

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

ANDRÉ LUÍS DE OLIVEIRA JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ECO-CLÍNQUER A PARTIR
DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2020

ANDRÉ LUÍS DE OLIVEIRA JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ECO-CLÍNQUER A PARTIR
DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Magister Scientiae.

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti

Coorientador: José Carlos Lopes Ribeiro

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48p
2020

Oliveira Júnior, André Luís, 1995-

Produção e caracterização de eco-clinquer a partir do reaproveitamento de resíduos industriais / André Luís Oliveira Júnior. – Viçosa, MG, 2020.

77 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.67-77.

1. Cimento - Indústria. 2. Poluição. 3. Resíduos industriais - Aspectos ambientais. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 620.135

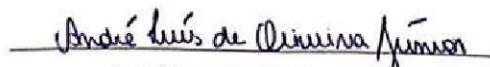
ANDRÉ LUÍS DE OLIVEIRA JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ECO-CLÍNQUER A PARTIR
DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 02 de março de 2020.

Assentimento:



André Luís de Oliveira Júnior
Autor



Leonardo Gonçalves Pedroti
Orientador

Dedico este trabalho aos meus pais
Marília e André e à eterna
idealizadora deste sonho - minha avó
Elzira Dias de Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção e por todas as bênçãos que me foram concedidas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil pelo ensino de qualidade durante a pós-graduação e pela possibilidade de cursar o mestrado.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Departamento de Engenharia Civil e Departamento de Ciência dos Materiais pela disponibilidade de utilização dos equipamentos para realização das análises.

Ao Professor Dr. Leonardo Gonçalves Pedroti, meu orientador, pela dedicação, acompanhamento diário e por dividir com os professores Guilherme e José Carlos a responsabilidade de me orientar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. José Carlos Lopes Ribeiro, meu coorientador, pelas revisões, correções e sugestões.

Ao Professor Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva, pela disposição em aceitar fazer parte desta pesquisa bem como o cuidado e dedicação em realizar os ensaios apresentados.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil pelos valiosos ensinamentos e pela ótima convivência.

Ao Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Federal de Viçosa (DEC/UFV), ao Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto (DECIV/UFOP), ao NanoLAB REDEMAT (UFOP) e ao Laboratório de Celulose e Papel (UFV).

Aos amigos e colegas da vida pelo companheirismo e por tornarem meus dias mais alegres e descontraídos. Em especial, à estagiária Cássia Milward pela paciência em moer todo aquele grits e passar na peneira 200 mesh.

Por fim, agradeço imensamente à minha mãe, Marília, e ao meu pai, André, pelo amor incondicional, apoio e por serem a minha base; ao meu avô, Bráz, pelo carinho e cumplicidade e à idealizadora desse sonho, minha avó Elzira Dias de Oliveira (in memoriam).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Todos vocês contribuíram, direta ou indiretamente, não apenas para a elaboração desta dissertação, mas para o meu crescimento pessoal e profissional.

“ Crê em ti mesmo, age e verás os resultados. Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar.”
(Chico Xavier)

RESUMO

OLIVEIRA JÚNIOR, André Luís, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2020. **Produção e caracterização de eco-clínquer a partir do reaproveitamento de resíduos industriais.** Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti. Coorientador: José Carlos Lopes Ribeiro.

O cimento Portland é um dos grandes responsáveis pelo baixo desempenho ambiental da construção civil, sendo seus principais impactos associados a extração de matérias-primas não renováveis e principalmente a emissões de CO₂. A fim de mitigar esta problemática, pesquisadores passaram a estudar a incorporação de resíduos de outras indústrias em materiais de construção. Objetivou-se nesta pesquisa produzir e caracterizar um eco-clínquer a partir do reaproveitamento dos resíduos grits (produzidos durante o processo de fabricação da celulose), resíduo de granito (produzido durante o processo de beneficiamento de rochas ornamentais) e rejeito de minério de ferro recuperado - RMFR (produzido durante o beneficiamento do minério de ferro). Para tal, os resíduos foram caracterizados quanto à sua composição química e mineralógica por meio de técnicas de fluorescência de Raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX) respectivamente. Para a produção do eco-clínquer, foram formuladas três misturas (M1, M2 e M3) levando em consideração os parâmetros de fator de saturação de cal (FSC), cálculo do potencial de Bogue, módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA). As misturas foram calcinadas a uma temperatura de 1000°C por três horas e posteriormente passaram pela clínquerização a uma temperatura de 1450°C por 20 minutos. As três misturas dos eco-clínqueres produzidas foram caracterizadas quanto à sua composição química e mineralógica e quanto às características morfológicas, físicas e mecânicas. As misturas produzidas apresentaram grandes quantidades de C₂S-β e quantidades minoritárias de C₃S-T. Como consequência, as resistências mecânicas nas primeiras idades ficaram defasadas, tendo em vista que o C₂S apresentou baixa reatividade devido à sua alta estabilidade termodinâmica e estrutura densa que dificultou a hidratação. Entretanto, em idades mais avançadas a resistência mecânica dos eco-clínqueres produzidos pode ser comparada com a resistência mecânica de cimentos convencionais. Dessa forma, com a substituição total das matérias primas convencionais por matérias primas recicladas foi possível aproveitar grande parte do material que atualmente é descartado em locais inadequados, dando a eles uma nova utilização na construção civil, além de produzir um eco-clínquer com características satisfatórias para uso comercial.

Palavras-chave: Ecoeficiência. Indústria cimenteira. Poluição. Reaproveitamento de resíduos.

ABSTRACT

OLIVEIRA JÚNIOR, André Luís, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2020. **Eco-clinker production and characterization from industrial waste recovery**. Adviser: Leonardo Gonçalves Pedroti. Co-adviser: José Carlos Lopes Ribeiro.

Portland cement is a major contributor to the low environmental performance of civil construction, and its main impacts are associated with the extraction of non-renewable raw materials and mainly with CO₂ emissions. In order to mitigate this problem, researchers began to study the incorporation of waste from other industries in construction materials. The objective of this research was to produce and characterize an eco-clinker from the reuse of grits residues (produced during the cellulose manufacturing process), granite residues (produced during the processing of ornamental rocks) and iron ore tailings (produced during the processing of iron ore). For this, the residues were characterized in terms of their chemical and mineralogical composition by means of X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) techniques, respectively. For the production of eco-clinker, three mixtures (M1, M2 and M3) were formulated taking into account the parameters of lime saturation factor (LSF), calculation of the Bogue potential, silica ratio (SR) and alumina ratio (AR). The mixtures were calcined at a temperature of 1000°C for three hours and subsequently underwent clinker at a temperature of 1450°C for 20 minutes. The three mixtures of eco-clinkers produced were characterized in terms of their chemical and mineralogical composition and in terms of morphological, physical and mechanical characteristics. The mixtures produced showed large amounts of C₂S-β and minor amounts of C₃S-T. As a consequence, the mechanical resistance in the early ages was out of date, considering that the C₂S showed low reactivity due to its high thermodynamic stability and dense structure that hindered hydration. However, at older ages the mechanical strength of the produced eco-clinkers can be compared with the mechanical strength of conventional cements. Thus, with the total replacement of conventional raw materials with recycled raw materials, it was possible to take advantage of a large part of the material that is currently discarded in inappropriate places, giving them a new use in civil construction, in addition to producing an eco-clinker with satisfactory characteristics. for commercial use.

keywords: Cement industry. Eco-efficiency. Pollution. Reuse of waste.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1** - Diagrama ternário CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 26
- Figura 2.2** - Transformações das fases do clínquer com o aumento da temperatura 28
- Figura 2.3** - Gráfico referente a faixa de temperatura para cada polimorfo da fase C₃S 32

Capítulo 3

- Figura 3.1** - Matérias-primas utilizadas na produção do eco-clínquer. (a) resíduo grits; (b) resíduo de granito; (c) rejeito de minério de ferro 40
- Figura 3.2** – Pellets produzidos para posterior calcinação e clinquerização 42

Capítulo 4

- Figura 4.1** - Principais fases mineralógicas presentes nas matérias primas. (a) difratograma do resíduo grits; (b) difratograma do resíduo de granito; (c) difratograma do RMFR 46
- Figura 4.2** - Perda ao fogo das matérias primas aquecidas de 25°C até 1000°C, com uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min. (a) análise térmica do resíduo grits; (b) análise térmica do resíduo de granito; (c) análise térmica do RMFR..... 48
- Figura 4.3** - Imagens realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das três matérias-primas. (a;b) MEV do resíduo grits; (c;d) MEV do resíduo de granito; (e;f) MEV do RMFR 50
- Figura 4.4** - Eco-clínquer produzido a partir do reaproveitamento de resíduos industriais. ... 53
- Figura 4.5** - Diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ indicando localização das misturas produzidas 54
- Figura 4.6** - Difratogramas das amostras de eco-clínquer produzidas. (a) difratograma de M1; (b) difratograma de M2; (c) difratograma de M3 57
- Figura 4.7** - Imagens realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos três eco-clínqueres produzidos. (a;b) MEV da mistura M1; (c;d) MEV da mistura M2; (e;f) MEV da mistura M3 58

Figura 4.8 - Ensaio de resistência à compressão das três misturas de eco-clínquer (M1, M2 e M3) realizada nas idades de 3, 7, 28 e 63 dias de moldagem 60

Figura 4.9 - Difractogramas das pastas de eco-clínquer hidratadas. (a) difratograma realizado com 1 dia; (b) difratograma realizado aos 3 dias; (c) difratograma realizado aos 7 dias; (d) difratograma realizado aos 28 dias; (e) difratograma realizado aos 63 dias. 64

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Composição dos cimentos Portland comuns e compostos	21
Tabela 2.2 - Óxidos e compostos do clínquer	26
Tabela 2.3 - Principais reações do processo de sinterização do clínquer	27
Tabela 2.4 - Componentes menores do cimento e suas consequências.....	28
Tabela 2.5 - Caracterização física dos principais óxidos presentes no cimento	30
Tabela 2.6 - Estudos realizados utilizando matérias-primas alternativas para produção de clínqueres alternativos	35

Capítulo 3

Tabela 3.1 - Ensaio físicos realizados no eco-clínquer produzido	43
---	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Composição química das matérias-primas	45
Tabela 4.2 - Relação de misturas a serem confeccionadas na preparação do eco-clínquer.....	51
Tabela 4.3 - Estimativa da composição química e parâmetros das matérias primas e composição química efetiva por FRX das três misturas confeccionadas	52
Tabela 4.4 - Dados comparativos entre a composição química das três misturas produzidas e os limites usuais da composição do cimento Portland	53
Tabela 4.5 - Estimativa das fases realizadas por meio das equações de Bogue e quantificação das fases mineralógicas por DRX e método de Rietveld	54
Tabela 4.6 - Propriedades físicas e mecânicas das três misturas produzidas e resultados normativos para clínqueres convencionais de acordo com as normas brasileiras	60
Tabela 4.7 - Dureza na escala de Mohs dos minerais encontrados nos eco-clínqueres produzidos.	60

Tabela 4.8 - Análise de variância (ANOVA) realizadas com os resultados de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 63 dias	62
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C – CaO

A – Al₂O₃

S – SiO₂

F – Fe₂O₃

T – TiO₂

M – MgO

K – K₂O

C₃S = 3CaO.SiO₂

C₂S = 2CaO. SiO₂

C₃A = 3CaO.Al₂O₃

C₄AF = 4CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃

FSC – Fator de saturação de cal

MA – Módulo de alumina

MS – Módulo de sílica

RMFR – Rejeito de minério de ferro recuperado

SUMÁRIO

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
1.1.INTRODUÇÃO	15
1.2.OBJETIVOS	17
1.2.1 Objetivos Gerais	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
1.3.JUSTIFICATIVA	18
1.4.ESTRUTURA DO TRABALHO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.A INDÚSTRIA CIMENTEIRA: MATÉRIAS PRIMAS E PRODUÇÃO	20
2.1.1.Definição e generalidades	20
2.1.2.O processo de produção do cimento e os impactos ambientais associados	21
2.2.A FORMULAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO	23
2.2.1.Fator de saturação de cal (FSC)	23
2.2.2.Cálculo de potencial de Bogue	24
2.2.3.Módulo de sílica (MS)	24
2.2.4.Módulo de alumina (MA)	25
2.2.5.Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25
2.3.A QUÍMICA DO CIMENTO	26
2.3.1.Generalidades	26
2.3.2.Característica dos óxidos presentes	29
2.3.3.Característica das fases mineralógicas presentes	31
2.3.3.1. Alita (C ₃ S)	31
2.3.3.2. Belita (C ₂ S)	32
2.3.3.3. Aluminato (C ₃ A)	33
2.3.3.4. Ferrita (C ₄ AF)	33

2.4.PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES ALTERNATIVOS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1.CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	40
3.2.PREPARAÇÃO DO ECO-CLÍNQUER: FORMULAÇÕES E PRODUÇÃO	41
3.3.CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO ECO- CLÍNQUER ANIDRO	43
3.4.CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO ECO-CLÍNQUER HIDRATADO ...	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	45
4.2.FORMULAÇÃO DAS MISTURAS	51
4.3.CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA, MORFOLÓGICA E FÍSICA DO ECO-CLÍNQUER	52
4.3.1. Caracterização química	52
4.3.2. Caracterização mineralógica	56
4.3.3. Caracterização morfológica	58
4.3.4. Caracterização física e mecânica	59
4.3.5. Caracterização mineralógica do eco-clínquer hidratado.....	63
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
5.1.CONCLUSÕES GERAIS	67
5.2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	69
5.3.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71

Considerações Iniciais

1.1. INTRODUÇÃO

A preocupação com as mudanças climáticas, aquecimento global e o aumento da poluição tornou imprescindível a criação de políticas verdes para o desenvolvimento sustentável. Em contrapartida, na construção civil, o processo tecnológico de produção do cimento contribui para grandes emissões de CO₂ na atmosfera, sendo responsável por 5 a 7% do total lançado (IACOBESCU et al., 2016; ALI e HOSSAIN, 2011; KAJASTE e HURME, 2016).

