3 - Morfologia do C ₃ S nos períodos (a) após 40 minutos e (b) após 7 horas.	27
Figura 4 – Relação do percentual de etringita formada com o conteúdo de gesso (CaSO ₄).	28
Figura 5 - Processo Kraft e resíduos gerados: dregs, lama de cal, grits, 35	
Figura 6 - Influência da energia de ativação na reação de formação de um produto.	37
Figura 7 - Etapas do procedimento experimental.	39
Figura 8 - Equipamentos utilizados para a moagem da escória de fundição: a) moinho de mandíbula; b) moinho de martelo; c) moinho de bolas	42
Figura 9 - Determinação da consistência normal (a) e do início de pega do cimento (b).	48
Figura 10 - Molde utilizado para a confecção dos corpos-de-prova na realização dos ensaios de calor de hidratação.	49
Figura 11 – (a) preparação da caixa de isopor para acondicionamento e isolamento do recipiente contendo a amostra a ser ensaiada; (b) colocação do termopar na amostra de ensaio; (c) ensaio em andamento; sistema de aquisição de dados.	50
Figura 12 - Curva granulométrica da escória.	53
Figura 13 – Análise de difração de raio-X da escória de fundição.....	55
Figura 14 – Análise termogravimétrica da escória de fundição.	56
Figura 15 - Distribuição granulométrica da lama de cal.	56
Figura 16 – Análise de difração de Raios-X da lama de cal.....	58
Figura 17 – Análise termogravimétrica da lama de cal.....	59
Figura 18 – Análises de difração de raios-X das escórias sintéticas resfriadas em água. a) basicidade 1,0; b) basicidade 1,2; c) basicidade 1,4.	61
Figura 19 - Difração de raios-X das escórias sintéticas submetidas a um resfriamento lento. a) Basicidade de 1,0; b) Basicidade de 1,2; c) Basicidade de 1,4.	62

Figura 20 - Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das escórias sintéticas resfriadas rapidamente. a) Basicidade de 1,0; b) Basicidade de 1,2; c) Basicidade de 1,4.....	63
Figura 21 - Gráfico de Pareto do fator %Escória sintética (CC) para resistência à compressão aos 28 dias.	67
Figura 22 - Gráfico de resistência à compressão aos 28 dias com %Escória sintética (CC).	67
Figura 23 - Curvas do pico de temperatura de hidratação dos compostos cimentícios.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais compostos do cimento.....	24
Tabela 2 - Teores dos componentes de cimentos Portland.....	29
Tabela 3 - Impacto do tipo de cimento no calor de hidratação.....	30
Tabela 4 - Composição química de escórias de alto-forno.....	32
Tabela 5 – Compostos cimentícios produzidos a partir da programação experimental.....	45
Tabela 6 - Composição química da escória de fundição (%).	54
Tabela 7 - Composição química da lama de cal (%).	57
Tabela 8 - Composição química obtidas por balanço de massa das escórias sintéticas utilizadas na confecção dos cimentos.	60
Tabela 9 - Resultados da análise química dos cimentos CP V - ARI e CP II - E.	64
Tabela 10 - Área superficial dos compostos cimentícios.	65
Tabela 11 - Resultados de compressão das argamassas.	65
Tabela 12 - Resultados do método ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias.	66
Tabela 13 - Tempo de início de pega dos compostos cimentícios.	68
Tabela 14 - Análise química do composto CC5.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – Associação brasileira de cimento Portland
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
a/c – água/cimento (relação)
ANOVA – Análise da variância
CP – Cimentos Portland
DRX – Difração de Raios-X
IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia
I.Parque – Parque Científico e Tecnológico
IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
NBR's – Normas brasileiras aprovadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas
SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TG – Termogravimetria
Valor P – Valor da probabilidade de significância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 CIMENTO PORTLAND	23
3.2 A QUÍMICA DO CIMENTO PORTLAND	23
3.2.1 Hidratação do cimento Portland	25
3.3 TIPOS DE CIMENTO	28
3.4 ESCÓRIA	31
3.4.1 Escória de alto-forno	31
3.4.2 Escória de fundição	33
3.5 LAMA DE CAL	34
3.5.1 Processo Kraft	34
3.5.2 Características dos resíduos	36
3.6 CIMENTO COM ESCÓRIA	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS	40
4.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	42
4.3.1 Distribuição granulométrica	42
4.3.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)	43
4.3.3 Termogravimetria (TG)	43
4.3.4 Difração de raios X (DRX)	43
4.4 PRODUÇÃO DAS MISTURAS	44
4.4.1 Balanço de massa para obtenção das misturas	44
4.4.2 O forno e a fusão das misturas	44
4.4.4.1 Caracterização das escórias resfriadas lentamente	45
4.5 PRODUÇÃO DOS COMPOSTOS CIMENTÍCIOS	45
4.6 ENSAIO MECÂNICO	45
4.6.1 Ensaio de compressão	45
4.7 ENSAIOS FÍSICOS	47
4.7.1 Ensaio de finura: área específica	47
4.7.2 Ensaio de tempo de início de pega	47
4.7.3 Ensaio de calor de hidratação	49

4.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	53
5.1.1 Caracterização da escória de fundição.....	53
5.1.1.1 Análise granulométrica	53
5.1.1.2 Análise química	54
5.1.1.3 Difração de Raios-X.....	54
5.1.1.4 Termogravimetria (TG).....	55
5.1.2 Caracterização da lama de cal	56
5.1.2.1 Análise granulométrica	56
5.1.2.2 Análise química	57
5.1.2.3 Difração de Raios-X.....	57
5.1.2.4 Termogravimetria (TG).....	58
5.1.3 Caracterização das escórias sintéticas.....	59
5.1.3.1. Análise química.....	59
5.1.3.2. Difração de Raios-X.....	60
5.1.3.3. Análise térmica	62
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AGLOMERANTES	64
5.2.1 Análise química	64
5.2.2. Finura – área superficial	64
5.3 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO	65
5.4 TEMPO DE INÍCIO DE PEGA.....	68
5.5 CALOR DE HIDRATAÇÃO	69
6 CONCLUSÃO	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

A reutilização ou reciclagem de materiais vem se tornando um tema relevante para que os conceitos de sustentabilidade possam estar de acordo e em sincronia com a economia, meio ambiente e sociedade. Dessa forma, a necessidade de reutilizar resíduos industriais tem motivado cada vez mais a investigação científica, visando minimizar o impacto ambiental provocado pelo acúmulo destes através do desenvolvimento de aplicações adequadas aos mesmos (RESCHKE, 2003).

Leite (2001) comenta que o mercado da construção civil se apresenta como uma das grandes alternativas para o consumo de materiais reciclados, pois a atividade de construção é realizada em qualquer região, o que já reduz custos, como o de transporte. Além disso, os materiais necessários para produção da maioria dos componentes de uma edificação não necessitam de sofisticação técnica e a abrangência de aplicações que um resíduo beneficiado pode ter é um ponto importante no conjunto da análise da possibilidade de sua reutilização. Portanto, a indústria do cimento deve encontrar novas estratégias que visam a diminuição das emissões de CO₂ e que sejam ambientalmente e economicamente viáveis, abrindo um campo amplo para pesquisas, buscando soluções para o cimento industrializado, aumentando a resistência e a durabilidade dos concretos. Esta preocupação também se aplica à escória ácida de fundição. Este resíduo, por apresentar quase nenhuma rota de reaproveitamento é, geralmente, encaminhado para aterros (RESCHKE, 2003).

Reschke (2003) enfatiza que da mesma forma que vem acontecendo com as escórias granuladas de alto-forno, que são utilizadas na fabricação de cimento, devido a sua característica reativa, a escória granulada de fundição, por apresentar propriedades cimentícias, sugere também ser usada para o mesmo fim, como material cimentante em concretos e argamassas na construção civil. No entanto, a correta utilização deste material reciclável depende de investigação científica, através do desenvolvimento de aplicações adequadas ao mesmo, ressaltando que o aproveitamento de um resíduo só pode ser considerado uma solução quando for aceitável, tanto técnica quanto economicamente.

De acordo com a norma NBR 16697 (2018), para uma escória poder ser utilizada na confecção de material cimentício, sua composição química deve obedecer à relação $((CaO+Al_2O_3+MgO) / SiO_2)$ maior que um, o que não se aplica a escória de fundição. Portanto, o seu emprego como material cimentício somente é possível com adequação da sua composição química.

Desta forma, estudos que possam viabilizar a utilização deste resíduo se torna necessário. A escória de fundição é constituída principalmente por SiO_2 , o que impede o seu uso na fabricação de cimento. Já o resíduo das indústrias de celulose, apresentam como principal constituinte CaO . Assim, este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade técnica da produção de cimento a partir de escória de fundições da região de Criciúma e do resíduo da indústria de celulose.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de cimentos confeccionados com o emprego de escória sintética produzida a partir da escória ácida de fundição e lama de cal visando a valorização destes resíduos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a escória ácida de fundição e o resíduo da indústria de celulose, para a utilização destes como matéria prima para produção de um cimento.
- Avaliar o desempenho mecânico dos cimentos produzidos com as escórias sintéticas para comparação de valores de referência da norma NBR 16697 (2018).
- Avaliar o início e fim de pega e calor de hidratação do cimento contendo a escória sintética com cimentos comerciais, visando determinar picos da reação de hidratação dos cimentos.
- Avaliar a potencialidade na utilização do cimentício produzido a partir da adição de escória sintética, como cimentos comerciais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIMENTO PORTLAND

O uso dos cimentos é antigo, sendo citado primeiramente com os gregos e os romanos, que utilizavam cinzas vulcânicas e cal, obtida a partir do aquecimento do carbonato de cálcio (CaCO_3), construindo obras que resistem ao tempo até hoje como o Panteão, Coliseu e a Basílica de Constantino (BATTAGIN, 2011).

Em 1824, Joseph Aspdin obteve uma patente para um cimento de qualidade superior, semelhante à pedra Portland (um calcário branco proveniente da ilha de Portland, UK). O material era preparado pela queima de uma mistura de CaCO_3 e argila (NEVILLE, 2016 apud ACORDI, 2017).

A ASTM C-150 (1999) define o cimento Portland como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem de clínqueres constituídos por silicatos de cálcio e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio.

O processo produtivo do clínquer/cimento engloba as etapas de extração das matérias-primas, britagem, moagem, clínquerização em forno rotativo, resfriamento rápido do clínquer, obtenção do cimento, moagem, armazenamento e expedição (BURUBERRI, SEABRA 2015). Na etapa de moagem são adicionados o gesso que é um inibidor do endurecimento inicial e ainda outros produtos, como a pozolana que tem a função de aumentar a resistência a meios agressivos e a permeabilidade e o fíler calcário que melhora a trabalhabilidade das pastas de cimento (ASTM C-150, 1999).

3.2 A QUÍMICA DO CIMENTO PORTLAND

Segundo Mehta e Monteiro (2014), as reações que acontecem no forno de cimento com a pedra calcária ($\text{CaO} + \text{CO}_2$) e a argila ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), na produção do clínquer, formam quatro compostos considerados os principais constituintes químicos do cimento, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Principais compostos do cimento.

Composto	Composição em óxido	Abreviação	Nome
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alita
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belita
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Celita
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Farrita

Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro, 2014.

A alita (C_3S) compreende, em massa, de 40 a 70% do clínquer. Esta se apresenta na forma de pequenos grãos, incolores e equidimensionais. A fase C_3S é fundamental para o aumento da resistência mecânica e endurecimento nos primeiros 28 dias após a hidratação do cimento (KIHARA; CENTURIONE, 2005; NEVILLE, 2016).

A belita (C_2S) pode apresentar três formas: $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, que existe em temperaturas acima de 1.450°C e se transforma em $\beta\text{-C}_2\text{S}$ em temperaturas próximas a 1.450°C , e o $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, que se forma a partir do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ em temperaturas de aproximadamente 670°C . Nos processos atuais de produção de clínquer, a forma predominante é o $\beta\text{-C}_2\text{S}$ com aparência de grãos arredondados e normalmente geminados (NEVILLE, 2016). A belita desempenha papel importante no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento em idades acima de 28 dias (BATTAGIN, 2011).

O C_3A contém impurezas como magnésio, sódio, potássio e sílica em sua estrutura cristalina (CINCOTTO, 2011). A reatividade do C_3A deriva da complexidade das estruturas formadas e a quantidade de vazios estruturais (MEHTA; MONTEIRO, 2014). É o componente mais reativo do clínquer, responsável pela pega do cimento (BATTAGIN, 2011).

O ferroaluminato tetracálcico é uma solução sólida e tem papel importante na resistência ao ataque de sulfatos nas estruturas de concreto. Assim como o aluminato tricálcico, o C_4AF possui impurezas e estrutura cristalina complexa caracterizada por grandes vazios estruturais (KIHARA; CENTURIONE, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Segundo Ramachandran e Beaudoin (1999) a ordem no índice de hidratação do cimento segue a sequência $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$, sendo que as taxas de hidratação dos compostos cimentícios podem variar

conforme tamanho do cristal, imperfeições, tamanho de partículas, distribuição de tamanho de partículas, taxa de resfriamento, área de superfície, presença de aditivos e temperatura.

Neville (2016 apud ACORDI, 2017) afirma que existem compostos secundários do clínquer presentes em pequenas quantidades como MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O e Na₂O. Dentre eles, os óxidos K₂O e Na₂O, conhecidos como álcalis, podem reagir com alguns agregados causando a desintegração do concreto.