Segundo o relatório apresentado pela Cement Sustainability Initiative (CSI), nos últimos 30 anos, a quantidade de cimento produzido no mundo aumentou 47%. Em 1990 foram produzidas 423 milhões de toneladas, já no ano de 2017 foram produzidas aproximadamente 623 milhões de toneladas. No Brasil a quantidade de cimento produzido no ano de 2017 foi de 26,2 milhões de toneladas, correspondendo a 4,2% de todo o cimento produzido no mundo no mesmo ano. O aumento do volume per capita de cimento está intimamente relacionado com o desenvolvimento do país, pois consumos elevados de concreto são demandados na implementação e modernização de infraestrutura e na construção civil (SENLLINGS et al., 2014). No entanto, o cimento é classificado como commodities e está sujeito a restrições por normas nacionais e internacionais. Logo, torna-se difícil modificar a matriz cimentícia para adaptá-los às necessidades econômicas e ambientais, se tornando um obstáculo significativo na maximização da sustentabilidade (SCRIVENER et al., 2018).

As matérias primas comumente empregadas na produção do principal componente do cimento Portland (clínquer) são calcário calcítico e argila. Comumente são empregados, ainda, materiais corretivos para ajustar os teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (BATTAGIN, 2011; ISHAK e HASHIM, 2015; MUHAMMAD et al. 2019, CARVALHO et al. 2019). A experiência prática e o avanço nas investigações levaram à definição de módulos e faixas de valores que permitem projetar proporções de matérias-primas de cimento, com base nos principais conteúdos de óxidos constituintes. Esses parâmetros facilitam a produção e asseguram um grau razoável de desempenho do clínquer produzido (UN HABITAT, 1993; TAYLOR, 1997; MELLER, 2017; SCRIVENER et al., 2018).

A forma mais eficiente para a indústria da construção se tornar uma atividade sustentável passa pela incorporação de resíduos de outras indústrias em materiais de construção (SHRIVASTAVA e SHRIVASTAVA, 2017). A incorporação de resíduos em materiais de construção é uma estratégia altamente eficaz para minimizar os impactos ambientais como redução de uso de recursos naturais, economia de energia na produção e economia de recursos hídricos (NIDHEESH e KUMAR, 2019). Aliado a este fato, uma questão ambiental de grande importância e que demanda atenção é a grande geração e disposição inadequada de rejeitos industriais, cuja produção é crescente, cujos impactos são diversos e potencialmente perigosos para a comunidade humana (PAPAMARKOU et al. 2018).

Vários subprodutos vêm sendo estudados em aplicações na construção civil com resultados promissores, dentre estes destacamos as escórias de aciaria (DINIZ et al., 2017; MARINHO et al., 2017; DA SILVA et al., 2016; CARVALHO et al. 2019), rejeitos de mineração (BASTOS et al., 2016; SANT'ANA FILHO et al., 2017; FONTES et al., 2016; MENDES et al., 2019), rejeitos da produção de rochas ornamentais (ALTOÉ et al., 2012; PEDROTI et al., 2012; PEDROTI et al., 2014; DIAS et al., 2016; LOPES et al., 2019), e rejeitos da indústria de celulose e papel (PINHEIRO et al., 2013; FASSONI et al., 2016; TORRES et al., 2017; SANTOS et al., 2017; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2019).

Nos últimos anos, o Brasil tem se destacado no grupo dos grandes produtores e exportadores mundiais do setor de rochas ornamentais. Dentre os estados brasileiros, o Espírito Santo evidencia-se como principal polo minerador e de beneficiamento de rochas ornamentais, com destaque para o granito (ABIROCHAS, 2017). Isso implica em uma grande preocupação com o resíduo gerado neste setor industrial, pois a quantidade é significativa e ainda não se tem um estudo detalhado de todos os impactos que este resíduo pode causar quando lançado diretamente no meio ambiente (SARDOU FILHO et al., 2013). Este resíduo é classificado como Classe II A (não perigosos e não inertes) de acordo com a NBR 10004/2004.

Adicionalmente, a indústria de celulose e papel é uma das mais promissoras áreas de negócio no país, apresentando um aumento de produção anual. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2017), o Brasil é um dos maiores produtores de celulose do mundo, produzindo cerca de 20 mil toneladas por ano. Isso se deve ao clima tropical brasileiro, além da utilização da biotecnologia e avanços da tecnologia florestal, que favorecem a produtividade brasileira. Um resíduo produzido em grande quantidade oriundo da produção de celulose pelo processo kraft é o grits, resíduo sólido industrial, Classe II A que não apresenta deposição adequada (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2019).

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, com uma produção de, aproximadamente, 412 milhões de toneladas no ano de 2014 (DNPM, 2016). A quantidade de resíduos oriunda desta cadeia produtiva é proporcional à sua importância. Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2016), para cada tonelada de minério de ferro processado no Brasil, são produzidos 400 kg de rejeitos. Entende-se por “rejeito” o material resultante da etapa de beneficiamento e extraído paralelamente ao produto de interesse (ESPÓSITO, 2000).

A presente pesquisa tem por tema a produção de clínquer ecológico a partir de resíduos de grits gerado na produção de celulose, resíduo de granito gerado no beneficiamento de rochas ornamentais e o rejeito de minério de ferro recuperado (RMFR). Para a obtenção da composição das fases do clínquer produzido foi utilizado o método de Bogue (1929). Para realizar a validação dos resultados foi utilizado o Refinamento de Ritveld, que é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de Raios-X. Com a utilização dos resíduos supracitados foi possível aproveitar grande parte do material que atualmente é descartado em locais inadequados, dando a eles uma nova utilização na construção civil.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial uso da mistura dos resíduos oriundos da produção de celulose, resíduos de rochas ornamentais e do rejeito de minério de ferro recuperado (RMFR) a fim de produzir um clínquer ecológico, bem como avaliar o seu desempenho.

1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Obter a dosagem de cada tipo de resíduo em misturas que atendam às características químicas, físicas e mecânicas de um clínquer convencional.
- ii. Obter a caracterização física, química, mineralógica e mecânica dos clínqueres ecológicos produzidos a partir da utilização de resíduos industriais.
- iii. Avaliar a hidratação dos clínqueres ecológicos produzidos por meio de técnicas de difratometrias de Raios-X (DRX).

1.3. JUSTIFICATIVA

A proposta de incorporação de um resíduo industrial em materiais de construção civil visa, dentre outros fatores, reduzir o custo dos produtos confeccionados e contribuir para o desenvolvimento sustentável.

Quantidades significativas de resíduos são produzidas durante diversas etapas do processo produtivo de beneficiamento de rochas ornamentais. Estes materiais residuais são separados em dois grupos principais: os resíduos formados durante o corte e durante o beneficiamento de granitos (MEDINA et al., 2017). Segundo Sarici e Ozdemir (2018), do total de granito beneficiado, cerca de 20% a 25% se transforma em resíduo em pó. Estima-se que em uma peça de 20 mm de granito, 5 mm se torne resíduo em pó durante o processo de corte e beneficiamento (ALIABDO et al., 2014). Estes resíduos afetam de maneira negativa a permeabilidade do solo, impedindo a entrada de água nas subcamadas do solo e, por conseguinte, afetando a condição dos aquíferos. A utilização destes resíduos na produção de materiais ecológicos na construção civil é uma questão importante que envolve a área socioeconômica e ambiental (MEDINA et al., 2017) já que este resíduo é composto por quartzo e alumina (SALGADO, 2019), principais óxidos presentes no clínquer.

Outra grande fonte de geração de resíduos é a indústria de papel e celulose. A produção brasileira cresceu 3,8 por cento em 2017 e atingiu o volume recorde anual de 19,5 milhões de toneladas, segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2017). O método kraft ou sulfato de digestão de madeira gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos, entre eles o grits e o dregs (BURUBERRI et al., 2015). As caracterizações do grits, realizadas por Machado et al. (2003) e Souza e Cardoso (2014), indicam que o grits é um resíduo rico em cálcio. Além disso, é detectada a fase calcita (CaCO_3) do resíduo.

Considerando a grande geração de rejeito de minério de ferro, a sua aplicação na construção civil configura uma alternativa promissora, uma vez que este setor é capaz de absorver quantidades significativas de resíduos em sua cadeia produtiva (MENDES et al., 2019). O rejeito de minério de ferro é composto basicamente por sílica, óxido de ferro e alumina com menores teores de óxido de cálcio, magnésio, potássio, titânio e fósforo constituindo um agregado potencial para ser aplicado como matéria prima em componentes da construção (YELLISHETTY et al., 2008).

Segundo Syarif et al. (2018) novas técnicas para fabricação de cimento vêm sendo desenvolvidas, como a produção de eco-cimento a partir de resíduos. Como o calcário é a matéria-prima básica na produção de cimento, contribuindo de 85 a 95% na fabricação do

clínquer, surge a possibilidade de reaproveitamento destes resíduos na produção de ecocimento. Além de eliminar custos de depósitos de resíduos gerados, esta estratégia tem as vantagens de reduzir o consumo de energia e consequentemente reduzir as emissões de CO₂.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

A dissertação está dividida em cinco seções, descritas a seguir:

- i. **Capítulo 1: Considerações Iniciais** – este capítulo apresenta as considerações iniciais necessárias para o entendimento e contextualização deste trabalho; seus objetivos gerais e específicos; as justificativas para o desenvolvimento do presente estudo, ressaltando a sua relevância no âmbito da engenharia civil; e a estruturação da dissertação.
- ii. **Capítulo 2: Revisão Bibliográfica** – este capítulo apresenta a revisão de literatura a qual abrange os assuntos mais importantes que são tratados nessa pesquisa.
- iii. **Capítulo 3: Materiais e Métodos** – Objetivou-se neste capítulo explicitar os materiais e os métodos que foram utilizados na produção do clínquer ecológico.
- iv. **Capítulo 4: Resultados e Discussão** – Nesta seção são apresentados os resultados obtidos por meio dos ensaios explicitados no Capítulo 3.
- v. **Capítulo 5: Considerações Finais** – nesta seção constam as considerações finais e as recomendações para trabalhos futuros.

Revisão Bibliográfica

2.1.A INDÚSTRIA CIMENTEIRA: MATÉRIAS PRIMAS E PRODUÇÃO

2.1.1. Definição e Generalidades

O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água (TAYLOR, 1997; BLEZARD, 1998; METHA E MONTEIRO, 2008). Um cimento consiste basicamente de silicatos de cálcio, normalmente com adição de sulfato de cálcio (gesso). As principais matérias-primas do cimento são o calcário que contém a cal e os argilominerais que contém sílica, alumina e ferro (GLASSER, 1998; BATTAGIN, 2011).

O cimento Portland é obtido através da sinterização de rochas carbonáticas e argilosas, ou outro material similar que possua composição semelhante e suficiente reatividade. Esses materiais, previamente moídos, dosados e homogeneizados, são submetidos a um tratamento térmico em forno rotativo, na temperatura de queima de 1450°C, onde ocorrem fusões parciais e, durante o resfriamento, nódulos de clínquer são produzidos. A composição mássica típica de um clínquer Portland contém 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes. O clínquer é formado por quatro fases distintas, conhecidas como alita (C₃S) de 50 a 70%, belita (C₂S) de 15 a 30%, aluminato (C₃A) de 5 a 10% e ferrita (C₄AF) de 5 a 15% (TAYLOR, 1997; CARVALHO et al. 2019).

Segundo a ABNT NBR 16697:2018, existem no Brasil oito tipos de cimento Portland diferentes entre si, principalmente em função de sua composição como descritos na Tabela 2.1. Esses tipos se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, e de adições, tais como escórias, pozolanas e material carbonático, acrescentadas no processo de moagem. O Cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição, neste caso, de 0% a 5% de material pozolânico, escória ou carbonato de cálcio e o restante de clínquer. Já o CPI-S pode conter de 6% a 10% de material carbonático. O Cimento Portland Composto (CP II- E, CP II- Z e CP II-F) tem adições de escória, pozolana e fíler, respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I e no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o

Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 75% (CP III), e pozolana, de 15% a 50% (CP IV).

Tabela 2.1 - Composição dos cimentos Portland comuns e compostos.

Cimento Portland			Composição em Massa (%)			
Sigla	Tipo	Sigla	Clínquer + sulfato de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material Pozolânico	Material Carbonático
CP I	CP comum	CP-I	95 - 100		0 - 5	
	CP comum com adição	CP-I-S	90 - 94	0	0	6 - 10
CP II	CP composto com escória	CP-II-E	51 - 94	6 - 34	0	0 - 15
	CP composto com pozolana	CP-II-Z	71 - 94	0	6 - 14	0 - 15
	CP composto com material carbonático	CP-II-F	75 - 89	0	0	11 - 25
CP III	CP de alto forno	CP-III	25 - 65	35 - 75	0	0 - 10
CP IV	CP pozolânico	CP-IV	45 - 85	0	15 - 50	0 - 10
CP V	CP de alta resistência inicial	CP-V-ARI	90 - 100	0	0	0 - 10

*A denominação completa dos cimentos deve ainda indicar a classe de resistência, ou seja, 25, 32 ou 40 MPa.

**As classes RS (Resistência a Sulfatos), BC (Baixo Calor de hidratação) e CPB (Cimento Portland Branco) são características que os cimentos podem ter. Fonte: ABNT NBR 16697 (2018).

2.1.2. O processo de produção do cimento e os impactos ambientais associados

A produção de cimento consiste basicamente em três fases: preparação da matéria prima, produção do clínquer e a preparação do cimento (LISKA e HEWLET, 2017).

Preparação das matérias primas - o calcário e os argilominerais são extraídos e transferidos à planta de produção, onde serão quebrados e moídos. Eles são misturados em proporções ideais para adquirir a composição química solicitada para o tipo de cimento (Tabela 2.1).

Produção de clínquer – Após a preparação da mistura, o material é inserido em um forno rotativo e queimado a temperaturas de até 1450°C. Esse processo produz transformações químicas e físicas na matéria prima transformando o carbonato de cálcio (CaCO₃) em cal (CaO), com liberação de CO₂ conforme Equação 2.1. Este estágio da produção é o que consome maior quantidade de energia.



Preparação do cimento – O clínquer produzido é resfriado e moído com materiais de adição como gesso, escória e cinzas volantes para adquirir propriedades importantes no produto final (LAWRENCE, 1998; SCHNEIDER, 2015; NIDHEESH e KUMAR, 2019).

A crescente demanda por cimento nos últimos anos levou ao aumento da produção e essa tendência ascendente é observada diariamente, levando as indústrias a começarem a fabricação em larga escala (BOURTSALAS et al., 2018). Esta grande produção gera problemas ambientais, devido ao descarte inadequado de resíduos sólidos e emissão de gases poluentes (BELLO e TEODORIU, 2019). No mundo, enquanto a produção de cimento no ano de 2017 foi de 623 milhões de toneladas, a produção de CO₂ no mesmo ano foi de 531 milhões de toneladas (CSI, 2017).

A produção de cimento Portland é responsável por 5-7% das emissões mundiais totais de CO₂, resultado do consumo de energia em sua produção e da descarbonatação do calcário na produção do clínquer (IACOBESCU et al., 2016; ALI e HOSSAIN, 2011; KAJASTE e HURME, 2016). No Brasil, a indústria de cimento foi responsável por 29,7% das emissões de CO₂ de processos industriais em 2017 (BRASIL, 2018). Enquanto pouco se pode fazer com relação a emissões referentes à descarbonatação do calcário, principal matéria prima do clínquer, ações voltadas ao aumento da eficiência energética e utilização de energias mais limpas são rotas de melhoria da ecoeficiência de cimentos (IACOBESCU et al. 2016).

A indústria do cimento busca estratégias de mitigação e redução dos impactos ambientais muito antes do aquecimento global se tornar uma prioridade. Desde 1999, com o lançamento da Iniciativa para a sustentabilidade do cimento (CSI) pelo Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD), a indústria cimenteira buscou melhorar suas estratégias de produção (SCRIVENER et al., 2018). Em 2009, o roteiro elaborado pela Agência Internacional de Energia (IEA) propôs diversas medidas para a redução das emissões de carbono. O estudo da IEA concluiu que para atingir a meta de redução de 50% das emissões globais de CO₂ é necessária uma redução de 18% na emissão de CO₂ do setor cimenteiro até 2050.

O valor da redução voluntária das emissões definida pelo Plano Indústria para 2020, se aplicado à indústria do cimento, representava, em 2013, um desafio para o setor (SCHNEIDER, 2015). A meta de emissão foi determinada para a indústria como um todo, pela redução em 5% do valor estimado de emissões para 2020, obtido a partir da aplicação de uma taxa de crescimento de 5% ao ano às emissões anuais a partir de 2005 (SCRIVENER, et al., 2018). No período 2004 - 2013, a produção de cimento cresceu aproximadamente 7% ao ano

(SNIC, 2014). O déficit habitacional e a necessidade de realizar investimentos significativos em infraestrutura devem promover o crescimento do consumo, que ainda apresenta níveis per capita inferiores à média mundial e a de outros países emergentes. Apesar das elevadas taxas de crescimento observadas desde 2004, em 2012, o consumo per capita no Brasil atingiu 353,6 kg/hab, bastante inferior ao consumo da China, Coreia do Sul, Marrocos e Tunísia, por exemplo, e à média mundial, que era de 543 kg/hab. Em 2012, o Brasil foi o quinto maior produtor e o quarto maior consumidor em níveis absolutos, atrás apenas de China, Índia e Estados Unidos (SNIC, 2014; CARVALHO et al., 2019).

O meio mais utilizado para reduzir as emissões de carbono nesse segmento é a produção de cimentos compostos com menor composição de clínquer (YAMASHITA et al., 2019; TAO et al., 2019; LI et al. 2020), o uso de combustíveis alternativos para geração de energia térmica (GEHNAI et al., 2019; HOSSAIN et al. 2019; DITARANTO e BAKKEN, 2019) e a produção de clínqueres alternativos (EL-DIEB e KANAAN, 2018; GUPTA e VYAS, 2018; GALLUCCIO et al. 2019; CARVALHO, 2019).

Quanto ao uso de materiais em substituição parcial ao clínquer, o Brasil apresenta uma situação bastante favorável, com uma das mais baixas taxas de utilização de clínquer no mundo (66,9% em 2013, de acordo com dados do Getting the Numbers Right, do World Business Council for Sustainable Development). A adoção de novos tipos de cimento e de tecnologias para captura e armazenamento de carbono (CCS) deve tornar-se alternativa para mitigação das emissões de carbono no longo prazo. Cabe destacar que há restrições às adições que podem ser utilizadas para cada tipo de cimento produzido (CHEN et al., 2010).

2.2.A FORMULAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO

As formulações das composições do clínquer podem ser feitas levando em consideração os parâmetros de fator de saturação de cal (lime saturation factor, LSF), cálculo do potencial de Bogue, módulo de sílica (MS), módulo de alumina (MA) e diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ (TAYLOR, 1997; MELLER, 2017).

2.2.1. Fator de saturação de cal (FSC)

O controle químico e dosagem da mistura crua podem ser obtidos através de alguns parâmetros químicos, sendo o mais utilizado o fator de saturação de cal (FSC), onde relaciona a concentração mássica de cal, sílica, alumina e óxido de ferro, apresentada na Equação 2.2.

Usualmente esse parâmetro varia de 92 a 98% (BURUBERRI et al., 2015; TREGAMBI, et al. 2018).

$$FSC = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (\text{Equação 2.2})$$

É considerado um cálculo aproximado por desprezar óxidos minoritários e as substituições iônicas nas fases sólidas e outras reações (TAYLOR, 1997).

2.2.2. Cálculo de potencial de Bogue

As equações de Bogue (1929) consistem em um método simples e útil para estimar os quantitativos das quatro fases principais do cimento [alita (C_3S); belita (C_2S); fase de aluminato (C_3A) e fase ferrita (C_4AF)]. Segundo Korkmaz (2019), trata-se de uma abordagem matemática que assume que as quatro principais fases minerais do clínquer possuem composição exata e se apresentam totalmente cristalinas. Estas equações se aplicam a cimentos com relação Al_2O_3 / Fe_2O_3 maior ou igual a 0,64 e são largamente empregadas na indústria (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Embora os resultados das equações de Bogue sejam referências e apresentem desvios consideráveis em relação aos quantitativos efetivamente observados (CRUMBIE, WALENTA e FÜLLMANN, 2006; STUTZMAN et al., 2014), sua aplicabilidade como referencial para pesquisas é frequentemente reportada (ALLOUI, OUNIS e CHAABANI, 2008; VILAPLANA, et al., 2015; IACOBESCU, et al., 2016; KOUMPOURI e ANGELOPOULOS, 2016).

As Equações 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 levam em consideração apenas a formação do clínquer na forma pura, desprezando a existência de compostos como MgO e álcalis (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

$$C_3S = 4,07 CaO - 7,60 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,43 Fe_2O_3 - 2,85 SO_3 \quad (\text{Equação 2.3})$$

$$C_2S = 2,867 SiO_2 - 0,754 C_3S \quad (\text{Equação 2.4})$$

$$C_3A = 2,650 Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 2.5})$$

$$C_4AF = 3,043 Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 2.6})$$

2.2.3. Módulo de Sílica (MS)

O módulo de sílica apresentado na Equação 2.7 relaciona a concentração (% em massa) de sílica, alumina e óxido de ferro. É um parâmetro que regula a proporção de fases de silicato

no clínquer e seu aumento reduz a proporção de fase líquida, dificultando a difusão e queima do material. Esse módulo geralmente se encontra entre 2 e 3 (TAYLOR, 1997) podendo ainda chegar a 3,7 dependendo das características do cimento (BURUBERRI et al., 2015).

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equação 2.7})$$

2.2.4. Módulo de Alumina (MA)

O módulo de alumina apresentado na Equação 2.8 relaciona a concentração (% em massa) de alumina e óxido de ferro. Esse módulo regula a proporção das fases de aluminato e ferro-aluminato, tendo efeitos importantes sobre as propriedades do cimento e também determinando a quantidade de líquido que se forma no início da clínquerização (em temperaturas mais baixas) (TAYLOR, 1997). Esse módulo geralmente situa-se entre 1 e 4 em cimentos comerciais, e quanto menor seu valor, maior é a quantidade de ferro (fundentes) e fluidez do sistema (BURUBERRI, et al. 2015; TAYLOR, 1997).

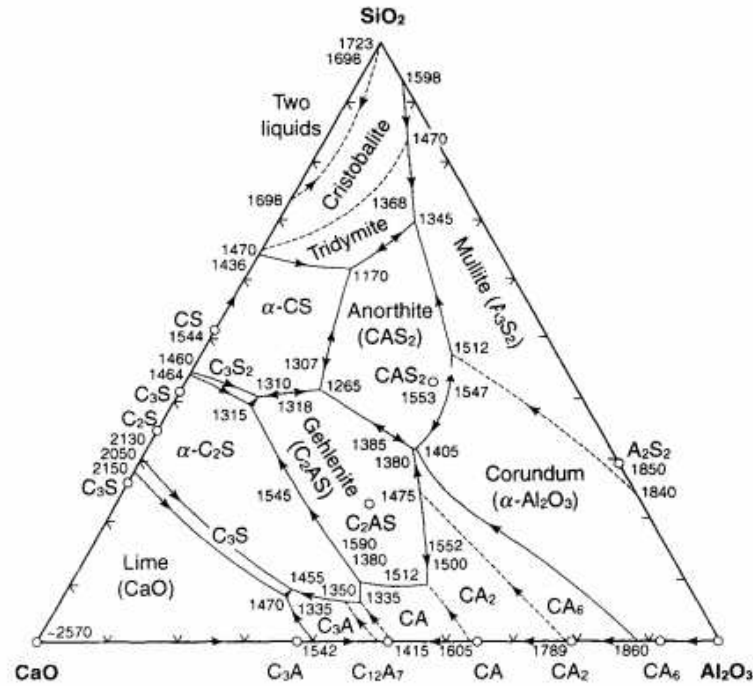
$$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equação 2.8})$$

2.2.5. Diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃

Na clínquerização, ocorre um conjunto de reações físico-químicas obtidas através de aquecimento controlado da mistura crua até 1450°C, tendo como produto final o clínquer. As reações ocorrem por meio de difusão iônica entre sólidos, aceleradas pelo aparecimento da fase líquida, que começa a se formar a aproximadamente 1300°C (TAYLOR, 1997). O equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida pode ser estudado pelo diagrama ternário apresentado na Figura 2.1, que identifica essas principais fases formadas, incluindo temperaturas de formação e composições das três principais matérias primas (CaO-SiO₂-Al₂O₃) (GONG et al., 2020).

Um grande número de fases ternárias está presente neste diagrama (Figura 2.1), porém as misturas das fases binárias ricas em cal são as mais importantes, segundo Taylor (1997), na produção de cimentos; 90% do cimento Portland é feito de fases binárias (CaO – SiO₂; CaO – Al₂O₃). Embora a fabricação de cimento ocorra a 1450°C, é necessária uma temperatura mais alta para o sistema ternário com ausência de ferro (Fe₂O₃) (NIDHEESH e KUMAR, 2019).

Figura 2.1. Diagrama ternário CaO - SiO₂ - Al₂O₃.



Fonte: TAYLOR, 1997.

2.3.A QUÍMICA DO CIMENTO

2.3.1. Generalidades

Após a sinterização do clínquer, as fases cristalinas formadas são aquelas que contêm os óxidos de cálcio (CaO), de silício (SiO₂), de alumínio (Al₂O₃) e de ferro (Fe₂O₃). Seus teores variam de acordo com cada fase formada e são abreviadas pelas letras C, S, A e F, respectivamente. Alguns cristais formados são a alita (C₃S), belita (C₂S), aluminato (C₃A) e ferrita (C₄AF), dentre outros compostos minoritários como apresentados na Tabela 2.2 (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Tabela 2.2 – Óxidos e compostos do clínquer.

Óxidos	Abreviações	Compostos	Abreviações
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	C ₄ A ₃ Ŝ
SO ₃	Ŝ	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	H	CaO.SO ₃ .2H ₂ O	CŜH ₂

Fonte: MEHTA e MONTEIRO (2008).

Na Tabela 2.3 são apresentadas as principais reações que ocorrem em cada faixa de temperatura no processo de formação do clínquer e as correlações com as fases e compostos formados (CENTURIONE, 1993).

O processo de fabricação do clínquer se dá por meio de aporte térmico, provocando a descarbonatação do calcário e destruição dos argilominerais. A recombinação dos elementos se dá ao longo do perfil de temperatura do forno, sinterizando os componentes do clínquer (BATTAGIN, 2011). Na Figura 2.2 é apresentado um esquema com as transformações mineralógicas sofridas no forno. O processo de descarbonatação corresponde a maior fonte de emissão de CO₂ na fabricação de cimento e é intrínseco do processo.