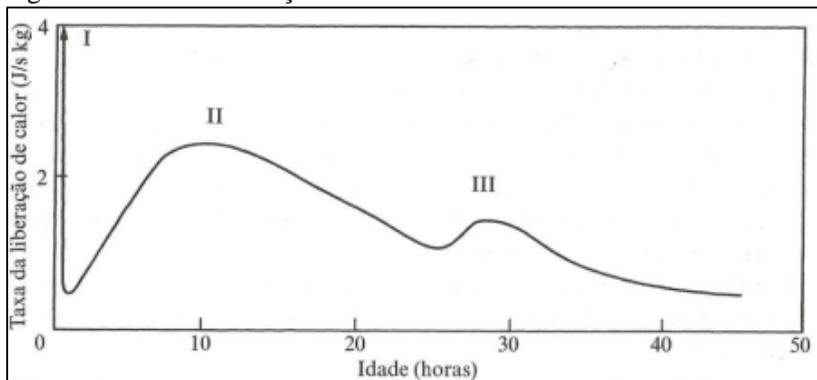
Após a obtenção do clínquer, é realizada a adição de sulfato de cálcio em proporções que variam de 2 a 5%, como o objetivo de regular o tempo de pega do produto de Cimento Portland (BATTAGIN, 2011).

3.2.1 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento inicia com a dissolução das partículas sólidas do cimento pela água formando íons, liberando calor. O acompanhamento da evolução dessas reações nas primeiras 72 horas é importante para a tecnologia de materiais cimentícios (CINCOTTO, 2011).

A figura 1 mostra a taxa de liberação de calor durante a hidratação de um determinado cimento Portland.

Figura 1 - Taxa de liberação de calor do cimento Portland.

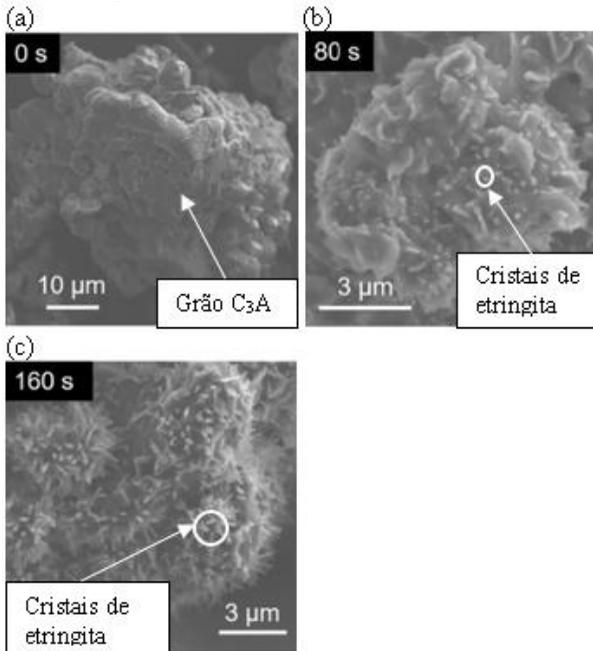


Fonte: Neville, 2016.

Analisando a figura 1, percebe-se três períodos durante a hidratação do cimento. O período 1 refere-se ao período de indução, que dura, aproximadamente 3 horas (GENG *et al.*, 2018). Nele, o único produto de hidratação formado (estável) é a etringita (C₆AS₃H₃₂). As

figuras 2 (a), 2 (b) e 2 (c) mostram a evolução dos cristais da etringita nos instantes iniciais do período de indução.

Figura 2 - Cristais de etringita formados nos instantes iniciais do período de indução (a) hidratação a 0 segundos, (b) hidratação a 80 segundos e (c) hidratação a 160 segundos.

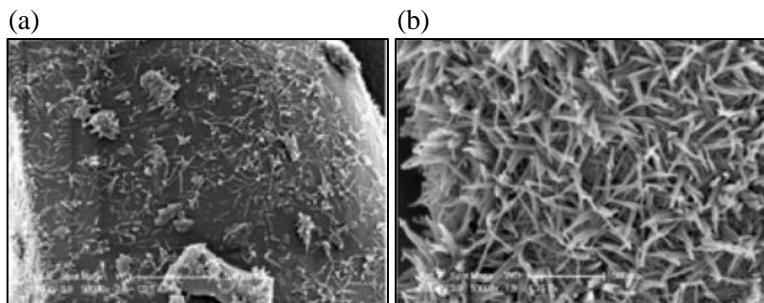


Fonte: GENG *et al.*, 2018.

Após o final do período I inicia-se o período de aceleração (período II). Neste período ocorre o principal pico de hidratação a, aproximadamente, 10 horas, que corresponde a hidratação da alita (C₃S) formando o Silicato de Cálcio Hidratado (CaO.SiO₂.H₂O). Cabe ressaltar que a fase de silicato tricálcico é que domina o processo de hidratação, especialmente em idades precoces, devido ao fato de formar o cristal (C-S-H) responsável pelo ganho de resistência e durabilidade da pasta de cimento endurecida. O cristal C-S-H apresenta uma morfologia lamelar, intrinsecamente complexo principalmente em relação às forças de ligação, formado por um empilhamento de partículas com espaçamento de 11 Å a 15 Å (RICHARDSON, 2008). Após o término do segundo período, inicia-se o período de desaceleração (período III), onde uma

menor quantidade de C_3S hidratada é gerada, com o esgotamento do sulfato de cálcio (SCRIVENER *et al.*, 2019; NEVILLE, 2016). As figuras 3 (a) e 3 (b) apresentam a morfologia do C_3S nos períodos de 40 minutos e 7 horas, respectivamente.

Figura 3 - Morfologia do C_3S nos períodos (a) após 40 minutos e (b) após 7 horas.



Fonte: Scrivener *et al.*, 2019.

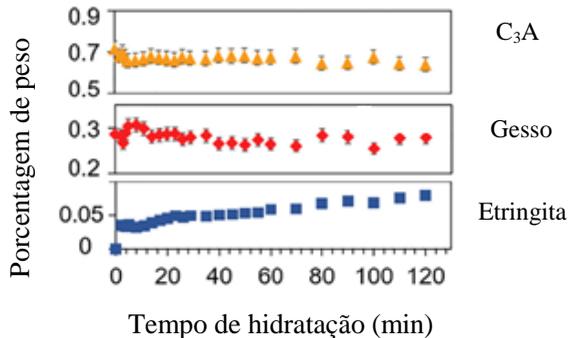
O Hidróxido de Cálcio ($Ca(OH)_2$) consiste num outro produto formado junto com o Silicato de Cálcio Hidratado, a partir da hidratação do cimento. Esta estrutura apresenta uma morfologia na forma de placas hexagonais empilhadas entre os grãos de cimento parcialmente hidratados e dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das impurezas no sistema. O tamanho dos cristais varia entre alguns micrômetros e algumas centenas de micrômetros, apresentando-se em formas não definidas ou até pilhas de placas geometricamente bem definidas. O excesso de hidróxido de cálcio na pasta prejudica as propriedades mecânicas e a resistência a ataques químicos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Segundo Silva (2005) as reações de hidratação dos aluminatos são caracterizadas pelo enrijecimento da pasta de cimento, onde a rápida reação do C_3A com a água provoca a perda da trabalhabilidade da pasta, promovendo o início de pega do cimento.

Por esta razão, há a necessidade da adição de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) para retardar a reação, ou seja, inibir parcialmente a reação do C_3A , condicionando a alita (C_3S) a um ambiente de maior saturação, favorecendo a formação do C-S-H. A presença de sulfato na hidratação dos aluminatos resulta no $C_6AS_3H_{32}$ (etringita), com forma acicular e em $C_3A_3S_3H_{24}$ (monossulfatos hidratados), na forma de placas hexagonais

delgadas (MINARD *et al.*, 2007). A figura 4 apresenta a influência do conteúdo de gesso (CaSO_4) na quantidade de formação da etringita.

Figura 4 – Relação do percentual de etringita formada com o conteúdo de gesso (CaSO_4).



Fonte: Geng *et al.*, 2018.

Analisando a Figura 4 percebe-se que o conteúdo de etringita formada evolui com o tempo, à medida que o conteúdo de gesso diminui.

Mehta e Monteiro (2014) comentam que alguns grãos não hidratados de clínquer, dependendo da distribuição, grau de hidratação e tamanho das partículas, podem ser encontrados na microestrutura, mesmo em idades mais avançadas. Primeiramente as partículas menores são dissolvidas com a adição da água, as partículas maiores reduzem de tamanho, já que os produtos de hidratação se cristalizam em torno destas. Devido à falta de espaço e em idades mais avançadas, a hidratação “interna” dos grãos do clínquer resulta na formação de um produto de hidratação muito denso, cuja morfologia, às vezes, parece uma partícula do clínquer original.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), as reações do C_3S resultariam na produção de 60% de $3\text{CaO}\cdot 2\text{SO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (silicato de cálcio hidratado) e 20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio), o que representa 80% do volume de sólidos da pasta de cimento completamente hidratada.

3.3 TIPOS DE CIMENTO

A resistência do concreto pode ser influenciada também pelo tipo de cimento. Merah e Krobba (2017, p. 884) realizaram uma pesquisa produzindo misturas de concreto com as utilizando os cimentos calcário do tipo II e cimento Portland comum (CP I). Nesta pesquisa, ensaios de

compressão foram realizados aos 7, 14 e 28 dias, obtendo-se os resultados de 17,75 MPa, 24,90 MPa e 30,37 MPa, respectivamente, utilizando o cimento CPI. Utilizando o cimento do tipo II, para as mesmas idades, os valores de resistência à compressão foram de 15,65 MPa, 22,09 MPa e 26,61 MPa, respectivamente.

O processo de hidratação nos concretos (que acarreta no ganho de resistência) consiste na redução progressiva do tamanho das partículas do cimento, à medida que um produto hidratado é formado. Assim, quanto mais fino for o cimento, maior será a velocidade de reação com o conseqüente ganho de resistência. A presença de adições minerais na fabricação do cimento é outro fator que influencia na sua resistência. (PASSUELO *et al.*, 2011, 625). A tabela 2 apresenta os teores dos componentes dos cimentos Portland.

Tabela 2 - Teores dos componentes de cimentos Portland.

Siglas	Classes de resistência	Componentes (% em massa)			
		Clínquer + sulfato de cálcio	Escória de alto-forno	Material pozolânico	Material carbônico
CPI	25-32-40	95-100		0-5	
CP I-S	25-32-40	90-94	0	0	6-10
CP II-E	25-32-40	51-94	6-34	0	0-15
CP II-Z	25-32-40	71-94	0	6-14	0-15
CP II-F	25-32-40	75-89	0	0	11-25
CP III	25-32-40	25-65	35-75	-	0-10
CP IV	25-32	45-85	0	15-50	0-10
CP V-ARI	-	90-100	0	0	0-10
RS	25-32-40				
BC	25-32-40			(*)	
CPB	25-32-40	-	-	-	-

(*) A composição depende do tipo original do qual é derivado

Fonte: NBR 16697 (2018) (adaptado pelo autor).

Durante o processo de hidratação do cimento, outro fator que deve ser considerado é o surgimento de rachaduras. Neste processo, efeitos térmicos são gerados como consequência do calor liberado. A diferença de temperatura entre o interior e a superfície externa dos elementos de concreto geram tensões térmicas, implicando no surgimento de rachaduras que prejudicam a durabilidade e vida útil dos elementos de concreto. Utilizar cimentos com menor calor de hidratação é um método de reduzir esse problema (BOFANG, 2014, p. 70). A tabela 3 apresenta a influência do tipo de cimento no calor de hidratação.

Tabela 3 - Impacto do tipo de cimento no calor de hidratação.

Tipo de cimento	Calor de hidratação (J/g) após:					
	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h
CEM I 42,5R	77	170	212	235	253	269
CEM II/B-S 32,5R	58	125	163	182	195	206
CEM II/B-V 32,5R	31	86	124	148	162	173
CEM III/A 32,5N-LH/HSR/NA	46	93	125	142	155	164
CEM V/A (S-V) 32,5R-LH/HSR/NA	43	106	147	167	180	190
VLH V/B (S-V) 22,5	16	46	71	87	98	108

Fonte: Batog e Giergiczny (2017) (adaptado pelo autor).

Analisando a tabela 3 percebe-se as variações dos valores de calor de hidratação em cada tipo de cimento até as 72 horas. O cimento do tipo CEM I 42,5R apresenta o maior valor de calor de hidratação, chegando a 269 J/g na idade de 72 horas. Isso se deve pelo fato dos cimentos do tipo I apresentarem um maior teor de clínquer em sua composição, que corresponde ao componente responsável pela formação do produto hidratado. Todos os cimentos citados na tabela 2 foram submetidos a ensaios de resistência à compressão nas idades de 2, 28 e 90 dias. Os cimentos que apresentaram maior calor de hidratação também apresentaram os maiores valores de resistência à compressão. Aos 90 dias o cimento CEM I 42,5 R apresentou o maior valor dos ensaios, chegando a 61,3 MPa. O cimento VLH V/B (S-V) 22,5 obteve o resultado de 45,4 MPa, resultando no menor valor de resistência à compressão aos 90 dias (BATOG; GIERGICZNY, 2017, p. 224).

3.4 ESCÓRIA

3.4.1 Escória de alto-forno

A obtenção de ferro gusa pelo alto-forno, além do produto de interesse, também gera outros produtos como poeiras, lamas e escórias. Destes, a escória de alto forno, talvez seja o subproduto mais importante, sendo empregado pela indústria cimenteira na confecção de cimentos (JUNCA, 2014; TELLES, 2014). A escória granulada de alto-forno, obtida sob forma granulada por resfriamento rápido em contato com a água, é constituída em sua maior parte de silicatos e alumino-silicatos de cálcio. Cabe ressaltar que o processo de resfriamento rápido, por não haver a formação de fases cristalinas, torna esse material amorfo. (ARRIBAVENE, 2012).