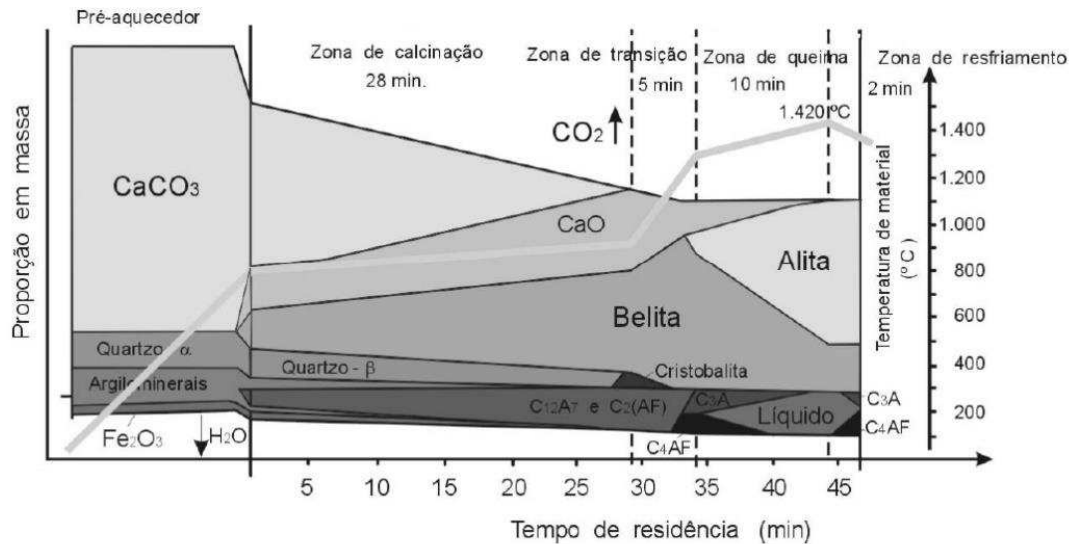
O resfriamento do clínquer é uma das fases mais importantes da sua formação, pois dele depende a estabilidade e o idiomorfismo, ocorrendo a cristalização dos aluminatos (C₃A), dos ferro-aluminatos (C₄AF) e as transformações polimórficas dos silicatos, sendo os responsáveis pela expansão do cimento (BURUBERRI et al., 2015).

Tabela 2.3 – Principais reações do processo de sinterização do clínquer.

Temperatura (°C)	Reação
100-200	Liberação de água livre.
500-700	Desidroxilação dos argilominerais; transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700-900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO ₂ ; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos (C ₁₂ A ₇ e C ₂ AF) e início da formação de belita (2CaO + SiO ₂ → Ca ₂ SiO ₄); conversão de quartzo- β em cristobalita.
900-1200	Conversão de ferro-aluminatos e aluminatos em C ₄ AF e C ₃ A, formação de belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200-1350	Cristalização das primeiras alitas (~1200 °C), a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre (Ca ₂ SiO ₄ + CaO → Ca ₃ SiO ₅); a partir de 1280°C inicia-se a formação de fase líquida a partir de aluminatos e ferroaluminatos, com consequente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Fonte: CENTURIONE (1993).

Figura 2.2. Transformações das fases do clínquer com o aumento da temperatura.



Fonte: WOLTER, 1985.

No processo de fabricação do clínquer, muitos elementos surgem em sua composição como impurezas, que é o caso do magnésio, do sódio, do potássio e do enxofre, que são provenientes das matérias primas do processo. Pequenas quantidades desses elementos não alteram a formação cristalográfica do cimento formado, porém grandes quantidades podem provocar alterações significativas (MEHTA e MONTEIRO, 2005). Na Tabela 2.4, estão identificados alguns deles e o seu efeito.

Tabela 2.4 - Componentes menores do cimento e suas consequências.

Composto	Consequências
MgO	Gera expansões tardias no processo de hidratação (>2% em massa do cimento).
NaO, K ₂ O	Reagem com os agregados siliciosos gerando fenômenos expansivos (NaO + K ₂ O → 0,6% em massa do cimento).
Sulfatos	Sulfatos alcalinos quando combinados no clínquer aceleram o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento (2,54% em massa da farinha).
Cloretos	Em concentração superior a 0,1% (em massa) geram cloretos livres, sendo capazes de corroer a estrutura do aço.
Flúor	O teor mássico de flúor tem que ser inferior a 0,2%, pois atrasa o tempo de início de pega.
Fosfatos	Causam a estabilização da belita, inibindo a formação da alita, quando seu teor é superior a 0,3% da massa da farinha.

Fonte: BURRUBERI et al. (2015).

2.3.2. Características dos óxidos presentes

As propriedades físicas dos principais óxidos que compõem os cimentos convencionais estão apresentadas na Tabela 2.5.

O óxido de cálcio (CaO) é um dos componentes mais importantes do cimento e é introduzido durante a fabricação de cimento a partir de calcário (majoritariamente da calcita, CaCO_3), que descarbonata a cerca de 680°C (CASTRO e VILARINHO, 2009; SIMÃO et al. 2017; HE et al., 2019). Algumas propriedades do CaO dependem da temperatura de calcinação, massa específica (variando entre 3,25 e $3,38\text{g/cm}^3$) e da reatividade com a água, que reduz com o aumento da temperatura (MURDIE et al., 1986; JIANG et al., 2020).

A reatividade do MgO (periclase) com a água é influenciada pela temperatura de calcinação. É normalmente introduzido no cimento como uma impureza que está presente no calcário ou na argila (TAYLOR, 1997; MACPHEE e LACHOWSKY, 1999). A hidratação lenta do MgO nos cimentos é prejudicial além de causar expansão caso ultrapasse limites estabelecidos por normas (MÁRMOL, et al., 2019; MO et al., 2019; XIE et al., 2020).

A sílica (SiO_2) é encontrada na natureza em diferentes polimorfos cristalinos (quartzo α , quartzo β , cristobalita e tridimita) e também como minerais impuros e pouco cristalizados (ou amorfos) (MURDIE et al., 1986; LI et al., 2019, HE et al., 2019). O SiO_2 é introduzido no cimento por meio dos aluminossilicatos presentes no xisto ou na argila (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008). SiO_2 combina-se com o CaO durante o processo de clínquerização para formação dos silicatos, alita e belita, que estão relacionados ao C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$, respectivamente (TAYLOR, 1997; LACHOWSKY, 1999; CARAVALHO et al. 2019). Essas fases são as mais importantes e compreendem a maior parte do material hidráulicamente ativo no clínquer de cimento Portland.

O óxido de alumínio ocorre na natureza na forma polimorfa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WELTON-HOLZER et al., 1989; ZHOU, et al., 2019). O $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é classificado como um polimorfo mal cristalizado e é oriundo da queima de substâncias como bauxita e argilas a aproximadamente 900°C . Já o $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ não é um polimorfo de Al_2O_3 , sendo classificado como aluminato de sódio (NOVOTNÝ et al., 2016; LIU et al., 2016; LUO et al., 2019). Os óxidos de ferro nos cimentos Portland são derivados de argila e xisto e os cimentos com alto teor de alumina são derivados da bauxita. Suas composições são influenciadas pelas reações de oxidação-redução predominantes; o Fe (II) existe na forma de wüstite e o Fe (III) na forma de hematita (ALLAN, 1951).

Tabela 2.5 - Caracterização física dos principais óxidos presentes no cimento.

Óxidos	Polimorfo	Ponto de Fusão (°C)	Massa Específica (g/cm ³)	Grupo Espacial	Parâmetros de rede						n	Referências
					a	b	c	α	β	γ		
CaO		2614	3,25 – 3,38	Fm3m	4,8106	-	-	90,0	-	-	1,838	MURDIE et al. (1986) LACHOWSKY (1999) JIANG et al. (2020)
MgO		2852	3,58	Fm3m	4,2110	-	-	90,0	-	-	1,735	HAZEN et al. (1986)
SiO ₂	Quartzo α	573	2,651	P3 ₂ 21	4,913	-	5,405	90,0	-	120,0	$\omega = 1,544$ $\varepsilon = 1,533$	MURDIE et al. (1986) LACHOWSKY (1999) JIANG et al. (2020)
	Quartzo β		2,651	P6 ₂ 22	4,9977	-	5,460	90,0	-	120,0		
	Tridimita		2,26	P6 ₂ 22	9,88	17,1	16,3	90,0	-	-	$\alpha = 1,471-1,479$ $\beta = 1,472-1480$ $\gamma = 1,474-1,83$	
	Cristobalita		2,33	P4 ₁ 2 ₁ 2	4,9732	-	6,9236	90,0	-	-	$\omega = 1,487$ $\varepsilon = 1,484$	
Al ₂ O ₃	Alumina α	2050	4,41	R3c	4,7588	-	12,922	90,0	-	120,0	$\omega = 1,765-1776$ $\varepsilon = 1,752-1,768$	WELTON-HOLZER, et al. (1989) ISHWAZA et al. (1980) LACHOWSKY (1999) JIANG et al. (2020)
Fe ₂ O ₃	Hematita	1350	5,26	R3c	5,0356	-	13,749	90,0	-	120,0	$\omega = 3,22$ $\varepsilon = 2,94$	N.B.S. (1981) LACHOWSKY (1999)
FeO	Wüstite	1372	6,06	Fm3m	4,37	-	-	90,0	-	-	2,32	ALLAN (1951)

2.3.3. Característica das fases mineralógicas presentes

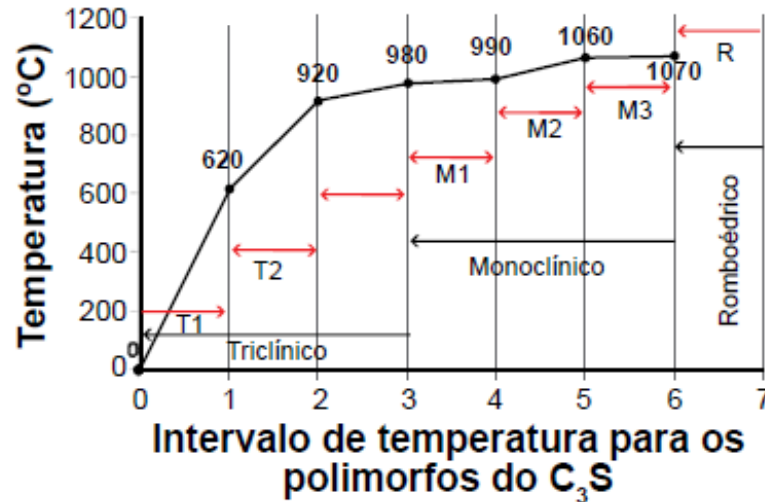
2.3.3.1. Alita (C_3S)

A alita é uma das fases minerais mais importantes do cimento Portland. É um tipo de solução sólida de Ca_3SiO_5 (C_3S) e sua quantidade determina a resistência de cimento Portland nas idades iniciais (TAYLOR, 1997; LU et al., 2018; OUZIA e SCRIVENER et al., 2019).

Ao ser aquecido, o C_3S puro passa por uma série de transições de fase reversíveis, que podem ser detectadas por uma combinação de DTA, DRX e microscopia eletrônica. Durante a síntese do C_3S é difícil obter uma fase com apenas um polimorfo (REN, et al., 2017; BARBOSA e PORTELA, 2019), sendo sete os polimorfos possíveis para os três sistemas cristalinos: triclinico (T1, T2 e T3), monoclinico (M1, M2 e M3) e romboédrico (R) (TAYLOR, 1997). Quando puro e resfriado a temperatura ambiente, o C_3S é encontrado na forma T1. Já o C_3S impuro, isto é, com presença de outros íons, é encontrado na forma M1 ou M3 quando resfriado à temperatura ambiente. Raramente são produzidos C_3S na forma polimorfa T2. As diferenças estruturais entre os polimorfos afetam a coordenação dos íons Ca^{2+} e os átomos de oxigênio do SiO_4^{4-} (BARBOSA e PORTELA, 2019).

Na Figura 2.3 está apresentado o gráfico resultantes de dados da literatura, em função das faixas de temperatura para a estabilização dos polimorfos de C_3S , sendo a estrutura romboédrica obtida nas maiores temperaturas, acima de $1070^\circ C$, e a triclinica nas menores (até $980^\circ C$). Os picos principais para as amostras de C_3S analisadas por DRX encontram-se entre os ângulos 32° a 33° e $51,5^\circ$ a 52° (2θ). Nos clínqueres, o C_3S apresenta a incorporação de outros elementos, sendo então denominados como alita. Distintos processos de síntese são adotados por diferentes autores (TORRE et al., 2008; ZEA-GARCÍA et al., 2020) na produção da alita e do C_3S em uma faixa de temperatura que varia entre 1430 e $1600^\circ C$ (VILAPLANA et al., 2015; BURRUBERI et al., 2015; SIMÃO et al., 2017; MARIANI et al., 2019), tempos de queima de até 18h com um, dois ou mais ciclos de queima, assim como pela execução de moagem intermediária a fim de obter estruturas polimórficas específicas ou apenas com o intuito de reduzir a quantidade de cal livre. Contudo, existem informações no processo de síntese que não são divulgadas, alguns ainda informam o processo de resfriamento utilizado (REN e ZHANG, 2017; EL-DIEB e KANAN, 2018; CHANDRASIRI et al., 2019) entretanto em nenhum dos trabalhos citados foi relatada a quantidade de nódulos por queima ou mesmo o volume da cápsula utilizada.

Figura 2.3 - Gráfico referente a faixa de temperatura para cada polimorfo da fase C_3S .