Markandeya *et al.* (2018) informam que a escória granulada de alto-forno moída é utilizada em concreto para reduzir o aumento da temperatura e melhorar a resistência a rachaduras precoces. Embora a substituição do cimento por escória deva reduzir o aumento da temperatura do concreto, vários estudos mostraram que a evolução do calor durante a hidratação da escória varia com a sua química. Ainda de acordo com os autores, CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO foram identificados na literatura como tendo influência na reatividade da escória. É geralmente aceito que a reatividade deste resíduo aumenta com o aumento da relação CaO/SiO₂, enquanto o efeito de Al₂O₃ e MgO não foi completamente explorado.

Cabe ressaltar que tal material só pode ser empregado devido as suas características químicas e físicas, como estrutura amorfa e basicidade (CaO/SiO₂) maior que 1.

Na tabela 4 são apresentados resultados referentes à composição química de escórias de alto-forno.

Tabela 4 - Composição química de escórias de alto-forno.

Autores	Liu <i>et al.</i> (2019)	Salvador <i>et al.</i> (2019)	Liu, Quin e Yu (2019)	Jia <i>et al.</i> (2019)	Angulo-Ramirez, Gutiérrez e Medeiros (2018)	Aliabdo, Elmoaty e Emam (2019)
Elementos	Porcentagem					
CaO	41,21	41,72	37,21	36,79	46,86	43,34
SiO ₂	34,38	31,1	32,99	35,10	31,99	36,74
MgO	8,22	5,71	10,98	9,34	1,05	3,21
MnO	-	-	-	0,75	-	-
Al ₂ O ₃	11,05	11,52	15,83	12,16	3,59	10,78
Na ₂ O	-	0,22	-	0,74	-	0,18
K ₂ O	-	0,5	-	0,48	0,39	0,17
TiO ₂	0,35	-	1,08	1,95	-	-
BaO	-	-	-	0,52	-	-
Fe ₂ O ₃	-	0,89	-	-	1,12	0,42
P	-	-	-	0,03	-	-
S	-	-	0,84	1,03	-	-
K	-	-	0,42	-	-	-
SO ₃	-	0,94	-	-	0,82	0,53
Fe total	-	-	0,44	0,5	-	-
Perda ao fogo	-	0,76	-	-	1,8	0,6
CaO/SiO ₂	1,2	1,34	1,13	1,03	1,46	1,18

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 4 nota-se que a composição da escória de alto-forno é composta principalmente por CaO e SiO₂, sendo que a basicidade binária (CaO/SiO₂) variou de 1,03 a 1,46. Em complemento, Arrivabene (2012) menciona que a basicidade média das escórias de alto-forno produzidas no Brasil é de 1,2.

3.4.2 Escória de fundição

A mesma utilização das escórias de alto-forno não pode ser dada às escórias geradas nas fundições da região de Criciúma, devido às mesmas apresentarem caráter ácido, ou seja, apresentam uma relação $\text{CaO/SiO}_2 < 1$. Neste tipo de escória não há formação das fases desejáveis para a aplicação em cimentos (silicatos de cálcio e alumínio) (ARRIVABENE, 2012; CARVALHO *et al.*, 2017; WANG, YAN e MI, 2012).

No Brasil, estudos envolvendo a utilização da escória de fundição são recentes. Dentre os trabalhos desenvolvidos neste tema, muito se tem estudado a substituição de agregados graúdos em concretos, na produção de asfalto e na substituição de cimento (efeito pozolânico).

Reschke (2003) estudou a substituição de cimento por escória granulada de fundição em concretos visando estudar a durabilidade decorrente da absorção de água por capilaridade e penetração de íons cloreto. Para isso, o autor estudou quatro valores de substituição (0%, 10%, 30% e 50% em volume) de cimento. Para a mesma relação água/aglomerante, o teor de água absorvida aumentou à medida que foi aumento o percentual de escória. O autor ainda menciona que a penetração de íons cloreto não foi significativamente prejudicada com a adição de escória.

Ceccatto (2003) estudou a utilização de escória granulada de fundição como substituto do cimento em concretos visando avaliar as propriedades mecânicas. Neste trabalho, foram feitas substituições de cimento, em volume, de 10, 30 e 50%, além de variação na relação água/aglomerante. Para determinação das propriedades mecânicas, os corpos de prova foram ensaiados aos 7, 28 e 91 dias. Como resultado, a autora menciona que a substituição de 10% resultou em valores de resistência mecânica similares aos concretos de referência.

Pagnussat (2004) realizou o estudo da utilização de escórias de fundição na produção de blocos de concretos para pavimentação. Neste trabalho, o autor substituiu parcialmente o cimento pela escória, bem como fez a substituição parcial do agregado miúdo pelo mesmo resíduo. Os teores de substituição estudados pelo autor foram de 10, 30 e 50% para ambos os casos. Segundo o autor, a substituição parcial de cimento pela escória diminuiu a resistência mecânica dos blocos à medida que se aumentou a quantidade de escória adicionada à mistura. O autor conclui que na substituição de 10%, os blocos apresentaram propriedades mecânicas muito próximas às dos blocos utilizados como referência. Com relação à resistência mecânica, concluiu-se que a substituição do

agregado fino pela escória culminou em perda na resistência mecânica para todas as misturas.

Um estudo mais recente foi desenvolvido por Ladomerský *et al.* (2016), onde os autores substituíram o agregado fino natural do concreto por escória granulada de fundição. Os autores realizaram a substituição de 25% em massa do agregado fino natural. Os resultados indicaram que a substituição do agregado fino pela escória granulada em concreto apresentou propriedades, tais como trabalhabilidade, módulo de elasticidade, penetração de água sob pressão e sucção capilar similares ou mesmo iguais ao concreto de referência.

3.5 LAMA DE CAL

A produção de papel e celulose vem crescendo a cada ano em todo o mundo e com ela a preocupação com os resíduos gerados pelo setor. No Brasil, a produção de celulose foi de 15,1 milhões ton e a de papel 10,4 milhões ton, crescimento de 8,2 e 1,8%, respectivamente, em relação ao último levantamento feito em 2012 (IBA, 2014).

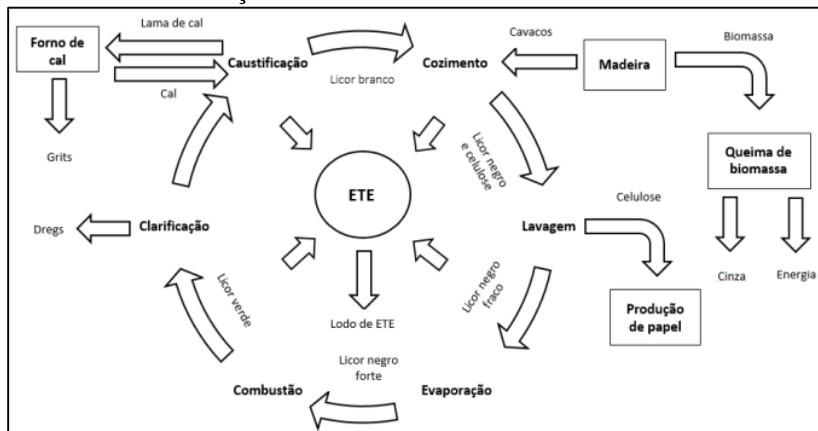
A celulose é a principal matéria-prima para a produção de papel, podendo ser classificada em fibras curtas e fibras longas, sendo seu comprimento diretamente ligado à resistência final que o papel adquire.

De forma abrangente pode-se dividir os processos produtivos de celulose em processos mecânicos, termomecânicos e termoquímico-mecânicos; processo de produção de celulose ao sulfato – Kraft (alcalino) e processo de produção de celulose ao sulfito (ácido). O processo Kraft é o processo mais utilizado em todo o país (SOUZA, 2008).

3.5.1 Processo Kraft

O processo Kraft, conforme mostra a figura 5, é dividido em 6 principais etapas: cozimento, lavagem, evaporação, combustão, clarificação e caustificação (NURMESNIEMI *et al.*, 2010).

Figura 5 - Processo Kraft e resíduos gerados: dregs, lama de cal, grits, cinzas e lodo da estação de tratamento de efluente - ETE e cinzas.



Fonte: Simão (2016).

A primeira etapa do processo é o cozimento, que utiliza uma solução química chamada licor branco (GARCÍA *et al.*, 2008) contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (CASTRO *et al.*, 2009) para separação da lignina e celulose. A digestão ocorre em um vaso de pressão (8,0 a 10,0 kg/cm²) com temperaturas variando de 110 a 120 °C (SOUZA, 2008) e pH ajustado entre 13 e 14 (BARRETTO, 2008). A digestão pode variar de 30 min a 3 h, podendo ocorrer em batelada ou em processo contínuo, apesar deste último ter sido o mais utilizado ultimamente, por ser mais econômico e gerar menos emissões atmosféricas odoríferas (SOUZA, 2008).

O licor negro vindo do digestor passa pelo processo de lavagem (segunda etapa) para separar as fibras (celulose) dos produtos químicos e demais resíduos do processo. A celulose obtida passa por várias outras etapas (diluição, refino e adição de reagentes químicos) para a produção de papel (CASTRO *et al.*, 2009; MIRANDA *et al.*, 2011), enquanto que o licor negro residual é submetido a um processo de recuperação dos químicos para produzir novamente o licor branco. Na recuperação do licor branco, a solução inicialmente passa por um evaporador e por um combustor para aumentar a concentração de sólidos. Na combustão, o licor negro é queimado para produzir uma mistura de sais dissolvidos (principalmente sulfetos, carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio e potássio) conhecida como smelt, cuja lavagem gera licor verde (MARTINS *et al.*, 2007). O licor verde passa por duas outras etapas: (i)

clarificação, onde os dregs são produzidos (CABRAL *et al.*, 2008), e a (ii) caustificação que regenera o licor branco com geração de lama de cal (MARTINS *et al.*, 2007; MIRANDA *et al.*, 2011). A lama de cal é usualmente calcinada para a regeneração do CaO (SOUZA, 2008), representando 90% do CaO utilizado na caustificação (RIBEIRO, 2010). O uso do CaO recuperado, vindo do forno de cal, é dissolvido em água em uma série de reatores, e o insolúvel (chamado grits) é removido (MARTINS *et al.*, 2007; NURMESNIEMI; PÖYKIÖ; KEISKI, 2007; WIROJANAGUD; TANTEMSPAYA; TANTRIRATNA, 2004).

3.5.2 Características dos resíduos

Na produção de celulose são considerados resíduos a casca, a lama de cal, os grits, os dregs, os lodos de ETE (primário e secundário) e as cinzas da caldeira de queima de biomassa. As cascas representam o maior percentual (24%), seguido pela lama de cal (22%), lodo de ETE (17%), “dregs” e “grits” (14%) e cinzas (11%), variando estas quantidades de acordo com cada empresa (BARRETTO, 2008). A lama de cal é um resíduo de coloração predominantemente branca e rico em carbonato de cálcio. Análises químicas e mineralógicas apresentadas na literatura (MARTINS *et al.*, 2007; PÉREZ-LÓPEZ *et al.*, 2010; ZHANG; WANG; JIANG, 2013) confirmam a predominância de CaCO_3 na lama de cal, tendo ainda CaO, Ca(OH)_2 e elementos como magnésio, potássio, sódio, cromo, manganês e ferro.

3.6 CIMENTO COM ESCÓRIA

Nguyen, Chang e Thymotie (2019) estudaram a influência do teor de escória do cimento no fluxo de calor gerado nas reações de hidratação. Foram analisados compostos cimentícios com 0%, 10%, 30% e 50% de escória. Os resultados do fluxo de calor obtido mostram que as amostras com 50% de escória apresentam um menor fluxo de calor. A resistência de compressão desses compostos também foi avaliada, onde aos 28 dias, o cimento com 50% de escória apresentou o maior resultado, de 61,90 MPa. Esse estudo também mostrou que com 50% de escória o tempo de início de pega foi maior, de 350 minutos. Foi possível perceber que o composto com 50% de escória apresentou em sua composição química, um menor percentual de CaO.

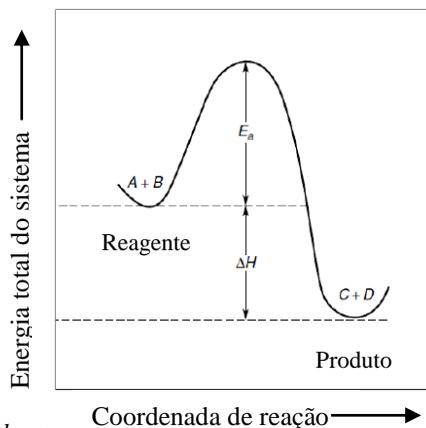
Liu *et al.* (2018) estudaram as propriedades do concreto de alto desempenho substituindo o cimento Portland comum por cimento com adição de escória. O cimento com adição de escória substituiu o cimento

Portland comum nas proporções de 0%, 25%, 50% e 65%. Os resultados mostram que com 25% de cimento com escória foi obtido a maior resistência à compressão aos 28 dias, sendo que este composto apresentou o segundo maior pico de hidratação no período aproximado de 10 horas.

Saedi, Behfarnia e Soltanian (2019) avaliaram o efeito da superfície específica na resistência do composto cimentício. Foram testados compostos a base de cimento com escória tendo as superfícies específicas de $2900 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Os resultados de resistência mecânica foram maiores para os compostos cimentícios com superfície específica de $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Zhang, Yang e Su (2019) investigaram o efeito da quantidade da Cal livre (CaO) presente no cimento na cinética de hidratação do cimento. Foram estudados cimento com teores de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de CaO. Os resultados desta pesquisa mostraram que, para uma temperatura ambiente de 20°C , o aumento da quantidade de CaO livre implicou no aumento da taxa de reação. A energia de ativação necessária para a reação dos cimentos com 20% de CaO livre resultou numa energia de ativação igual a $28,51 \text{ kJ/mol}$, enquanto os cimentos com 0% de CaO livre demandaram uma energia de ativação igual a $49,96 \text{ kJ/mol}$. Naber *et al.* (2019) descrevem que a energia de ativação consiste numa espécie de barreira a ser vencida para a formação de núcleos de cristais estáveis. A figura 6 apresenta o gráfico que representa a influência da energia de ativação na cinética de uma reação.