Fonte: BARBOSA e PORTELA, 2019

2.3.3.2. Belita (C_2S)

A belita (C_2S) é uma fase mineral muito importante na produção de cimento. Diferentemente da alita, a belita hidrata-se lentamente, apresentando baixa resistência à compressão nas primeiras idades (TAYLOR, 1997; CARVALHO et al., 2019).

Assim como o C_3S , o C_2S também apresenta polimorfos, sendo eles C_2S - γ , C_2S - β , α' L, α' H e α (TAYLOR, 1997). O polimorfo encontrado com maior frequência nos clínques é o C_2S - β . O C_2S - α é formado em temperaturas da ordem de 1425°C, mas, devido à sua baixa estabilidade, no processo de resfriamento retorna à estrutura C_2S - β . Caso o C_2S - β não seja estabilizado durante o resfriamento, os C_2S - α e C_2S - α' são estabilizados com o polimorfo C_2S - γ (LAWRENCE, 1999). Existe uma particularidade para C_2S - γ e quando ocorre o seu aquecimento entre 780 e 860°C não há sua conversão estrutural para C_2S - β , transformando-se diretamente em C_2S - α' L (ÁVALOS-RENDÓN et al., 2018; BARBOSA e PORTELA, 2019).

Contudo, C_2S - β pode ser convertido em C_2S - γ (GOKÇE, 2019). Essa conversão promove a quebra dos nódulos, devido à diferença nas estruturas atômicas para os dois polimorfos, resultando em um material pulverulento e de distintas densidades (TAYLOR, 1997). Com a necessidade crescente de redução na emissão de CO_2 , o cimento belita tem sido estudado como uma alternativa na produção de cimentos de menor impacto ao meio ambiente (VASHISTHA et al., 2019; LI et al., 2019; CARVALHO, et al., 2019, ZEA-GARCÍA, et al., 2020), tendo em vista que a fase C_2S é formada em menor temperatura, bem como necessita de

menor quantidade de CaCO_3 e, por conseguinte, menor liberação de CO_2 no processo de descarbonatação (LUDWING e ZHANG, 2015; BURRUBERI et al., 2015; HE et al., 2019). Neste caso, em alguns trabalhos prioriza-se o aumento da reatividade hidráulica da belita (KACIMI et al. 2009; KRISKOVA et al., 2014; LINK et al., 2015), enquanto que em outros usam-se adições a fim de aumentar a sua estabilidade, tais como boro (KRISKOVA et al., 2014), potássio (FRIDRICHOVÁ et al., 2013) e mesmo a argila mineral com alto teor de óxido de alumínio (KUROKAWA et al., 2014). Também tem sido estudada a utilização de outros insumos na produção do cimento belítico, como a nanossílica proveniente da casca do arroz (SINYOUNG et al., 2017; DARSANASIRI et al., 2018; YOUNES et al., 2018) e o resíduo de lodo de anodização de alumínio não calcinado (COSTA et al., 2016).

2.3.3.3. Aluminato (C_3A)

A fase aluminato tricálcico, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A apresenta grande importância na formação da fase líquida do cimento (TAYLOR, 1997). Quando puro, não apresenta polimorfismo como observado no C_2S e o C_3S , sendo possível apenas o sistema cristalino cúbico (TAYLOR, 1997). Entretanto, na produção dos clínqueres, os íons de Na^+ podem ser incorporados no lugar do Ca^{2+} alterando a estrutura para ortorrômbica ou monoclinica (SON et al., 2019; NOWACKA e PACEWSKA, 2020). A influência do teor de Na_2O na estrutura cristalina do C_3A foi verificada experimentalmente por Ostrowski e Zelazny (2004), cuja concentração de até 2,5% de Na_2O manteve a estrutura cúbica; entre 2,5 a 3,7% apresentou-se cúbica e ortorrômbica; somente ortorrômbica para os teores de 3,7 a 4,2%; e monoclinica entre 4,2 e 5,2%. Outras substituições do íon Ca^{2+} , tais como com o Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} e K^+ , foram avaliadas (IRISAWA et al., 2020). A faixa de temperatura aplicada na síntese do C_3A cúbico encontrada na literatura foi mais estreita, entre 1350 e 1450°C, e o tempo de queima variou entre 2 e 5h, com ou sem moagem intermediária.

2.3.3.4. Ferrita (C_4AF)

Ferro-aluminato tetracálcico, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF pode ser obtido à partir de CaCO_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (TAYLOR, 1997; PETRUCCI, 1998) e, entre as fases presentes no clínquer, é a de maior complexidade devido ao alto grau de substituição do íon Fe^{3+} por íons como Mg^{2+} , Si^{4+} , Ti^{4+} e Mn^{3+} . O sistema cristalino do C_4AF é ortorrômbico (TAYLOR, 1997) e as substituições em óxidos podem chegar a atingir até aproximadamente 10% (ZHANG et al., 2019). Da mesma forma que o C_3A , a temperatura de síntese encontrada para o C_4AF apresenta

pequena variação, em torno de 100 °C (1200 a 1300 °C), porém os tempos de síntese variaram entre 3 a 16 h (LI et al., 2019).

2.4.PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES ALTERNATIVOS

O termo “clínquer alternativo” refere-se ao clínquer obtido pela adição de materiais minerais sintéticos ou minerais que, caso apresentem granulometria satisfatória para uso em aglomerantes, são capazes de reagir com a água e produzir uma massa endurecida que pode ser usada como o ligante em um concreto ou argamassa (MILLER et al., 2016).

Uma questão ambiental de grande importância e que demanda atenção é a grande geração e inadequada disposição de rejeitos industriais, cuja produção é crescente e cujos impactos são diversos e potencialmente perigosos para a comunidade humana (MENDES et al., 2019). Associado a essa questão, a escassez de recursos naturais e a necessidade de conservação destes recursos pressiona o setor produtivo a melhorar a eficiência de seus processos, reduzindo desperdícios, e buscando utilizar subprodutos tidos como rejeitos em substituição a matérias primas. Neste sentido, a indústria da construção civil se apresenta como um importante ator, uma vez que possui grande capacidade de incorporar subprodutos de outros processos industriais em seus produtos (HABERT e PLAMONDON, 2016).

Neste contexto, a comunidade científica tem exercido importante papel, desenvolvendo inúmeros estudos de incorporação de subprodutos industriais em materiais de construção (SIMÃO et al., 2017; MARIANI et al., 2019; CARVALHO et al., 2019). Como resultados, vários materiais tidos como rejeitos se mostraram matérias primas de qualidade e sua valorização e utilização é hoje corriqueira. Como exemplos pode-se citar as escórias de alto forno, as cinzas volantes e as cinzas de casca de arroz, largamente utilizadas na produção de cimentos compostos por apresentarem interessantes propriedades cimentantes e contribuir na obtenção de produtos resistentes e duráveis (BERRIEL, et al., 2016). Os estudos mais importantes que relacionam a adição de materiais alternativos em clínquer estão apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Estudos realizados utilizando matérias-primas alternativas para produção de clínqueres antenativos.

Autor	Matéria Prima	Porcentagem (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Composição das fases			
					C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Tsakiridis et al. (2008)	Escória de aço	10,5	1450	30	62,2	14,2	7,5	11,7
Vilaplana et al. (2015)	Escória de forno de panela	39,2	1550	não informado	62,0	6,8	9,6	8,8
Burruberi et al. (2015)	Lama de Cal	67,4	1350	30	18,2	52,9	9,8	13,3
	Cinzas Volantes	23,1	1390	180	61,3	24,8	4,7	8,8
	Lodo Biológico	9,51						
Simão et al. (2017)	Lama de Cal	68,0	1300	não informado	18,2	52,9	9,8	13,3
	Cinzas Volantes	29,0	1400		61,3	24,8	4,7	8,8
	Lodo Biológico	2,0	1455					
Mariani et al. (2019)	Minério não reagido (TiO ₂)	0,5	1200	não informado	11,5	48,3	27,2	8,2
		1,0	1250		55,1	24,2	12,2	6,7
		2,0	1300		61,5	24,3	7,6	4,8
			1340		66,4	17,4	7,7	6,1
Ashraf et al. (2019)	Cal Cinza Volante Cinza de Fundo	45,0 30,0 25,0	1100	não informado	Apenas foi realizada quantificação de óxidos por meio de fluorescência de Raios-X.			
Chandrasiri et al. (2019)	Resíduo de concha do mar	20,0	1380	não informado	58,3	15,0	13,3	12,5
		40,0			57,7	13,5	13,9	11,7
		60,0			53,0	11,7	13,3	15,5
		80,0			47,1	13,2	11,8	11,3
		100,0			55,7	15,2	13,0	12,7
Galluccio et al. (2019)	Calcário Anidrita Caulinita Bauxita	30 – 70 10 – 20 20 – 50 0 – 40	1100 - 1200	não informado	Apenas quantificados os minerais encontrados.			
Carvalho et al. (2019)	Grits	70,0	1000	240	8,5	67,0	0,9	17,0
	Resíduo de Mineração	20,7	1250	40				
	Escória de aciaria	9,3						

Materiais e Métodos

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Nesta pesquisa foram utilizados os resíduos grits (proveniente da fabricação da celulose), resíduo de granito (oriundo do processo de beneficiamento de rochas ornamentais) e o RMFR (Figura 3.1). O resíduo grits foi obtido de uma planta industrial de papel e celulose situada no município de Belo Oriente, Minas Gerais e é oriundo do processo de kraft (ou sulfato). O resíduo de granito foi obtido de uma planta industrial situada no município de Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo e foi produzido a partir do corte utilizando fio diamantado. O resíduo de granito coletado já havia passado pelo tratamento de perda de umidade no equipamento filtro prensa, apresentando uma umidade entre 20 e 30%. O RMFR foi coletado em um aterro a céu aberto, localizado no município de Barra Longa, MG.

Figura 3.1. Matérias-primas utilizadas na produção do eco-clínquer. (a) grits; (b) resíduo de granito; (c) RMFR.



Fonte: O autor.

Os resíduos foram caracterizados quimicamente através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) (ânodo de Ag, excitação de 50kV, corrente máxima de 1mA e potência de 9W), na qual foram quantificados óxidos presentes. O ensaio foi realizado utilizando-se o equipamento Epsilon 3x, Panalytical, no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Ouro Preto. O ensaio foi realizado em amostras secas em estufa ($105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h),

previamente cominuídas manualmente em grau e pistilo de porcelana e totalmente passantes na peneira de 200 mesh.

A determinação da composição mineralógica dos resíduos foi realizada através das técnicas de difratometria de raios X (DRX) utilizando-se o difratômetro D2 Phaser da Bruker com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda, λ , igual a 0,154060 nm), com corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. As análises foram realizadas com a varredura de 6° a 70° (2 θ) e incremento de 0,02°/s. Foi utilizado o software PANalytical X'pert HighScore Plus V3.0 para a identificação das principais fases mineralógicas.

A morfologia foi observada utilizando-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada pelo equipamento Vegan3 TESCAN, disponível no NanoLAB REDEMAT da Universidade Federal de Ouro Preto. As amostras foram metalizadas com ouro.

A análise térmica das matérias primas foi avaliada através da análise termogravimétrica (TGA), utilizando-se o equipamento Shimadzu DTG-60H. Cada amostra foi aquecida de 25°C a 1000°C, com uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

3.2.PREPARAÇÃO DO ECO-CLÍNQUER: FORMULAÇÕES E PRODUÇÃO

Para esta pesquisa, foram formuladas três misturas. As formulações foram produzidas levando em conta a quantidade de C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF requerida, buscando uma maximização das quantidades de C₃S (variações entre 35 a 60%) e quantidades menores de C₂S (variações entre 20 e 30%). As formulações das composições do clínquer foram realizadas utilizando os parâmetros de fator de saturação de cal (Equação 3.1), cálculo do potencial de Bogue (Equações 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5), módulo de sílica (Equação 3.6) e módulo de alumina (Equação 3.7).

$$FSC = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$C_3S = 4,07 CaO - 7,60 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,43 Fe_2O_3 - 2,85 SO_3 \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$C_2S = 2,867 SiO_2 - 0,754 C_3S \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$C_3A = 2,650 Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$C_4AF = 3,043 Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 3.5})$$

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Para produzir as misturas cruas, os materiais foram pesados em balança de precisão, respeitando as porcentagens determinadas e, então, a farinha foi homogeneizada manualmente em sacos plásticos durante 5 minutos.

Prosseguiu-se então, baseando-se na metodologia proposta por Costa et al. (2013), a adição de água nas misturas (máximo de 10% em massa do total da mistura) de forma que possibilitou a moldagem manual de pellets com diâmetro de 1 cm a 2 cm (Figura 3.2). As misturas com água foram realizadas em um misturador mecânico de argamassas.

Os pellets foram mantidos em estufa a 100 ± 5 °C por um período de 24h para evaporação da água, para então serem levadas ao forno laboratorial Linn Elektro Therm, modelo KK-220 com taxa de aquecimento de 4°C/min para realização da calcinação. O material foi calcinado a uma temperatura de 1000°C por um período de 3 horas.

Figura 3.2. Pellets produzidos para posterior calcinação e clinquerização.



Fonte: O autor.

Para realizar a clinquerização, o material calcinado foi retirado do forno Linn Elektro Therm e foi levado ao forno de fundição a gás GLP com volume da câmara para cadinho de 200 mL por 20 minutos à uma temperatura de 1450°C. Ao fim dos 20 minutos, a temperatura foi baixada para 1000°C e o material foi queimado por mais 10 minutos.

Terminada a queima, os pellets foram resfriados com ar comprimido até atingirem a temperatura ambiente. Para obtenção do eco-clínquer, o material resfriado foi cominuído em um moinho de bolas por um período de 30 minutos e passado totalmente pela peneira de abertura de 200 mesh para posterior realização de ensaios de caracterização do material produzido.

3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MORFOLÓGICA DO ECO-CLÍQUER ANIDRO

A Tabela 3.1 apresentam se os ensaios físicos realizados com base nas normas brasileiras vigentes. O eco-clínquer produzido foi caracterizado quanto à sua composição química, física e morfológica.

Tabela 3.1. Ensaios físicos realizados no eco-clínquer produzido.

Ensaio	Referência	Descrição
Finura	NBR 16372:2015	Finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)
Massa Específica	NBR 16605:2017	Ensaio realizado por meio do frasco de Le Chatelier
Resíduo na peneira #200	NBR 11579:2012	Ensaio utilizando conjunto de peneira #200
Tempo de Pega	NBR 16607:2018	Tempo de pega utilizando aparelho de Vicat
Expansibilidade	NBR 11582:2016	Ensaio utilizando agulhas de Le Chatelier
Resistência à compressão	NBR 7215:2019	Resistência à compressão realizada em corpos de prova em modelo reduzido (\varnothing 35x35mm) aplicando fator de correção de 0,87 conforme ASTM C 42-04.

Foram realizados ensaios de fluorescência de Raios-X (FRX) e difração de Raios-X (DRX) nas três misturas produzidas (M1, M2 e M3). Os ensaios de FRX e de DRX foram realizados utilizando as mesmas configurações descritas em 3.1 Para a realização da quantificação das fases e amorficidade, adicionou-se 20%, em massa, de zircita (ZnO) às amostras e foi utilizado o método de Rietveld no mesmo software, utilizando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (LEIBNIZ ASSOCIATION, 2019). As amostras foram preparadas utilizando o método backload para evitar orientação preferencial do material cristalino. A morfologia foi observada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando as mesmas configurações descritas em 3.1.

3.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO ECO-CLÍQUER HIDRATADO

A hidratação das três misturas de eco-clínquer (M1, M2 e M3) foi estudada por meio de técnicas de difração de raios-X (DRX). O ensaio de DRX foi realizado por meio do difratômetro D2 Phaser da Bruker utilizando das mesmas configurações apresentadas no item 3.1. As análises foram realizadas com a varredura de 6° a 70° (2θ) e incremento de $0,02^\circ/s$.

O estudo da hidratação das três misturas de eco-clínquer foi realizado nas idades de 1, 3, 7, 28 e 63 dias. As pastas hidratadas (água e eco-clínquer) foram preparadas utilizando um

fator água/cimento de 0,4 que, por conseguinte, foram moldadas em fôrmas de formato reduzido (Ø 20x20mm). A interrupção da hidratação foi realizada conforme metodologia proposta por Scrivener et al. (2016).

4

Resultados e Discussão

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Os resultados da análise química das matérias-primas estão apresentados na Tabela 4.1 e as principais fases mineralógicas observadas nos difratogramas de DRX são apresentadas na Figura 4.1. Na Figura 4.2 estão apresentados os resultados da análise térmica (TGA) realizada nas amostras referentes às matérias primas.

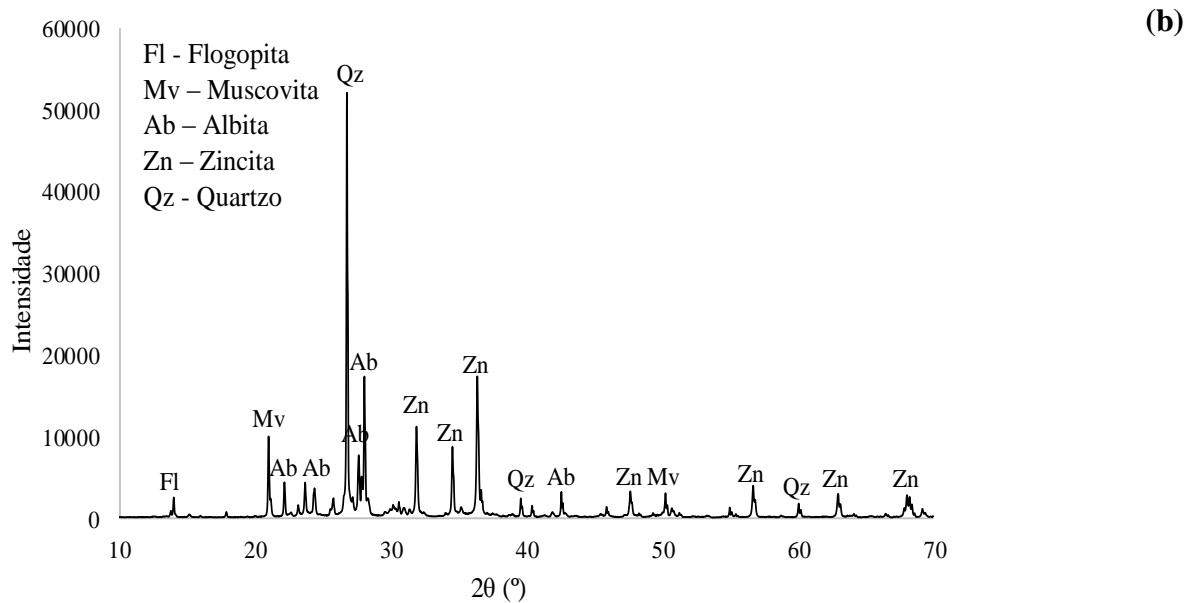
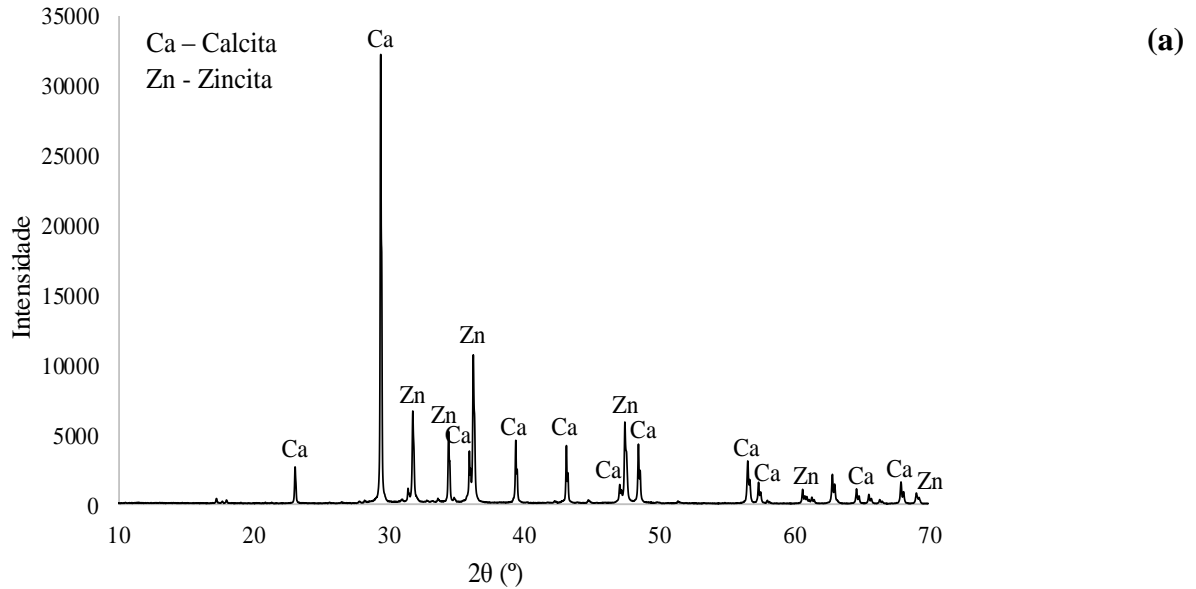
Tabela 4.1. Composição química das matérias primas.

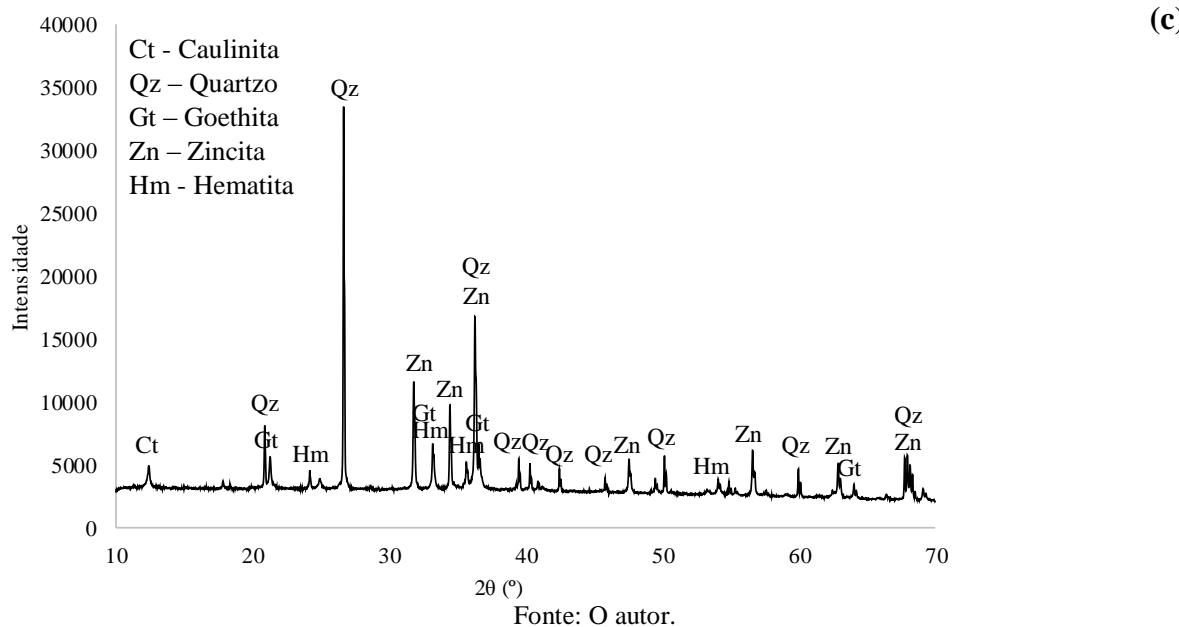
Óxidos	Grits (%)	Resíduo de Granito (%)	RMFR (%)
SiO ₂	1,0	72,1	61,3
Al ₂ O ₃	0,5	14,1	7,0
Fe ₂ O ₃	0,2	0,5	25,1
CaO	53,8	1,9	0,2
MgO	0,3	0,3	0,1
K ₂ O	0,2	4,3	0,3
Na ₂ O	0,0	4,6	0,0
SO ₃	0,6	0,0	0,0
Outros	0,6	0,7	3,2
Perda ao Fogo (%)	42,8	1,5	2,8

De acordo com os resultados de FRX apresentados na Tabela 4.1, o resíduo grits apresenta 53,8% de CaO na forma de calcita (CaCO₃), resultado corroborado pela análise de DRX (Figura 4.1a) e também por dados reportados na literatura (TORRES et al., 2017; MYMRIN et al., 2017; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2019). Óxidos alcalinos como Na₂O e K₂O foram encontrados em pequenas porcentagens (0,0 e 0,2%, respectivamente), o que permite boa durabilidade à compósitos a base de cimento (TAYLOR, 1997; CARVALHO et al., 2019). O resíduo de granito apresenta grandes quantidades de SiO₂ (72,1%), substituindo a argila no cimento, além de quantidades minoritárias de Al₂O₃ (14,1%), K₂O (4,3%) e Na₂O (4,6%). De acordo com a caracterização mineralógica obtida por meio da análise de DRX (Figura 4.1b), verificou-se que o resíduo de granito apresenta picos mais intensos de quartzo (SiO₂) e albita (NaAlSi₃O₈) e picos pouco intensos de muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂). Dados referentes à

utilização de resíduo de granito na construção civil são reportados com frequência na literatura (SARICI e OZDEMIR, 2018; SALGADO et al., 2019; OSTROWSKI et al., 2020).

Figura 4.1. Principais fases mineralógicas presentes nas matérias primas. (a) difratograma do resíduo grits; (b) difratograma do resíduo de granito; (c) difratograma do RMFR.