Figura 6 - Influência da energia de ativação na reação de formação de um produto.

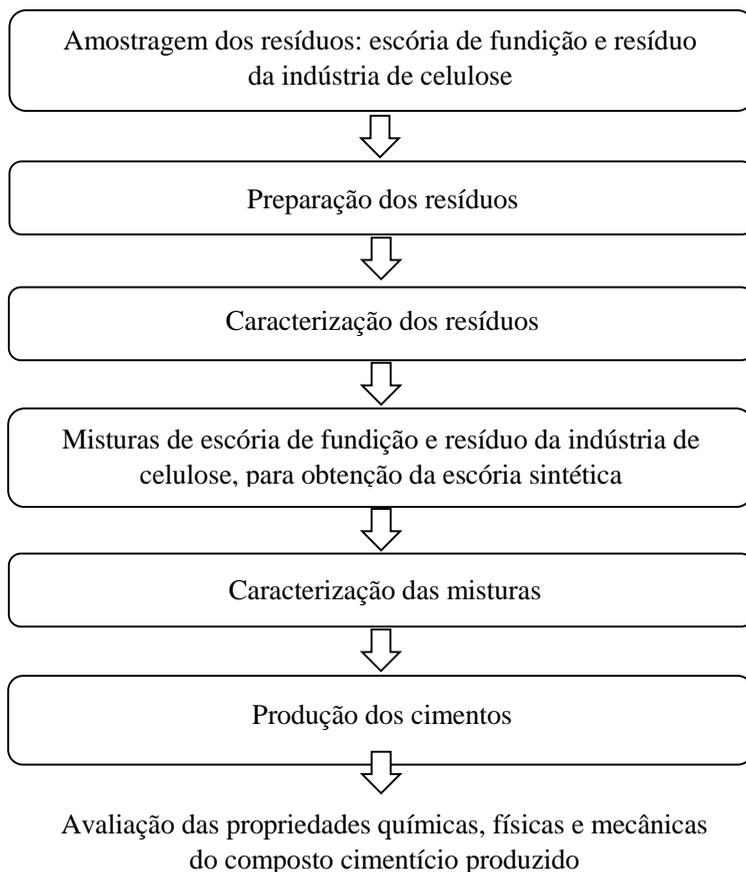


Fonte: Pang *et al.* (2013)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar a aplicação de escória de fundição e de resíduo da indústria de celulose na produção de um composto cimentício similar ao cimento CP II-E, desenvolveu-se um procedimento experimental, cujas atividades foram organizadas de acordo com as macroetapas apresentadas na figura 7.

Figura 7 - Etapas do procedimento experimental.



Fonte: Do autor (2019).

As misturas, realizadas durante as atividades, foram elaboradas no Laboratório de Materiais de Construção Civil – LMCC/IDT/UNESC e no

Laboratório de Valorização de Resíduos – LabValora/UNESC. As análises físicas e de resistência mecânica à compressão foram realizadas em laboratórios do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT/UNESC e nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT/UNESC. As análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X foram realizadas no SENAI em Criciúma - SC.

A seguir são descritos os materiais e os procedimentos utilizados em cada etapa da pesquisa.

4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais necessários para a realização desta pesquisa foram fornecidos por empresas particulares da região sul de Santa Catarina ou adquiridos de fornecedores locais.

A escória de fundição, provinda de uma empresa localizada no município de Morro da Fumaça, encontrava-se aglomerada, formando placas e contendo quantidade de ferro metálico.

A lama de cal, resíduo proveniente do final do processo de produção de papel ou celulose, fornecida por uma empresa localizada no município de Lajes, já estava sob a forma de pó.

Para a fabricação do cimento pretendido neste trabalho, foi utilizado o cimento Portland CP V-ARI (Cimento Portland de alta resistência inicial), adquirido de um fornecedor local. A escolha deste cimento para as misturas cimentícias deu-se pelo fato de sua composição não apresentar material pozzolânico e um percentual máximo de 15% de material carbonático ou fíler, evitando que o efeito do uso da mistura de escória de fundição e lama de cal fosse influenciado por outro tipo de adição pozzolânica.

Para a confecção dos corpos de prova de argamassa, utilizados nos ensaios de resistência à compressão, foi utilizada areia normatizada adquirida junto ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A areia atende a norma NBR 7214 (2015) sendo material de referência para ensaios de controle de qualidade dos cimentos Portland. A areia normal brasileira, como é chamada, é dividida em 4 frações granulométricas: grossa (retida entre as peneiras de abertura 2,4 e 1,2 mm), média grossa (entre 1,2 e 0,6 mm), média fina (entre 0,6 e 0,3 mm) e fina (retida entre 0,3 e 0,15 mm).

O cimento Portland CP II-E 32, da marca Tupi, adquirido de um fornecedor local, foi utilizado com o intuito de comparar os resultados obtidos com um cimento comercial e o cimentício produzido.

4.2 PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS

Não foi realizada nenhuma etapa de preparação para a lama de cal, uma vez que o resíduo, aproximadamente 20 kg, já estava na forma de pó. Todavia, se fez necessária a secagem do material em estufa, modelo MARCONI, por um tempo de 48 horas e na temperatura de 110 °C.

Para a escória de fundição, primeiramente, realizou-se moagem manual das placas, resultando em partículas com granulometria inferiores a 3 centímetros. Ao final desta etapa, foi obtido 20 kg de escória. Após este procedimento, a escória passou por um processo de moagem em um moinho de mandíbula, modelo PARVITEST. Em seguida, o material resultante foi moído novamente em um moinho de martelo, modelo MM MANCHESTER, na velocidade de 1650 rpm, a fim de triturar o material em partículas finas.

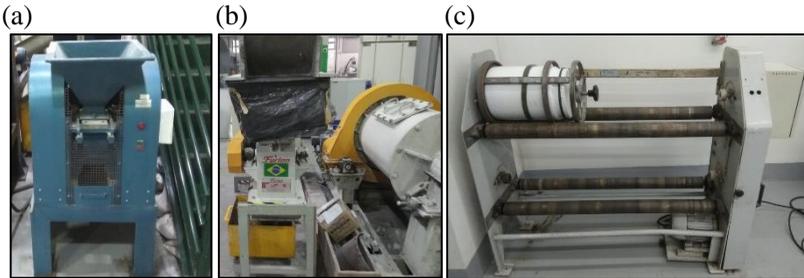
A amostra obtida após esta etapa de cominuição, foi submetida ao quarteamo para obtenção de amostras homogêneas, através do método de pilhas cônicas. Este método é indicado quando há um volume de material reduzido. Assim, a amostra foi disposta em forma de cone e dividida em quatro partes iguais, numeradas de 1 a 4. Posteriormente, formaram-se mais duas pilhas cônicas, onde uma pilha foi formada pelas partes ímpares e a outra pelas partes pares. A caracterização ocorreu somente com uma das pilhas formadas.

Em seguida, realizou-se uma separação magnética manual da escória ácida retirando cerca de 7,4% de ferro metálico. Este ferro é devido a remoção manual da escória do forno de fusão, carregando consigo ferro metálico.

A amostra resultante foi introduzida no moinho de bolas Gira-Jarros Certech, modelo CT 240, por um tempo de 40 minutos e na velocidade de 75 rpm, para pulverização da mesma. Todas estas etapas de moagem foram necessárias para se chegar a tamanho de partículas pequenas para a realização das etapas de análise química e difração de raios-X da escória de fundição. Em adição, a redução do tamanho de partículas da escória também teve a função de facilitar o contato deste resíduo com a lama de cal no processo de fusão.

As figuras 8 (a), 8 (b) e 8 (c) mostram os equipamentos utilizados para a moagem da escória de fundição, conforme a sequência do processo.

Figura 8 - Equipamentos utilizados para a moagem da escória de fundição: a) moinho de mandíbula; b) moinho de martelo; c) moinho de bolas



Fonte: Do autor (2019).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Objetivando conhecer as principais características dos resíduos estudados, foram realizados ensaios físicos, químicos e morfológico. Os ensaios físicos foram os de granulometria por difração a laser e por peneiramento. Os ensaios químicos realizados foram os de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e a análise termogravimétrica (TG). Por último, realizou-se o ensaio morfológico de difração de raios-X (DRX).

4.3.1 Distribuição granulométrica

O ensaio físico de distribuição granulométrica foi realizado por peneiramento para caracterizar a escória de fundição e por difração a laser para caracterizar a lama de cal.

A realização do ensaio de distribuição granulométrica por peneiramento aconteceu com a amostra de escória de fundição resultante da moagem do moinho de bolas. Este, atendeu os procedimentos padronizados pela norma NBR NM 248 (2003, p. 1 a 14). Se fez necessário equipamentos como fundo avulso de peneira, pincel, bandejas, agitador mecânico, balança de massa da marca PIZZOLO, modelo AC10K de 0,1% de resolução, estufa da marca MARCONI modelo MA035/1152 840 Watts, utilizada para a secagem das amostras dos resíduos, além do conjunto de peneiras normal e intermediária, da marca SOLOTEST. A secagem foi realizada durante um período de 24 horas a uma temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$.

Já para a lama de cal, a distribuição granulométrica foi feita por difração a laser. A amostra foi submetida a um analisador de partículas a laser via úmida, modelo CILAS 1064 Líquido, utilizando Poliacrilato de Sódio como agente dispersante, tendo água como meio líquido, numa faixa analítica de 0,04 - 500µm/100 Classes. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização do Iparque.

4.3.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

Para a caracterização química elementar das amostras de escória de fundição e de lama de cal, foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Uma alíquota de 30 gramas de escória de fundição e outra de lama de cal foram enviadas para o Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT/UNESC.

4.3.3 Termogravimetria (TG)

O ensaio de termogravimetria (TG) foi realizado a fim de avaliar o comportamento térmico das amostras de escória de fundição e de lama de cal, submetidas a uma mudança controlada da temperatura. Utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (DTA), por meio do equipamento SDT Q 600, da marca NETZSCH, modelo STA 449F3 JUPITER, localizado no laboratório de valorização de resíduos (LABVALORA). Para a realização do ensaio, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min, variando a temperatura de 30 até 1.100°C sob atmosfera de gás nitrogênio com fluxo de 60 mL/min.

4.3.4 Difração de raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar as espécies cristalinas existentes nas amostras de escória de fundição e lama de cal. Para isso, foi utilizado o difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD 6.000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å, voltagem de 30 kV e corrente elétrica de 30 mA. O filtro utilizado foi de níquel, leitura entre 3° e 80° (2 θ) e velocidade de 2°/min.

4.4 PRODUÇÃO DAS MISTURAS

4.4.1 Balanço de massa para obtenção das misturas

Após a caracterização química dos resíduos, foram preparadas as composições com variações de teores entre escória de fundição e lama de cal. Neste momento, foram realizados balanços de massa para atender a relação CaO/SiO_2 igual a 1, 1,2 e 1,4, com o intuito de produzir uma escória sintética (escória utilizada na composição do cimento Portland CP II-E comercial).

Os valores das basicidades foram definidos com base no critério da norma NBR 16697 (2018), onde a mesma impõe o valor mínimo da relação citada igual a 1; no valor médio da basicidade de escórias de alto-forno comumente empregadas na composição de cimentos, conforme mencionado por Arrivabene (2012) (em torno de 1,2); e na arbitragem de um valor superior, com variação de 0,2 de basicidade em relação ao ponto médio.

As composições elaboradas foram misturadas manualmente, visando a homogeneização destas.

4.4.2 O forno e a fusão das misturas

Após a produção das misturas nas basicidades 1, 1,2 e 1,4, iniciou-se o processo de fusão das mesmas. Para tanto, utilizou-se o forno da marca Jung, existente no laboratório de fundição, com capacidade de aquecimento de até 1300 °C.

As misturas foram colocadas em cadinhos de alumina para introduzi-los ao forno. A temperatura de fusão utilizada foi de 1300 °C, onde as mesmas permaneceram por 30 minutos nesta temperatura para garantir a completa fusão. Após a retirada do forno, executou-se o vazamento da escória sintética líquida em um recipiente com água em temperatura ambiente, visando um resfriamento rápido para obtenção de uma estrutura amorfa. Em seguida, o material produzido foi seco em estufa, modelo MARCONI, a uma temperatura de 105 °C por um tempo de 24 horas.

Nesta etapa também foi realizada uma segunda fusão das misturas com aproximadamente 100 g de cada mistura, nas mesmas condições de temperatura e tempo, seguida de um resfriamento lento. Cabe ressaltar que a amostra foi resfriada dentro do forno, sem taxa de resfriamento. Esta etapa foi realizada visando estudar as fases formadas nas escórias sintéticas.

4.4.4.1 Caracterização das escórias resfriadas lentamente

A caracterização das escórias resfriadas lentamente foi feita por DSC/TG e difração de raios-X, com os mesmos parâmetros mencionados nos itens 4.3.3 e 4.3.4, respectivamente.

4.5 PRODUÇÃO DOS COMPOSTOS CIMENTÍCIOS

De acordo com a norma NBR 16697 (2018) a composição do cimento Portland CP II-E deve apresentar os limites de escória granulada de alto-forno entre 6 e 34%, de clínquer e sulfatos de cálcio entre 51 a 94% e de material carbonático entre 0 a 15%, fixados em relação à massa total do aglomerante. Desta forma, foi elaborada uma programação experimental com o intuito de investigar a variação da basicidade da escória sintética e o teor de escória adicionado ao cimento. Para isso, foi realizada uma programação experimental 2²+2 (duas repetições que representam dois graus de liberdade do ponto central do planejamento estatístico). A tabela 5 apresenta os cimentos produzidos.

Tabela 5 – Compostos cimentícios produzidos a partir da programação experimental.

Experimentos	Fatores	
	Basicidade binária	Escória sintética (%)
CC1	1,0	6
CC2	1,0	34
CC3	1,4	6
CC4	1,4	34
CC5	1,2	20
CC6	1,2	20

Fonte: Do autor (2019).

4.6 ENSAIO MECÂNICO

4.6.1 Ensaio de compressão

Para determinar a resistência à compressão das argamassas produzidas a partir dos compostos cimentícios e das argamassas de referência, produzidas com os cimentos CP II-E 32 e CP V – ARI

comercializados, foram confeccionados, para as idades de 3, 7 e 28 dias de cura, quatro corpos de prova para cada composição.

Para a elaboração dos corpos-de-prova foi adotado um traço de referência de proporção 1:3:0,50 (cimento:areia:água/cimento, em massa), conforme preconiza a norma NBR 7215 (1997).

O cimento utilizado para compor os compostos cimentícios, nas basicidades e adições de escória sintética definidas, foi CPV-ARI, a areia foi a padrão brasileira, misturando as 4 faixas granulométricas na mesma proporção – NBR 7215 (1997) - e a relação água/cimento foi fixada em 0,50.

Os procedimentos de moldagem e cura dos corpos-de-prova de argamassa seguiram os padrões definidos pela norma NBR 7215 (1997, p. 1 a 8). Foram utilizados moldes metálicos cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. O adensamento foi realizado de forma manual por meio de soquete, com 25 mm de diâmetro por 170 mm de comprimento. Após a moldagem, os corpos-de-prova foram submetidos a um período de cura inicial ao ar, a uma temperatura de 23 ± 2 °C durante as primeiras 24 horas. Terminado o período inicial de cura, estes foram retirados das formas e imersos em tanque de água saturada de cal, onde permaneceram até o momento do ensaio. Decorridos 3, 7 e 28 dias, os mesmos foram capeados com enxofre e submetidos ao ensaio de resistência à compressão.

O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi a prensa PC200CS, da marca EMIC, respeitando uma velocidade constante de carregamento de 0,25 MPa/s e velocidade máxima de 225 kN/s. Com o rompimento do corpo-de-prova, obteve-se a força máxima alcançada, em Newtons. Aplicando a equação 1, a partir da força máxima alcançada e do diâmetro do corpo-de-prova, foi possível obter a resistência à compressão das argamassas.

$$f_c = \frac{4*F}{\pi*D^2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

f_c = resistência à compressão, em megapascal (MPa);

F = força máxima alcançada, em Newtons (N);

D = diâmetro do corpo-de-prova, em milímetros (mm).

4.7 ENSAIOS FÍSICOS

Os ensaios físicos realizados nesta pesquisa foram os de finura: área específica, tempo de início e final pega e calor de hidratação. Esses ensaios foram realizados no Iparque – Instituto de Engenharia e Tecnologia da UNESC.

4.7.1 Ensaio de finura: área específica

O ensaio de Finura: área específica ou superfície específica (superfície referida à massa) é medida pela comparação com uma amostra de cimento de referência pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). A determinação da superfície específica tem como objetivo checar a uniformidade do processo de moagem. Cabe ressaltar que, conforme indica a norma NBR 16372 (2015), o método de permeabilidade ao ar pode não fornecer resultados significativos para cimentos contendo materiais ultrafinos. Os procedimentos para a realização deste ensaio seguiram as padronizações determinadas pela norma NBR 16372 (2015).

Quanto aos equipamentos necessários, utilizou-se o aparelho de permeabilidade Blaine, cronômetro com leitura de 0,2 s, e precisão (ou exatidão) de 1% e balança com resolução de 1 mg (para cimento). Esses equipamentos também são padronizados pela norma NBR 16372 (2015).

4.7.2 Ensaio de tempo de início de pega

O ensaio de tempo de início de pega teve como objetivo determinar o tempo de pega da pasta de cimento Portland utilizando o aparelho de Vicat. O tempo de início de pega é, em condições de ensaio normalizadas, o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa base. Este ensaio expressa o instante em que ocorrem as reações químicas envolvendo os constituintes do cimento. É o instante em que se inicia a formação de cristais para o ganho de resistência do cimento e a consequência é o endurecimento gradativo de toda a massa envolvida (ABCP, 2004).

Os procedimentos de moldagem dos corpos-de-prova de pasta de cimento para os ensaios de tempo de início de pega seguiram os padrões definidos pela norma NBR 16606 (2018).

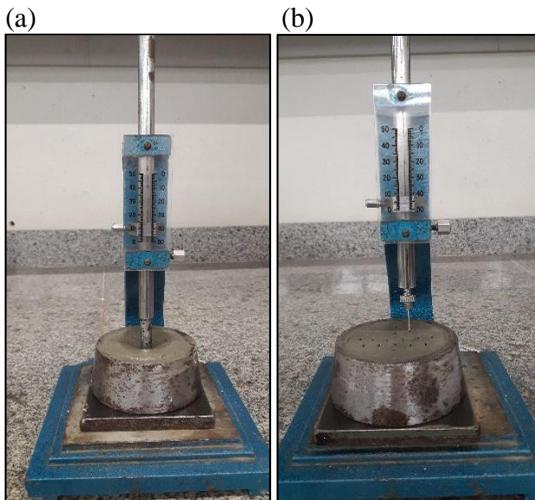
Para a determinação da pasta de consistência normal do composto cimentício e dos cimentos de referência, CP II-E 32 e CP V – ARI comercializados, foi utilizado 500 g de cimento (em massa) e as relações água/cimento (em massa) iguais a 0,30, 0,30 e 0,33, respectivamente.

Ressalta-se que o ensaio de tempo de início e final de pega foi realizado apenas para o composto cimentício que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica à compressão, ou seja, o composto CC5 – basicidade 1,2 com adição de 20% de escória sintética.

Para a realização dos ensaios foram utilizados moldes metálicos tronco-cônicos com 80 mm de diâmetro na base maior, 70 mm de diâmetro na base menor e 40 mm de altura. O adensamento foi executado de forma manual por meio de espátula metálica. Imediatamente após o enchimento dos moldes com a pasta de cimento, estes ficaram condicionados a temperatura do ar ambiente no intervalo de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, a fim de evitar a perda de água necessária para a hidratação do cimento.

Este ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos padronizados pela norma NBR 16607 (2018) e os equipamentos necessários conforme preconiza a norma NBR 16606 (2018). As figuras 9 (a), 9 (b) e 9 (c) ilustram a determinação da consistência normal, do início e final de pega da pasta do cimento CP II-E, respectivamente.

Figura 9 - Determinação da consistência normal (a) e do início de pega do cimento (b).



Fonte: Do autor (2019).

4.7.3 Ensaio de calor de hidratação

Conforme Viecili, Hastenpflug e Girardi (2018) a calorimetria mede o acréscimo de temperatura produzida pelas reações no decorrer do tempo. Objetivando determinar as reações de hidratação do cimento ao longo das primeiras idades e assim correlacionar com os resultados obtidos nos ensaios de pega e resistência mecânica, realizou-se ensaios calorimétricos nas pastas de cimento, produzidas com o composto cimentício que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica à compressão (CC5) e para os cimentos de referência, CP II-E 32 e CP V – ARI comercializados.

Para este ensaio foi utilizado um sistema de aquisição de dados, por meio de um dispositivo eletrônico Data logger, marca Novus, conectado a um computador e termopares tipo k.

A pasta de cimento utilizada na confecção dos corpos-de-prova para a realização dos ensaios de calor de hidratação foi produzida conforme procedimento da norma NBR 16606 (2018) e com as mesmas relações água/cimento das pastas de consistência normal produzidas para os ensaios de tempo de início e final de pega. Com a amostra recém misturada foi colocado 450 g da pasta em um molde cilíndrico de policloreto de polivinila (PVC), com 75 mm de diâmetro e 100 mm de altura, acoplando a estes tampas em ambas as faces, conforme mostra a figura 10. O adensamento foi executado de forma manual por meio de espátula metálica.

Figura 10 - Molde utilizado para a confecção dos corpos-de-prova na realização dos ensaios de calor de hidratação.



Fonte: Do autor (2019).

Com o recipiente preenchido, foi introduzido o termopar e o mantido no centro da amostra. A passagem do fio do termopar para leitura

da temperatura da amostra foi feita através de orifício na face superior do recipiente para minimizar a perda de calor durante o ensaio.

Após este processo, o recipiente foi mantido dentro de uma caixa de isopor com espessura de paredes de 2 cm, altura de 20 cm, comprimento de 30 cm, preenchida internamente com manta de lã de vidro de modo a acomodar o recipiente da amostra de ensaio e permitir que a perda de calor para o meio fosse a mínima possível, sendo a evolução da temperatura atribuída ao calor de hidratação. Esta caixa permaneceu em uma sala climatizada sendo sua temperatura mantida em 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar igual a 55%. Cabe ressaltar que as amostras foram ensaiadas individualmente.

O ensaio de calor de hidratação foi iniciado após a amostra ser acomodada na caixa revestida e a tampa então fechada. Salienta-se que também foi acoplado ao Data logger um sensor externo (termo par) a fim de controlar simultaneamente a temperatura ambiente. Cada um dos ensaios teve duração de 3 dias. As figuras 11 (a), 11 (b) e 11 (c) mostram, respectivamente, as etapas do procedimento.

Figura 11 – (a) preparação da caixa de isopor para acondicionamento e isolamento do recipiente contendo a amostra a ser ensaiada; (b) colocação do termopar na amostra de ensaio; (c) ensaio em andamento; sistema de aquisição de dados.



Fonte: Do autor (2019).

4.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Após a obtenção dos resultados experimentais, foram avaliadas as significâncias estatísticas das variáveis independentes basicidade e percentual de adição de escória sintética nos compostos cimentícios. O planejamento experimental utilizado foi o fatorial 2^2 com dois pontos centrais. Os métodos estatísticos utilizados foram ANOVA, Pareto e *Means Plot*. Foram considerados significantes as combinações dos resultados de resistência à compressão que tiveram o valor P-valor $\leq 0,1$, que corresponde a confiabilidade igual ou acima de 90%. Tal variação da confiabilidade se explica pela imprecisão dos métodos de ensaio. Essas análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

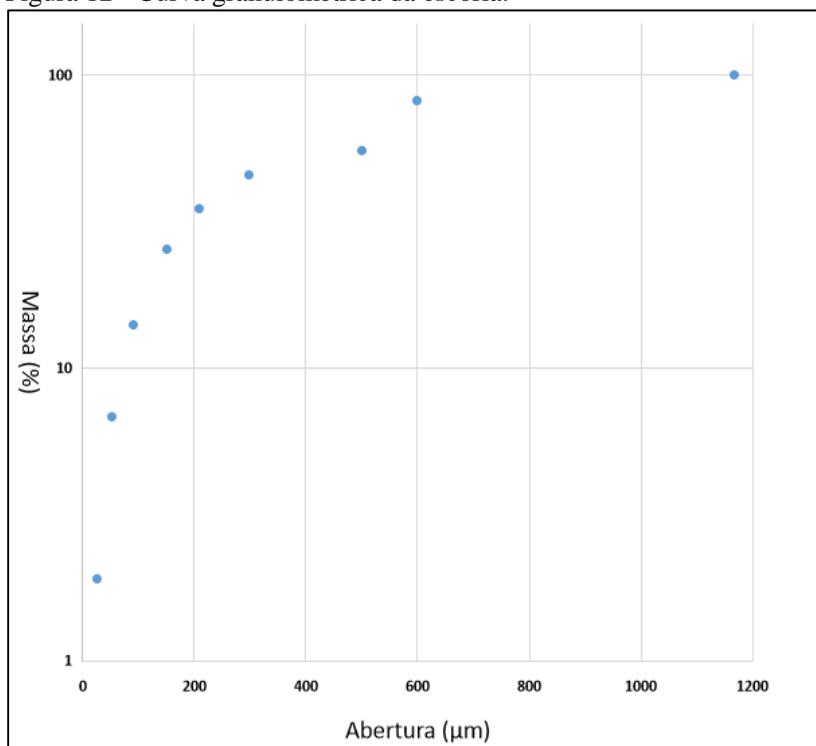
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

5.1.1 Caracterização da escória de fundição

5.1.1.1 Análise granulométrica

A figura 12 apresenta o resultado obtido da análise granulométrica da escória.

Figura 12 - Curva granulométrica da escória.



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a figura 12 observa-se, através da curva de distribuição granulométrica, que o referido resíduo apresenta valores de partículas de 25 até 1200 μm . Sendo que 14% destas estão abaixo de 90 μm , 55% menores do que 500 μm e a 81% inferiores a 600 μm .

5.1.1.2 Análise química

A tabela 6 apresenta a composição química da escória de fundição, após a separação magnética.

Tabela 6 - Composição química da escória de fundição (%).