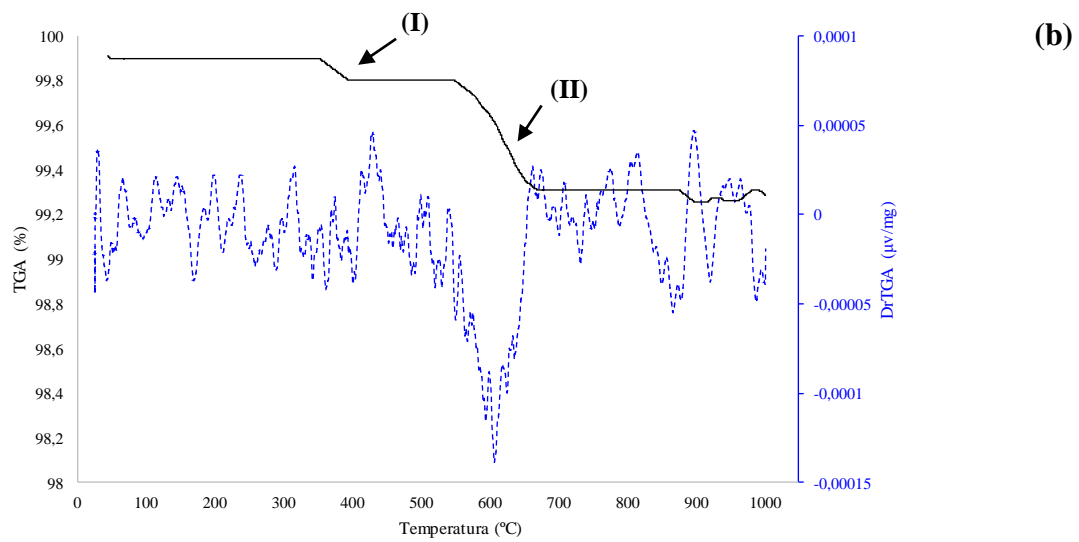
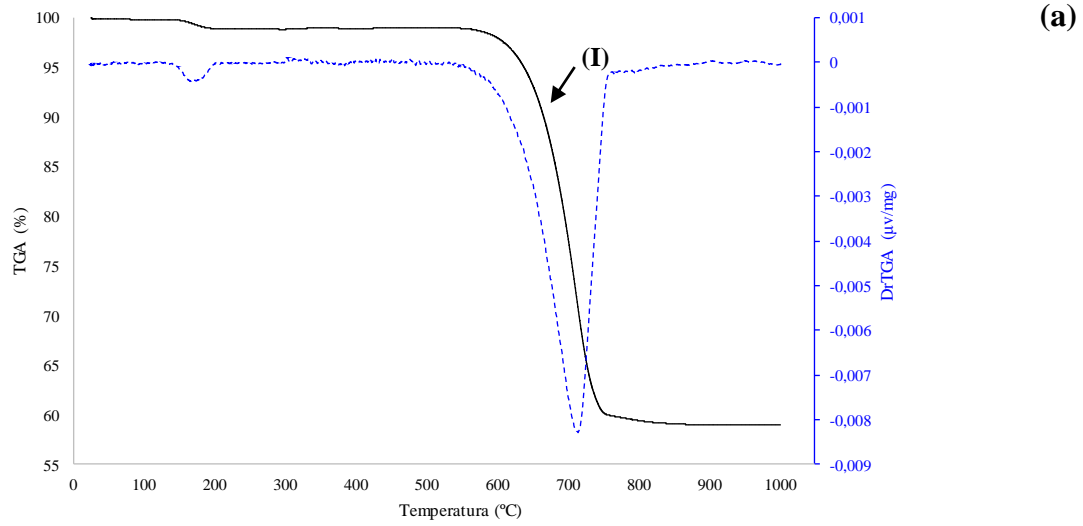


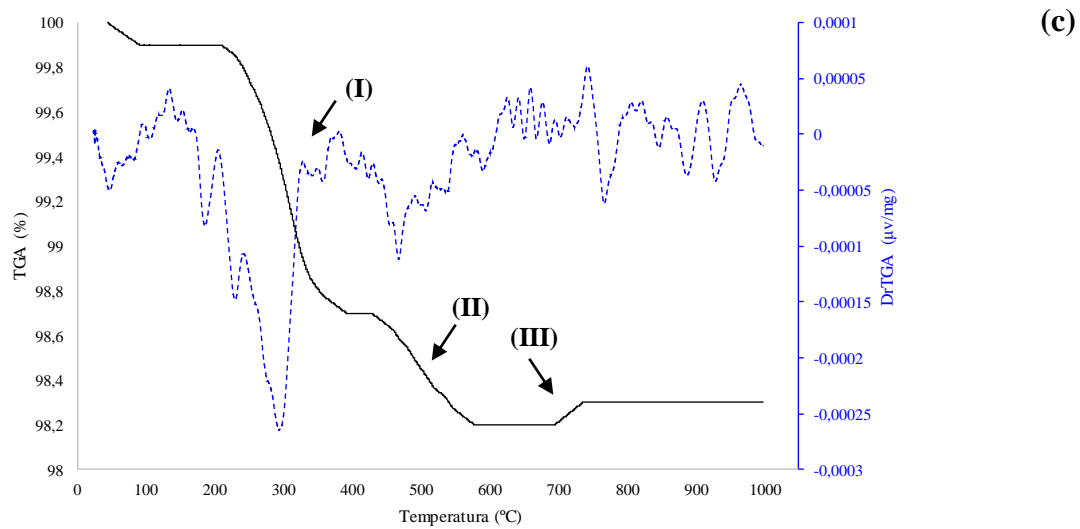


De acordo com as Tabelas 4.1 e a Figura 4.1c, o RMFR também apresenta grande quantidade de SiO_2 (61,3%) apresentado pela forma de quartzo e grande quantidade Fe_2O_3 (25,1%) apresentado pela forma de hematita e goethita. Quantidades menores de Al_2O_3 (7,0%) também são apresentadas. Ao ser utilizado como matéria prima na produção do eco-clínquer, o RMFR contribui como fundente (PETRUCCI, 1987) além de ser componente principal na formação da fase ferrita (C_4AF).

As curvas de TGA das matérias primas estão apresentadas na Figura 4.2. A curva apresentada para o resíduo grits (Figura 4.2a) demonstra uma grande banda endotérmica centrada em $717,4^\circ\text{C}$ (representada pelo número (I)), característica da decomposição da calcita (CaCO_3) (BURUBERRI et al., 2015; WANG et al., 2019). Esta reação resulta em uma perda significativa de massa ($\cong 40\%$) devido à liberação de dióxido de carbono (CO_2) (SIMÃO et al., 2017; MA et al., 2019), resultado corroborado pela perda de massa do grits apresentada na Tabela 4.1 (42,8%).

Figura 4.2. Perda ao fogo das matérias primas aquecidas de 25°C até 1000°C, com uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min. (a) análise térmica do resíduo grits; (b) análise térmica do resíduo de granito; (c) análise térmica do RMFR.



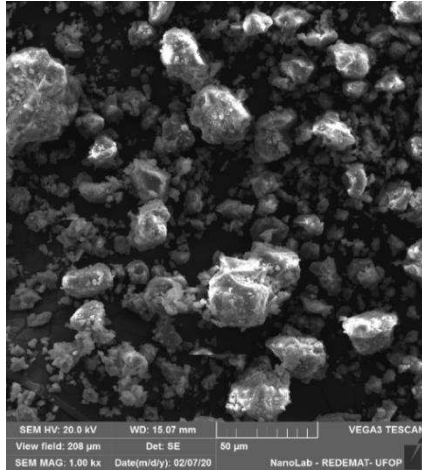


Fonte: O autor.

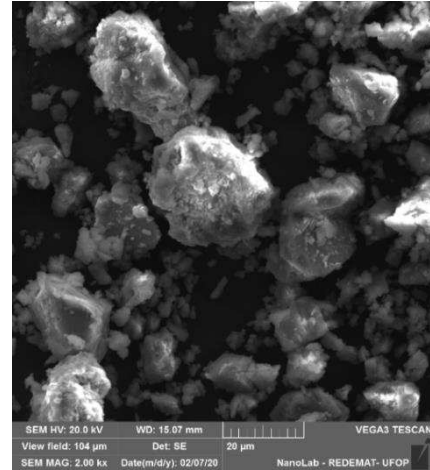
A curva de TGA do resíduo de granito (Figura 4.2b), observa-se dois eventos distintos a respeito da matéria prima. No evento (I), ocorre uma pequena perda de massa (0,2%), centrada em 316°C, relacionada à decomposição da matéria orgânica (MENDES et al., 2019). No evento (II) ocorre perda de massa de 0,5% em 573°C, atribuído à transição do quartzo α para quartzo β (GALOS, 2011; PEREIRA et al., 2014).

O comportamento térmico do RMFR foi analisado segundo as curvas TGA obtidas (Figura 4.2c), sendo possível observar variações de massa. O primeiro pico exotérmico (I), a 294°C, está relacionado à combustão da matéria orgânica. A perda de massa associada a estes eventos foi igual a 1,1%. O primeiro pico endotérmico (II), a 573°C, é atribuído à transição do quartzo α para o quartzo β (GALOS, 2011). Observou-se, entre as temperaturas de 400°C e 600°C, uma perda de massa de 0,4%, devido à eliminação da água de constituição e decomposição de alguns cristais (MENDES et al., 2019). O segundo pico endotérmico (III), a 750°C, refere-se a transformações envolvendo oxidação e recristalização de novas fases. A morfologia das matérias primas pôde ser analisada por meio da Figura 4.3, obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

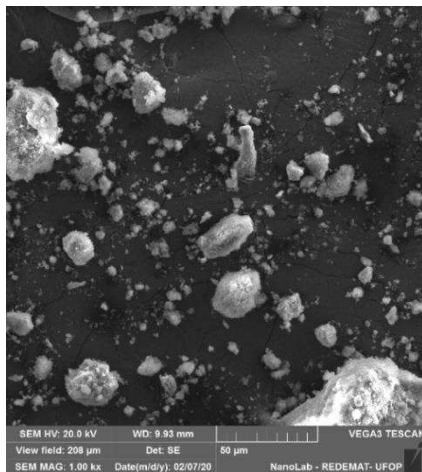
Figura 4.3. Imagens realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das três matérias-primas. (a;b) MEV do resíduo grits; (c;d) MEV do resíduo de granito; (e;f) MEV do RMFR.



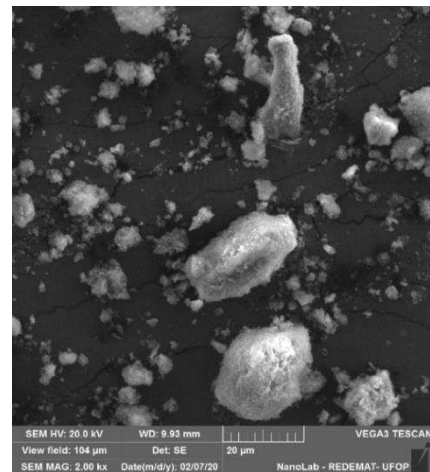
(a)



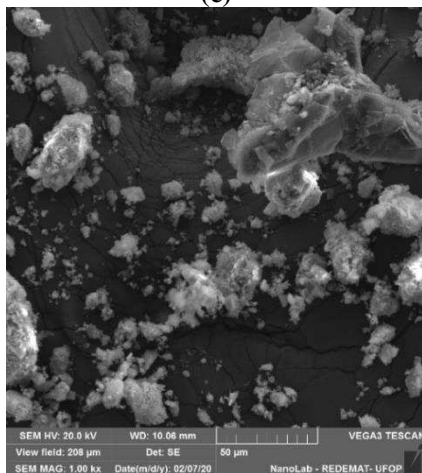
(b)



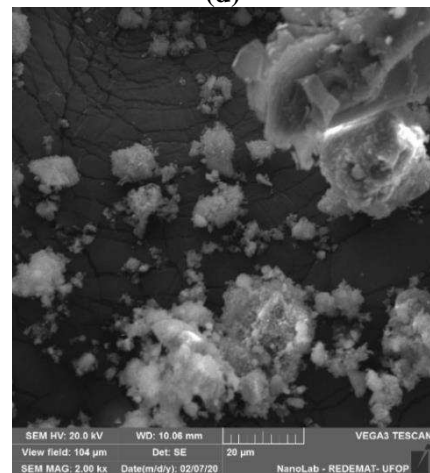
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: O autor.

A morfologia do resíduo grits apresentada nas Figuras 4.3a e 4.3b mostra que o resíduo grits consiste basicamente de partículas com morfologia irregular e textura suave, característica da calcita. Nota-se também que o resíduo apresenta uma larga distribuição de tamanho de partículas, comprovando a caracterização granulométrica do resíduo reportada na literatura (SIQUEIRA e HOLANDA, 2013; FARAGE et al., 2019). Isto se deve ao processo de obtenção do resíduo durante o processo kraft para produção de celulose. A morfologia do resíduo de granito (Figuras 4.3c e 4.3d) é composta por um material que possui distribuição variada do diâmetro, composto por partículas com morfologia irregular e cantos angulosos. Essa morfologia deve-se ao processo de corte dos blocos de rochas ornamentais (SINGH et al., 2016). Verifica-se que a amostra de RMFR (Figuras 4.3e e 4.3f) é composta por partículas de diferentes formatos. Os grãos de quartzo são, provavelmente, os de maiores diâmetros, volumétricos e formato aproximadamente hexagonal, com arestas definidas. Em sua superfície pode-se observar os cristais de hematita, que possuem menores dimensões e aspecto granular. Nota-se ainda, entre as partículas de quartzo, a presença de aglomerados formados possivelmente por cristais de caulinita e goethita.

4.2.FORMULAÇÃO DAS MISTURAS

A relação das misturas a serem confeccionadas (M1, M2 e M3) utilizando a caracterização química das matérias primas (Tabela 3.2), Equações de Bogue, módulos de sílica (MS) e alumina (MA) e fator de saturação de cal (FSC) estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Relação de misturas a serem confeccionadas na preparação do eco-clínquer.

Mistura	Resíduo (% em massa)		
	Grits	Resíduo Granito	RMFR
M1	77,8	14,8	7,4
M2	78,6	14,3	7,1
M3	79,3	13,8	6,9

Para a produção das três misturas a proporção do resíduo grits variou entre 77,8% e 79,3%. O resíduo foi utilizado em grande quantidade por ser a fonte de CaO na mistura, principal óxido presente no clínquer Portland convencional. A proporção do resíduo de granito variou entre 13,8% e 14,8%. Sua composição química obtida por FRX demonstrou grandes quantidades de SiO₂ e Al₂O₃, óxidos importantes na formação de C₂S, C₃S, C₃A e C₄AF. Já o RMFR variou sua proporção entre 6,9% a 7,4%. Sua principal contribuição é através do Fe₂O₃, composto responsável por realizar a fusão e formar a parte líquida no clínquer Portland, além de contribuir para a composição do C₄AF.