Composição química	Escória de fundição (%)
Al ₂ O ₃	19,95
CaO	1,96
Fe ₂ O ₃	7,04
MnO	27,51
MgO	1,36
K ₂ O	0,61
Na ₂ O	0,34
SiO ₂	41,23
Total de perda ao fogo	-
(CaO+Al ₂ O ₃ +MgO)/SiO ₂	0,56

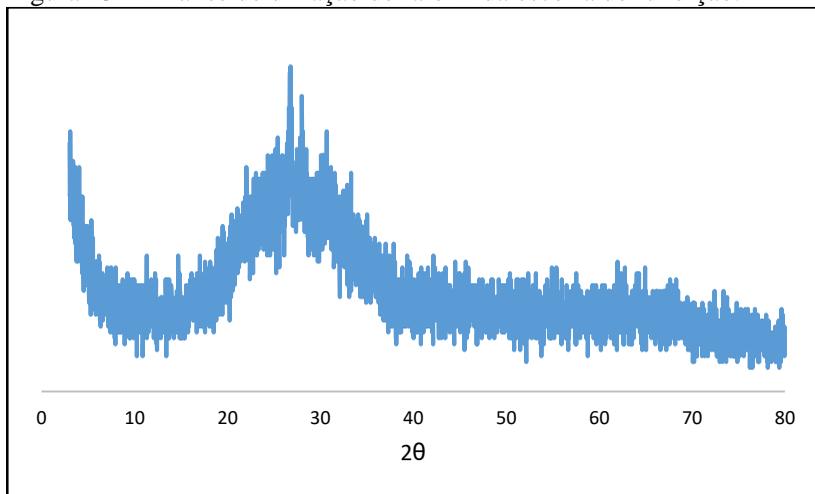
Fonte: Do autor (2019).

Observa-se na tabela 6 que a escória de fundição é composta principalmente por SiO₂ (41,23%). Conforme exposto no item 5.1.3, a norma NBR 16697 (2018) afirma que para uma escória poder ser utilizada na confecção de material cimentício, ela deve apresentar a relação ((CaO+Al₂O₃+MgO)/SiO₂) maior que um. A escória de fundição utilizada neste trabalho apresenta uma relação de 0,56. Portanto, o seu emprego como material cimentício somente é possível com adequação da sua composição química.

5.1.1.3 Difração de Raios-X

A figura 13 apresenta os resultados obtidos da análise de Difração de Raios-X para a escória de fundição.

Figura 13 – Análise de difração de raio-X da escória de fundição.



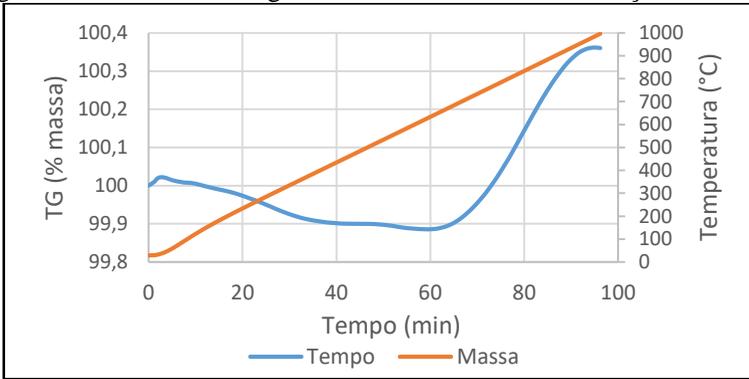
Fonte: Do autor (2019).

Nota-se, a partir da figura 13, que a escória de fundição é amorfa devido à ausência de picos de fases cristalinas. Cabe ressaltar que a reatividade de uma pozolana é influenciada pelo teor de material amorfo presente.

5.1.1.4 Termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos do ensaio de termogravimetria (TG) para a escória de fundição, podem ser observados na figura 14. Nota-se, a escória de fundição não apresentou perda de massa.

Figura 14 – Análise termogravimétrica da escória de fundição.



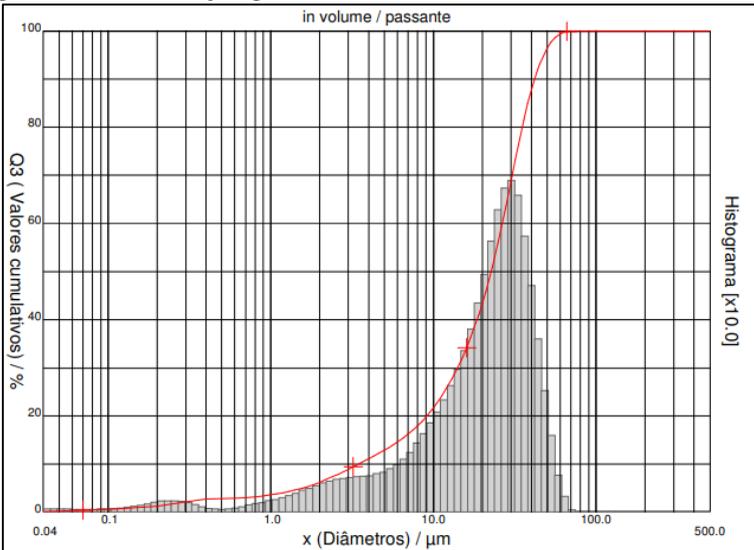
Fonte: Do autor (2019).

5.1.2 Caracterização da lama de cal

5.1.2.1 Análise granulométrica

A figura 15 mostra o resultado da análise granulométrica da lama de cal.

Figura 15 - Distribuição granulométrica da lama de cal.



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a figura 15, nota-se que a faixa granulométrica deste resíduo está compreendida entre 0,04 até 71 μm . Além disso, 10% das partículas são menores que 3,46 μm , 50% inferior a 22,67 μm e de 90% menor que 41,93 μm .

5.1.2.2 Análise química

A tabela 7 apresenta a composição química da lama de cal.

Tabela 7 - Composição química da lama de cal (%).

Composição química	Lama de cal (%)
Al_2O_3	0,18
CaO	55,53
Fe_2O_3	0,18
MnO	0,03
MgO	0,34
K_2O	0,01
Na_2O	2,58
SiO_2	1,00
Total de perda ao fogo	40,07
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} / \text{SiO}_2$	56,05

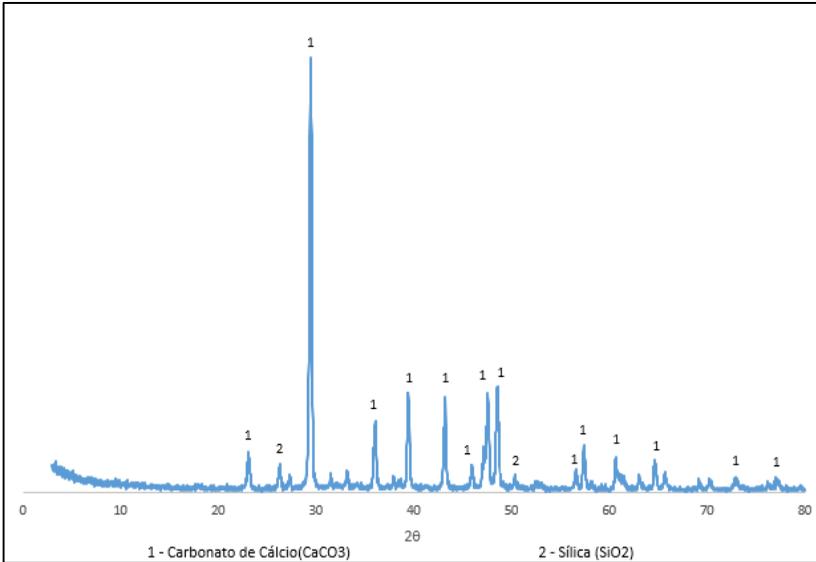
Fonte: Do autor (2019).

Observa-se, analisando a tabela 7, que a lama de cal é composta predominantemente por CaO (55,53%). Observa-se também que a perda de massa devido a calcinação do carbonato de cálcio foi de 40,07%. Estes resultados estão de acordo com os dados descritos no trabalho de Milak (2018), onde a autora determinou que a lama de cal tem 53,55% de CaO com uma perda ao fogo de 42,25%.

5.1.2.3 Difração de Raios-X

A figura 16 apresenta os resultados obtidos desta análise para a lama de cal.

Figura 16 – Análise de difração de Raios-X da lama de cal.



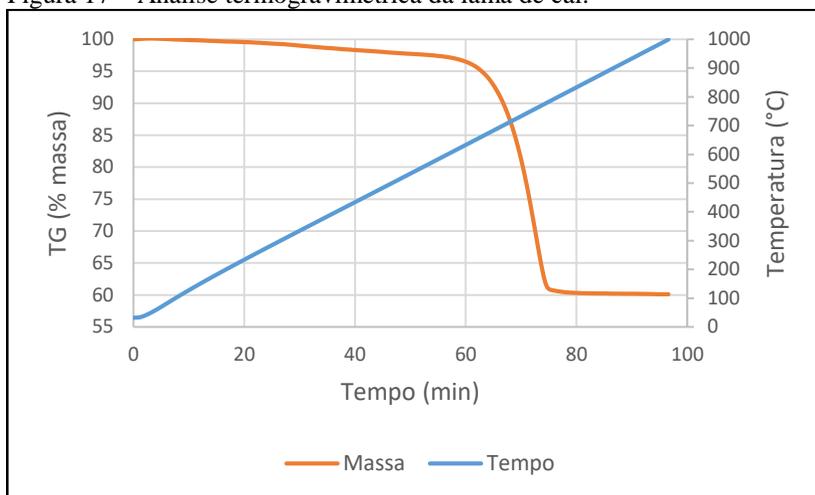
Fonte: Do autor (2019).

A difração de raios-X da lama de cal apresentou picos de CaCO_3 e SiO_2 , demonstrando que o CaO está presente na forma de carbonato.

5.1.2.4 Termogravimetria (TG)

Os resultados obtidos do ensaio de termogravimetria (TG) para a lama de cal, podem ser observados na figura 17.

Figura 17 – Análise termogravimétrica da lama de cal.



Fonte: Do autor (2019).

A curva de TG, conforme pode ser notado na figura 17, mostrou que a maior taxa de perda de massa da lama de cal foi entre 600 e 800 °C, o que resultou em um total de 40,07 %. Esta perda de massa é proveniente da reação de decomposição do CaCO_3 , estrutura observada no ensaio de Difração de Raios X (DRX) (Figura 16), conforme apresentado na Equação 2 (He *et al.*, 2020).



5.1.3 Caracterização das escórias sintéticas

5.1.3.1. Análise química

A tabela 8 apresenta as composições químicas das escórias sintéticas nas basicidades 1, 1,2 e 1,4 calculadas por balanço de massa.

Tabela 8 - Composição química obtidas por balanço de massa das escórias sintéticas utilizadas na confecção dos cimentos.

Composição química	Basicidade 1		Basicidade 1,2		Basicidade 1,4	
	Escória de fundição (% em massa)	Lama de cal (% em massa)	Escória de fundição (% em massa)	Lama de cal (% em massa)	Escória de fundição (% em massa)	Lama de cal (% em massa)
	69,7	30,3	65,3	34,7	61,8	38,2
Al ₂ O ₃	14,0		13,1		12,4	
CaO	29,4		33,4		36,6	
Fe ₂ O ₃	5,0		4,7		4,5	
MnO	19,2		18,0		17,0	
MgO	1,1		1,1		1,1	
K ₂ O	0,5		0,4		0,4	
Na ₂ O	1,5		1,7		1,9	
SiO ₂	29,2		27,5		26,1	

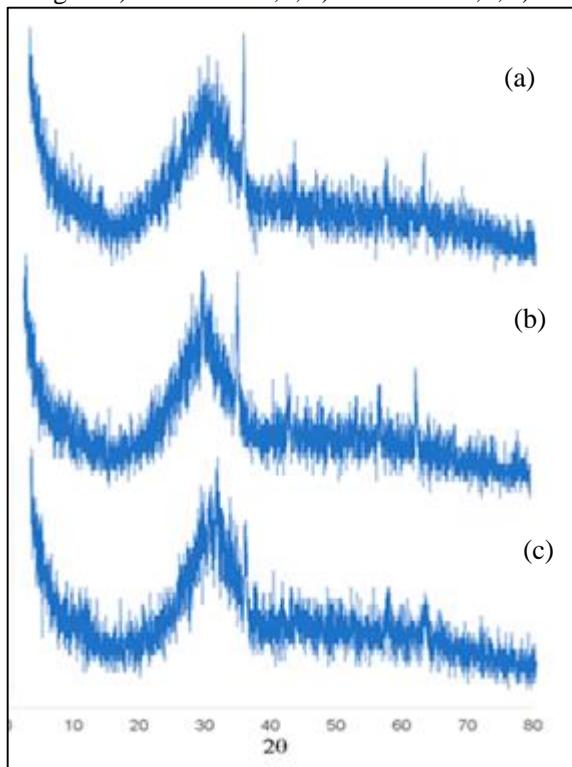
Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 8 percebe-se que para aumentar a basicidade das escórias foram necessários aumentar os teores de CaO e diminuir os teores de SiO₂.

5.1.3.2. Difração de Raios-X

A figura 18 apresenta os espectros de difração de Raios-X das escórias sintéticas de basicidade 1,0, 1,2 e 1,4 resfriadas com água.

Figura 18 – Análises de difração de raios-X das escórias sintéticas resfriadas em água. a) basicidade 1,0; b) basicidade 1,2; c) basicidade 1,4.

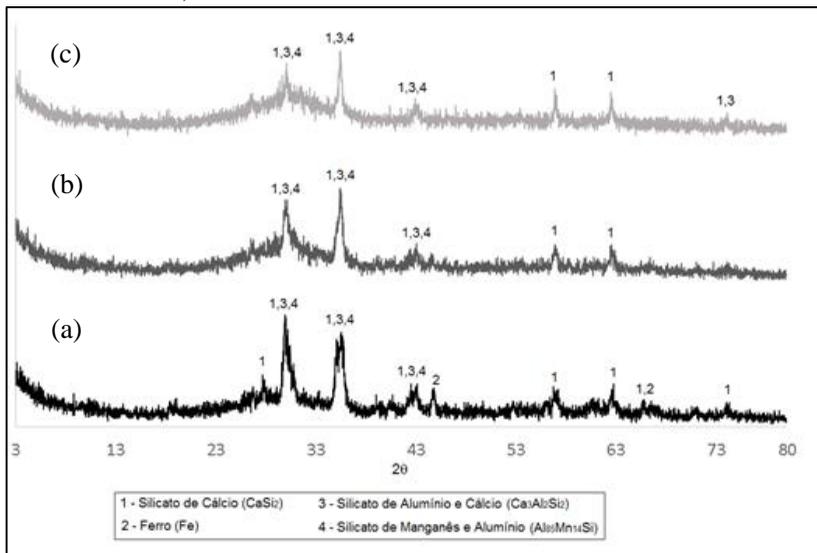


Fonte: Do autor (2019).

Nota-se que todas as escórias sintéticas formadas após os processos térmicos que envolveram resfriamento rápido, apresentaram estrutura amorfa (metaestável), sendo esta uma característica descrita na norma NBR 16697 (2018) para utilização de escória de alto-forno em cimento.

A figura 19 apresenta as difrações de raios-X das escórias resfriadas lentamente.

Figura 19 - Difração de raios-X das escórias sintéticas submetidas a um resfriamento lento. a) Basicidade de 1,0; b) Basicidade de 1,2; c) Basicidade de 1,4.



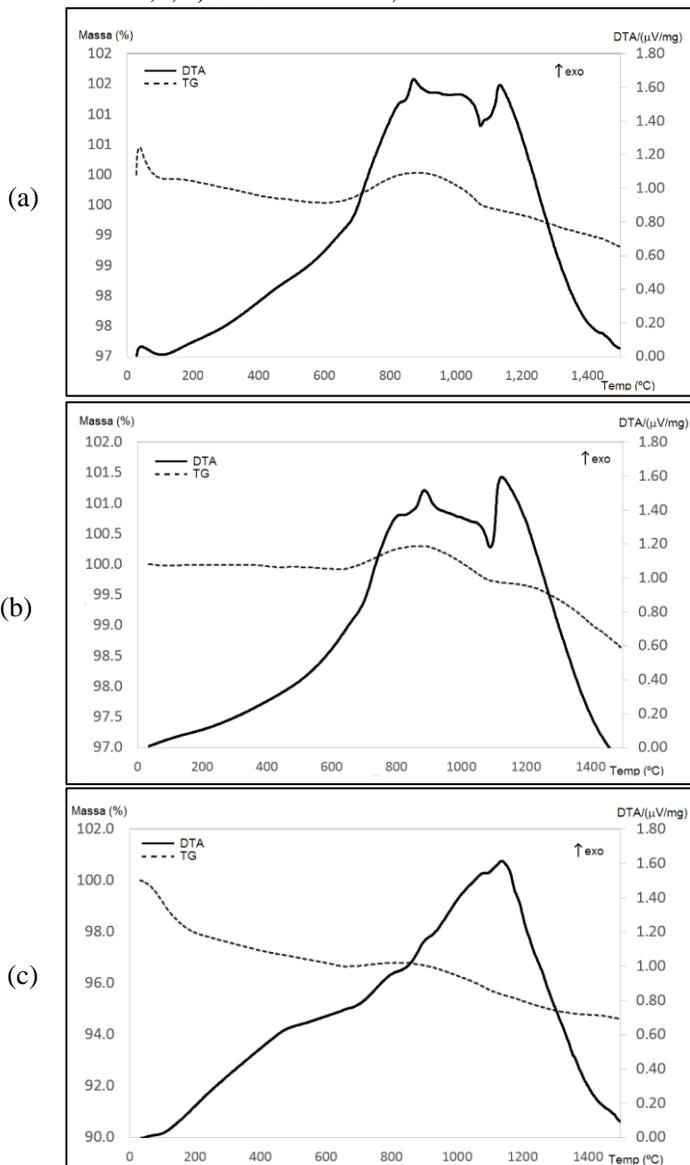
Fonte: Do autor (2019).

Nota-se a predominância de picos das fases silicato de cálcio (CaSi_2). Além disso, foram encontrados picos de silicatos de alumínio e cálcio e silicatos de alumínio e manganês que são presentes no cimento como $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2$ e $\text{Al}_8\text{Mn}_{14}\text{Si}$ (SEKHAR, 2018).

5.1.3.3. Análise térmica

O resultado das análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das escórias sintéticas de basicidade 1,0, 1,2 e 1,4 pode ser observado nas figuras 20 (a), 20 (b) e 20 (c), respectivamente.

Figura 20 - Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das escórias sintéticas resfriadas rapidamente. a) Basicidade de 1,0; b) Basicidade de 1,2; c) Basicidade de 1,4.



Fonte: Do autor (2019).

Observando as linhas de DTA, nota-se picos exotérmicos em comum nas misturas a, b, c respectivamente em 883°C, 885°C e 887°C, estes possivelmente são picos de cristalização da escória obtidas durante o aquecimento (ALVES *et al.*, 2018). Já em 1075°C, 1093°C e 1095°C respectivamente, observa-se picos endotérmicos de fusão das misturas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AGLOMERANTES

5.2.1 Análise química

A tabela 9 apresenta os resultados das análises químicas dos cimentos CP V e CP II-E.

Tabela 9 - Resultados da análise química dos cimentos CP V - ARI e CP II-E.

Composição química	CPV – ARI (%)	CP II – E (%)
Al ₂ O ₃	6,46	5,49
CaO	52,21	55,03
Fe ₂ O ₃	2,97	2,2
MnO	0,08	0,2
MgO	5,78	2,41
K ₂ O	1,12	0,93
Na ₂ O	0,27	0,32
SiO ₂	22,84	21,83
TiO ₂	0,35	0,27
SrO	0,08	0,32
P ₂ O ₅	-	0,15
Perda ao fogo	5,14	8,72

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 9 percebe-se que o somatório das quantidades de Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ e SiO₂, para os cimentos CP V–ARI e CP II–E, de 84,48% e 84,55%, respectivamente.

5.2.2. Finura – área superficial

A tabela 10 apresenta os resultados da área superficial dos cimentos com adição de escória sintética, cimento CP V–ARI e cimento CP II–E.

Tabela 10 - Área superficial dos compostos cimentícios.

Composto cimentício	Área superficial (cm²/g)
CC1	14385,56
CC2	13375,60
CC3	15197,91
CC4	13425,41
CC5	14009,40
CC6	13961,67
CP II	10139,26
CP V	12228,40

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 10 percebe-se que os maiores valores de área superficial foram obtidos com os cimentos a base de escória sintética. Em relação aos cimentos CP II-E e CP V-ARI, percebe-se que o CP V-ARI apresenta uma maior área superficial, de 12.228,40 cm²/g.

5.3 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

A tabela 11 apresenta os resultados de compressão das argamassas aos 3, 7 e 28 dias.

Tabela 11 - Resultados de compressão das argamassas.

Amostras	Média das resistências (MPa)			Desvio padrão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias
CC1	17,93	20,35	29,49	1,38	4,08	1,56
CC2	12,92	15,66	18,35	0,84	1,91	1,42
CC3	18,74	18,50	24,22	0,96	1,91	4,29
CC4	14,26	14,39	18,34	0,38	1,75	1,19
CC5	19,24	19,74	26,82	2,31	1,97	1,66
CC6	17,37	22,81	24,76	4,38	0,98	2,24
CP II-E	13,76	19,41	23,77	1,17	1,56	1,33
CPV - ARI	26,71	25,23	30,08	2,68	6,49	3,62

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 11, percebe-se que o cimento CP V-ARI apresentou os maiores resultados aos 3, 7 e 28 dias (26,71 MPa, 25,23 MPa e 30,08 MPa, respectivamente). Analisando os cimentos produzidos com escória sintética, percebe-se que somente os compostos CC1 e CC5 atendem as resistências mínima exigidas pela norma NBR 16697 (2018) para cimentos CP II-E 25 MPa. A referida norma exige que aos 3, 7 e 28 dias, a resistência mínima à compressão seja de 8,0, 15,0 e 25,0 MPa, respectivamente. Além disso, os compostos CC1 e CC5 apresentaram os maiores resultados de resistência à compressão aos 28 dias (29,49 MPa e 26,82 MPa, respectivamente), dentre os compostos cimentícios com escória sintética. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos do tratamento estatístico ANOVA para os resultados de resistência à compressão aos 28 dias.

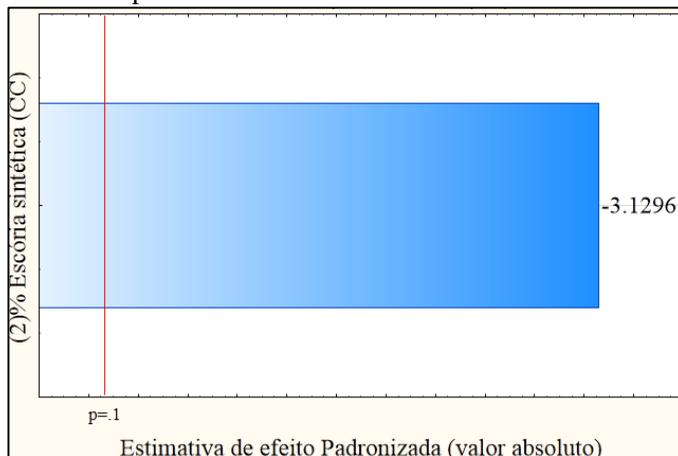
Tabela 12 - Resultados do método ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias.

Fator	SS	df	MS	F	p
(2) % Escória sintética CC	72,4201	1	72,4201	9,7943	0,0352
Erro	29,5764	4	7,3941		
Total SS	101,9965	5			
R-quadrado = 0,7100					

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 12 percebe-se que somente o valor p do fator % Escória sintética CC apresenta um valor inferior a 0,1 (0,0352). O valor F apresentado foi de 9,7943. Desta forma, pelo método ANOVA, pode-se identificar significâncias estatísticas para o intervalo de confiança de 90%. A figura 21 apresenta o gráfico de Pareto da resistência de compressão aos 28 dias.

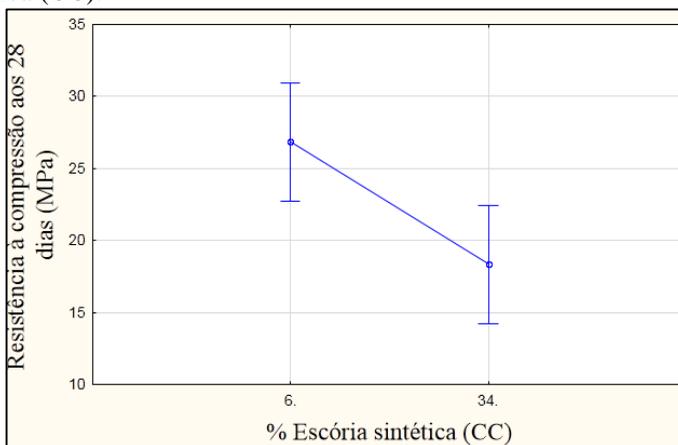
Figura 21 - Gráfico de Pareto do fator %Escória sintética (CC) para resistência à compressão aos 28 dias.



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a figura 21 percebe-se que o fator % Escória sintética (CC) atinge o nível de 90% de confiabilidade. A figura 22 apresenta o gráfico *Means Plot* que apresenta a relação entre os resultados de resistência à compressão aos 28 dias e o % Escória sintética (CC).

Figura 22 - Gráfico de resistência à compressão aos 28 dias com %Escória sintética (CC).



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a figura 22, percebe-se que os valores de resistência à compressão aos 28 dias apresentaram valores limites de desvio padrão que não se sobrepõem, confirmando novamente a significância estatística dos resultados para 90% de confiabilidade. Neste tratamento estatístico, foram testados os modelos com a inclusão da variável independente Basicidade e a combinação da Basicidade e %Escória sintética (CC). Todos os modelos foram também testados para a resistência à compressão aos 3 e 7 dias. Porém, este modelo apresentado (somente com %Escória sintética CC e a variável dependente resistência à compressão aos 28 dias) foi o único modelo que apresentou significância estatística em todos os métodos estatísticos testados (ANOVA, Gráfico de Pareto e *Means Plot*).

5.4 TEMPO DE INÍCIO DE PEGA

A tabela 13 apresenta os resultados do início de pega dos compostos cimentícios CP V – ARI, CP II-E e CC5. Cabe ressaltar que o composto cimentício CC5 foi adotado pelo fato de que além de atender as exigências de resistência à compressão pela norma NBR 16697 (2018) para CP II–E 25 MPa, tal composto contém um maior percentual de escória sintética (20%) quando comparado com o composto cimentício CC1 (6%) (composto que também atendeu as exigências de resistência à compressão pela norma NBR 16697 (2018)).

Tabela 13 - Tempo de início de pega dos compostos cimentícios.

Cimento	Início da pega
CPV-ARI	após \pm 150min
CP II-E	após \pm 210min
CC5	após \pm 240min

Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 13, percebe-se que todos os compostos cimentícios ensaiados (CP V-ARI, CP II–E e CC5) apresentam valores de tempo de início de pega que atendem as exigências mínimas da norma NBR 16697 (2018), de no mínimo 60 min para início de pega. O composto cimentício CC5 apresentou o maior tempo de início de pega. Desta forma, a análise química do composto CC5 foi realizado e seus resultados estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Análise química do composto CC5.

Composição química	CC5 (%)
Al ₂ O ₃	7,79
CaO	48,45
Fe ₂ O ₃	3,32
MnO	3,66
MgO	4,84
K ₂ O	0,98
Na ₂ O	0,56
SiO ₂	23,77
TiO ₂	-
SrO	-
P ₂ O ₅	-

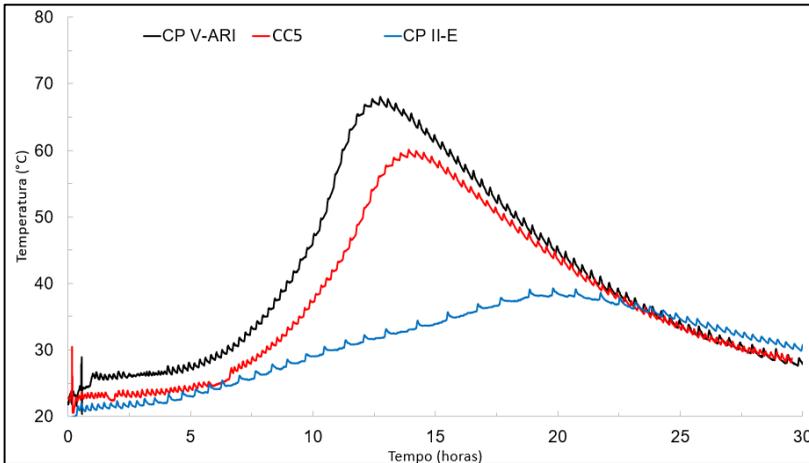
Fonte: Do autor (2019).

Analisando a tabela 14 percebe-se que o percentual de CaO do composto CC5 foi de 48,45%. Esse valor é inferior aos percentuais de CaO dos compostos cimentícios CP V – ARI (52,21%) e CP II–E (55,03%). Zhang, Yang e Su (2019) descrevem que o aumento do percentual de CaO eleva os picos exotérmicos da reação de hidratação do cimento, reduzindo a energia de ativação, acelerando o tempo de início de pega. Quanto aos compostos CP V – ARI e CP II–E, o fator determinante para o tempo de início de pega está relacionado com a maior área superficial. Desta forma, o composto CP V – ARI, que apresentou uma área superficial de 12.228,40 cm²/g, teve seu tempo de início de pega em \pm 150 minutos. Já o composto CP II – E, que teve uma área superficial de 10.139,26 cm²/g, teve seu início de pega em \pm 210 minutos. Meng *et al.* (2019) citam que o aumento da área superficial das partículas de hidratação do cimento intensifica a velocidade de hidratação, antecipando o início de pega.

5.5 CALOR DE HIDRATAÇÃO

A figura 23 apresenta as curvas dos picos de temperatura de hidratação dos compostos cimentícios CP V – ARI, CP II–E e CC5.

Figura 23 - Curvas do pico de temperatura de hidratação dos compostos cimentícios.



Fonte: Do autor (2019).

Analisando a figura 23 percebe-se que o cimento CP V – ARI apresentou o maior pico de temperatura no menor tempo 45000 segundos (12,5 horas). Na sequência, o segundo maior pico de temperatura aconteceu pelo composto cimentício CC5, no segundo menor tempo 49980 segundos (13,89 horas). Por fim, o terceiro pico de temperatura aconteceu pelo composto cimentício CP II–E no terceiro menor tempo 74988 segundos (20,83 horas). Os picos de hidratação ocorreram nos períodos citados por Scrivener *et al.* (2019) como períodos de pico de hidratação. Neste período, os autores citam que o pico de hidratação gerado corresponde a reação exotérmica de formação dos cristais C-S-H, responsáveis pela resistência mecânica dos compostos cimentícios. Tal argumento coincide com os resultados apresentados, onde os compostos com maiores picos de hidratação coincidiram com os compostos de maior resistência à compressão.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos desta pesquisa, conclui-se que:

- A análise química da escória de fundição demonstrou que a mesma é composta por 41,23% de SiO_2 e 1,96% de CaO , indicando ser uma escória com caráter ácido, e, portanto, não podendo ser utilizada como material cimentício. Já a lama de cal apresentou como principal constituinte o CaO (55,53%).
- A resistência à compressão obtida pelos cimentos CC1 (basicidade = 1 e adição de 6% de escória sintética) e CC5 (basicidade = 1,2 e adição de 20% de escória sintética) aos 3, 7 e 28 dias,
- O composto cimentício CC5 apresentou um tempo de início de pega que atende as exigências da norma NBR 16697 (2018) para cimentos CP II-E 25 MPa. Este mesmo composto apresentou um atraso no início de pega de 30 e 90 minutos, quando comparado com os cimentos CP II-E 32 MPa e CP V-ARI, respectivamente, possibilitando um maior tempo de manuseio deste composto em aplicações na construção civil;
- Os testes de calor de hidratação demonstraram que as temperaturas máximas atingidas foram de 68 °C, 60,12 °C e 39,28 °C para os cimentos CP V-ARI, CC5 e CP II-E 32 MPa, respectivamente, fator diretamente ligado à formação dos cristais C-S-H responsáveis pela resistência à compressão dos compostos cimentícios.
- Os cimentos CC1 e CC5 apresentaram potencialidades para utilização comercial, dando destaque para o cimento CC5 pelo seu maior percentual de adição de escória sintética (20%).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões obtidas deste trabalho, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- Avaliar a influência da diversificação dos teores de basicidade dos compostos cimentícios na resistência à compressão;
- Avaliar o comportamento mecânico e térmico dos compostos cimentícios a base de escória sintética em períodos superiores a 28 dias;
- Estudar novos percentuais de adição de escória sintética que possibilitam sua aplicação na produção de cimentos CP II-E 32 e CP II-E 40 MPa.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. 9. ed. São Paulo, 2004.

ACORDI, Juliana. **Desenvolvimento e caracterização de produtos Cimentícios a partir de resíduos de madeira: Cinza volante e cinza de grelha**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2017.

ALIABDO, Ali A.; ELMOATY, Abd Elmoaty M. Abd; EMAM, Mohammed A.. Factors affecting the mechanical properties of alkali activated groundgranulated blast furnace slag concrete. **Construction and Building Materials**. 197, p. 339-355, 2019.

ALVES, Joner Oliveira. Characterization of mineral wools obtained from ornamental rock wastes. **REM - International Engineering Journal**. vol.71 no.3 Ouro Preto July/Sept. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-150**:Standard Specification for Portland Cement. Disponível em: <ftp://ftp.ecn.purdue.edu/olek/PTanikela/To%20Prof.%20Olek/ASTM%20standards/Portland%20cement%20ASTM%20C%20150.pdf>. Acesso em: 10 julho. 2018.

ANGULO-RAMÍREZ, Daniela Eugenia; GUTIÉRREZ, Ruby Mejía de; MEDEIROS, Marcelo. Alkali-activated Portland blast furnace slag cement mortars:Performance to alkali-aggregate reaction. **Construction and Building Materials**.179, , p. 49-56, 2018.

ARRIVABENE, Lúcio Flávio. **Adição de resíduo da indústria de granito em escória de aciaria BOF visando sua utilização na produção de cimento**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: 1997. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**: 2015. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606**: 2018. Cimento Portland: Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: 2018. Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: 2003. Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 13 p.

BARRETTO, V. C. DE M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. [s.l.] UNESP, 2008.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIAS, G. C. (Ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.

BATOG, M.; GIERGICZNY, Z.. Influence of mass concrete constituents on its properties. **Construction and Building Materials**, Poland, v. 146, p. 221-230, 10 apr. 2017.

BEAUDOIN, J. J.; RAMACHANDRAN, V. S. A new perspective on the hydration characteristics of cement pastes, **Cem. Concr. Res.** 1999.

BOFANG, Z.. **Thermal Stresses and Temperature Control of Mass Concrete**. 1. Ed. Waltham: ELSEVIER, 2014.

BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, n. 2015, p. 252–260, 2015.

CABRAL, F. *et al.*. Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8294–8298, 2008.

CARVALHO, S.Z., VERNILLI, F. ALMEIDA B., DEMARCO, M., SILVA, S.N. The recycling effect of BOF slag in the portland cement properties. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 127, p. 216–220, 2017.

CASTRO, F. *et al.* Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **International Journal of Materials Engineering Innovation**, v. 1, n. 1, p. 74, 2009.

CECCATTO, D. M. **Avaliação da utilização de escória granulada de fundição (EGF) como substituição de parte do cimento em concreto: Propriedades mecânicas**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

CINCOTTO, Maria Alba. Reações de hidratação e pozolânicas. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Concreto: ciência e tecnologia**. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 381-414.

GARCÍA, R. *et al.*. The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1484–1490, 2008;

GENG, Guoqing; *et al.*. Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, p. 1-8, 2018.

HE, Donglin. Understanding the catalytic acceleration effect of steam on CaCO₃ decomposition by density function theory. **Chemical Engineering Journal**. p. 1-10, 2020.

IBA. **Indústria Brasileira de Árvores**. Brasília: IBA, 2014.

JIA, Ruidong. Effects of SiO₂/CaO ratio on viscosity, structure, and mechanical properties of blast furnace slag glass ceramics. **Materials Chemistry and Physics**. 233, p. 155-162, 2019.

JUNCA, Eduardo. **Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O cimento Portland. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org). **Concreto: ensino pesquisa e realizações**. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 295-322.

LADOMERSKÝ, J., JANOTKA, I., HRONCOVÁ, E., NAJDENA, I. One-year properties of concrete with partial substitution of natural aggregate by cupola foundry slag. **Journal of Cleaner Production**, v.131, p. 739-746, 2016.

LEITE, M. B. **Avaliação de propriedades mecânicas de concreto produzidos em agregados reciclados de resíduos de construção e demolição**. 2001. 217 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

LIU, Junxiang *et al.*. Reactivity and performance of dry granulation blast furnace slag cement. **Cement and Concrete Composites**. 95. p. 19-24, 2019.

LIU, Junxiang; QIN, Qin; YU, Qingbo. The effect of size distribution of slag particles obtained in dry granulation on blast furnace slag cement strength. **Powder Technology**, 2019.

MARKANDEYA, Ananya et al. Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland. **Construction and Building Materials**, Florida, v. 164, p. 820–829, 2018.

MARTINS, F. M. *et al.*. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 610–617, 2007.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M.. **Concreto - Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MENG, Tao *et al.*. Effect of nano-SiO₂ with different particle size on the hydration kinetics of cement. **Thermochimica Acta**.p. 127-133, 2019.

MERAH, A.; KROBBA, B. Effect of the carbonatation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, Argélia, v. 148, p. 874–886, 9 mai. 2017.

MILAK, GABRIELA BORTOLIN. **Cerâmicas porosas obtidas a partir da substituição parcial de matérias-primas por resíduos da indústria de papel e celulose e utilização de fibras poliméricas para aumento de permeabilidade**. 2018. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

MIRANDA, L. DE A. *et al.*. **Avaliação do potencial do grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento**. Revista *Árvore*, v. 35, p. 1335–1340, 2011.

NABER C. Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration. **Cement and Concrete Research**. Germany. p. 1-11, 2019.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto**. 5 ed. São Paulo: Pini. 2016. 888 p.

NGUYEN, Hoang-Anh; CHANG, Ta-Peng, THYMOTIE, Anne. Enhancement of early engineering characteristics of modified slag cement paste with álcali silicate and sulfate. **Construction and Building Materials**, Viet Nam, p. 1-9, 2019.

NURMESNIEMI, H. *et al.*. **A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto Mills**. Waste Management, v. 27, n. 12, p. 1939–1948, 2010.

PAGNUSSAT, D.T. **Utilização da escória granulada de fundição (EGF) em blocos de concreto para pavimentação.** 2004. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em engenharia Cívil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PANG, Xueyu *et al.*. A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry. **Cement & Concrete Composites**, USA, v. 39, p. 23-32, 2013.

PASSUELO, Alexandra *et al.* **CONCRETO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA.** 1. ed. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2011.

PÉREZ-LÓPEZ, R. *et al.*. Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 762–72, 2010.

PÖYKIÖ, R. *et al.*. Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 37–40, 2006.

RESCHKE, Juliana Soares. **Escória granulada de fundição utilizada como substituição ao cimento em concretos: avaliação de propriedades de relacionadas com a durabilidade.** 2003. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, n. 38, p. 137-158, 2008.

SAEDIA, Mohammad; BEHFARNIAB, Kiachehr; SOLTANIAN, Hamid. The effect of the blaine fineness on the mechanical properties of the alkaliactivated slag cement. **Journal of Building Engineering**. Iran, p. 1-8, 2019.

SALVADOR, Renan P. On the use of blast-furnace slag in sprayed concrete applications. **Construction and Building Materials**. 218. p. 543-555, 2019.

SCRIVENER, Karen; *et al.*. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, Zürich, p. 1-16, 2019.

SCRIVENER, Karen. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**. p. 1-16, 2019.

SILVA, Guilherme Jorge Brigolini. **Estudo do comportamento do concreto de cimento Portland produzido com adição do resíduo de polimento do porcelanato**. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SIMÃO, Lizandro. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclinker obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**. 2016. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.

SOUZA, R. G. **Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra *Crassostrea gigas***. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

TELLES, V. B. **Estudo da influência da sinterização de minérios de ferro na redução por hidrogênio**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

VIECILI, Maycon Jonas Consalter; HASTENPFLUG, Daniel; GIRARDI, Ricardo. **Comparativo entre o teste de Vicat e a calorimetria semi-adiabática para determinação do tempo de início e fim de pega em cimentos Portland**. vol.23 no.3 Rio de Janeiro 2018.

WANG, Q; YAN, Peiyu; MI, G. Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 8-14, 2012.

WIROJANAGUD, W.; TANTEMSPAYA, N.; TANTRIRATNA, P. Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 26, n. Suppl., p. 45-53, 2004.

ZHANG, J.; WANG, Q.; JIANG, J. Lime mud from paper-making process addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2738–2745, 2013.

ZHANG, Hui; YANG, Zhenghong, SU, Yufeng. Hydration kinetics of cement-quicklime system at different temperatures. **Thermochimica Acta**. China. p. 1-11, 2019.

ZHICHAO, Liu *et al.*.Effect of slag cement on the properties of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, China, p. 830-837, 2018.