4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA, MORFOLÓGICA E FÍSICA DO ECO-CLÍNQUER

4.3.1. Caracterização química

A composição química (óxidos) estimada com base na caracterização das matérias primas e efetiva encontrada por meio da análise de FRX está apresentada na Tabela 4.3. Os resultados obtidos por meio deste ensaio demonstraram grande confiabilidade quando comparados com os resultados analíticos. A diferença entre a composição estimada e efetiva de SiO₂ e Al₂O₃ apresentaram pequena variação. Os resultados relativos ao CaO e Fe₂O₃ demonstram maior variação entre a composição química efetiva e a composição química estimada. Esta variação deve-se ao fato de os resíduos utilizados nesta pesquisa não serem considerados compostos puros, contendo óxidos secundários em solução sólida. Esses óxidos exercem efeitos significativos no arranjo atômico (NEVILLE, 2016).

Tabela 4.3. Estimativa da composição química e parâmetros das matérias primas e composição química efetiva por FRX das três misturas confeccionadas.

Óxidos	M1 (%)		M2 (%)		M3 (%)	
	Estimado	Efetivo	Estimado	Efetivo	Estimado	Efetivo
SiO ₂	21,6	22,1	21,7	21,5	21,8	20,9
Al ₂ O ₃	4,0	5,0	4,1	4,6	4,1	4,6
Fe ₂ O ₃	4,1	4,4	2,8	4,4	2,9	4,5
CaO	56,9	64,9	59,6	66,6	62,3	65,2
MgO	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
K ₂ O	1,1	0,1	1,1	0,1	1,1	0,2
Na ₂ O	0,9	2,1	0,9	1,5	0,9	3,1
SO ₃	0,7	0,5	0,7	0,1	0,7	0,4
Outros	1,0	0,6	1,1	0,9	1,1	0,8
FSC	0,84	0,92	0,88	0,97	0,92	0,97
MA	2,8	1,1	1,4	1,1	0,9	1,0
MS	2,67	2,35	3,14	2,39	3,13	2,3

FSC: Fator de saturação de cal (recomendado de 0,92 a 0,98); MA: módulo de alumina (recomendado de 1 a 4); MS: módulo de sílica (recomendado de 2 a 3).

Entretanto, a diferença entre os óxidos estimados e efetivos apresentada pela Tabela 4.3 não prejudica a obtenção de um cimento Portland convencional, já que a quantificação realizada apresenta resultados satisfatórios e dentro dos limites usuais da composição do cimento Portland sugeridos por Petrucci (1978), Taylor (1997) e Neville (2016). Na Tabela 4.4 são apresentados dados comparativos entre a quantificação dos óxidos nas três misturas produzidas (Figura 4.4) e dados da literatura. Resultados efetivos referentes ao fator de

saturação de cal (FSC), módulo de alumina (MA) e módulo de sílica (MS) também foram comparados. A respeito do MS, é possível observar que os valores efetivos demonstraram grande aceitabilidade considerando os limites estabelecidos por Taylor (1997). O MA efetivo também apresentou resultados satisfatórios considerando os limites estabelecidos por Taylor (1997). Além de controlar a quantidade formada de C_4AF , o MA também determina a quantidade de fase líquida formada (PETRUCCI, 1987; NEVILLE, 2016).

Tabela 4.4. Dados comparativos entre a composição química das três misturas produzidas e os limites usuais da composição do cimento Portland.

Óxidos	Misturas (%)			Dados da literatura (%)		
	M1	M2	M3	PETRUCCI (1987)	TAYLOR (1997)	NEVILLE (2016)
SiO ₂	22,1	21,5	20,9	20-23	20-25	17-25
Al ₂ O ₃	5,0	4,6	4,6	4,5-7	3-8	3-8
Fe ₂ O ₃	4,4	4,4	4,5	2-3,5	2-6	0,5-6
CaO	64,9	65,6	66,2	61-67	60-67	60-67
MgO	0,3	0,3	0,3	0,8-6	0,8-4,5	0,5-4
K ₂ O	0,1	0,1	0,2	0,3-1,5	0,2-1,2	0,3-1,2
Na ₂ O	2,1	1,5	3,1	0,3-1,5	0,2-1,2	0,3-1,2
SO ₃	0,5	0,1	0,4	1-2,3	2-3,5	2-3,5
Outros	0,6	0,9	0,8	-	-	-

Figura 4.4. Eco-clínquer produzido a partir do reaproveitamento de resíduos industriais.



Fonte: O autor.

Para estudar a composição de fases das três misturas formuladas, foi aplicado o método de Rietveld para quantificação das fases presentes. As quantificações realizadas por DRX e método de Rietveld e as estimativas realizadas por equações de Bogue das quatro fases são apresentadas na Tabela 4.5.

A diferença entre os resultados estimados por Bogue e os resultados efetivos por análise química são reportados com frequência na literatura (ALDRIDGE, 1982; CUMBRIE et al., 2006; STUTZMAN et al., 2014; CARVALHO et al., 2019). O método de Bogue é baseado em suposições químicas simples e não é por si só, uma ferramenta analítica para quantificação das fases existentes em um clínquer (BEZERRA et al., 2011). Este cálculo pode fornecer dados discrepantes quando comparados com dados efetivos, uma vez que o cálculo assume que as condições de equilíbrio foram alcançadas (TAYLOR, 1997; CRUMBIE et al., 2006). Para corroborar os resultados apresentados pela Tabela 4.5, o diagrama ternário situando as misturas produzidas foram apresentados na Figura 4.5. As misturas produzidas se encontram na faixa correspondente ao C_2S , fase predominante nas três misturas de acordo com a Tabela 4.5.

Além da quantificação das quatro principais fases do clínquer também foi possível quantificar cal livre (CaO) e a quantidade de material amorfo. A cal livre formou-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permaneceu no clínquer devido a condições inadequadas do processo de clinquerização. A quantidade de cal livre no clínquer Portland é indesejável a partir de 2% (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Dados a respeito dos limites de cal livre admitidos em clínqueres Portland são frequentemente reportados na literatura, variando entre 0,5 e 2% (PETRUCCI, 1987; NAWAZ et al., 2016; LIU et al. 2019). Na Tabela 4.5 é possível observar que as porcentagens de cal livre nas misturas aumentaram conforme o aumento da quantidade de grits na mistura: quando a quantidade de grits foi de 77,8% em M1 a quantidade de cal livre foi de 0,9% e quando a quantidade de grits foi de 79,3% em M3 a quantidade de cal livre foi de 2,0%. A quantidade de cal livre presente nas três misturas varia dentro dos limites estabelecidos pela literatura e, por conseguinte, não causa alterações prejudiciais, como expansibilidade durante a hidratação no eco-clínquer. Um estudo realizado por Zhou et al. (2012) sobre o uso de lama de cal como parte das matérias-primas para a produção de cimento, demonstrou que o aumento da quantidade de lama de cal na mistura aumentou a quantidade de cal livre, corroborando os resultados apresentados. Os eco-clínqueres produzidos apresentaram porcentagem de material amorfo de 15,4%; 6,9% e 7,2% para as misturas M1, M2 e M3, respectivamente. Segundo Petrucci (1987) e Mehta e Monteiro (2008), o teor de material amorfo em clínqueres comerciais pode variar de 0 a 22%, conforme a velocidade de resfriamento. Como o resfriamento realizado nas misturas foi o resfriamento rápido, não houve tempo hábil para a cristalização da fase líquida. Logo, a fase solidificou-se transformando em vidro (SNELLING et al., 2014).

4.3.2. Caracterização mineralógica

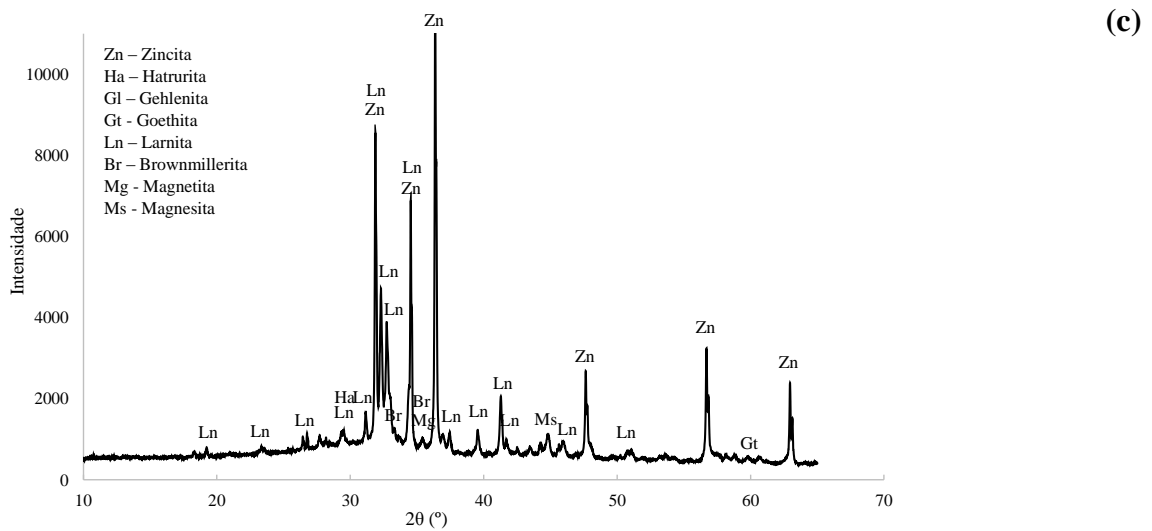
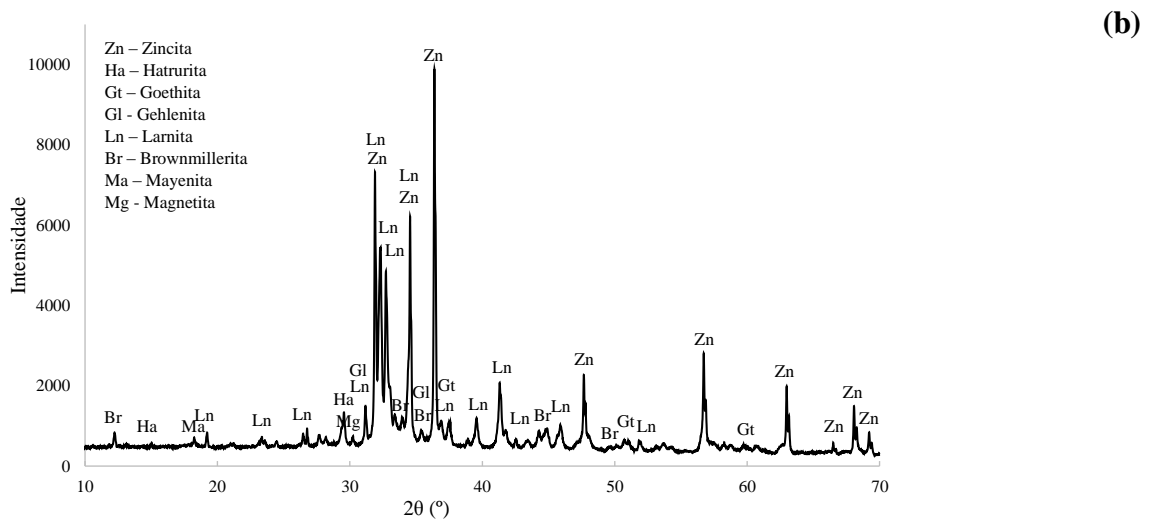
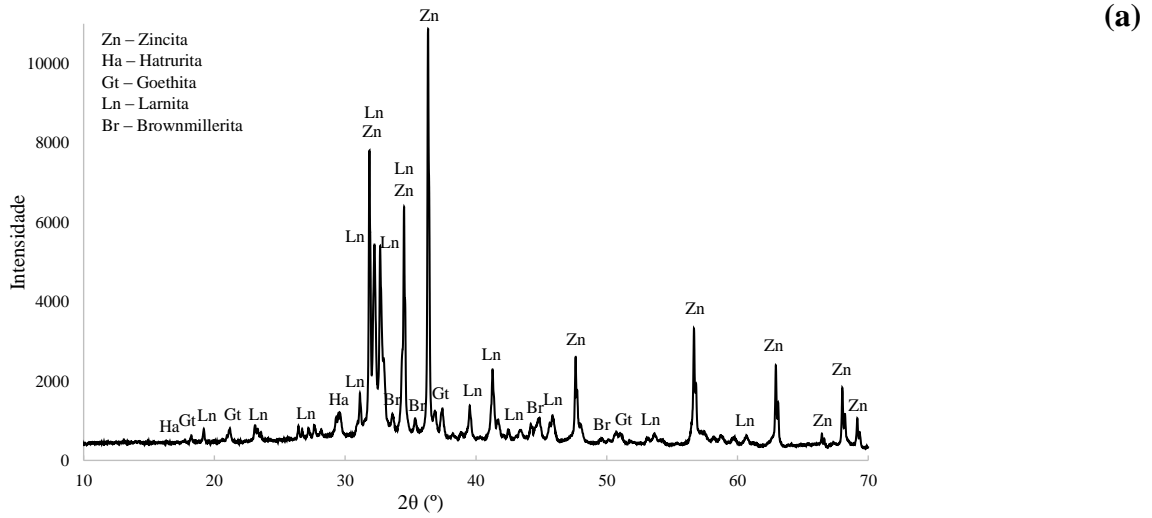
A análise mineralógica realizada nas três misturas produzidas (M1, M2 e M3) está apresentada nos difratogramas da Figura 4.6. Foi utilizado 20% de ZnO como padrão interno. Nos difratogramas são observados picos de fases normalmente encontradas em clínqueres.

Nos difratogramas apresentados é possível perceber que todas as três misturas produzidas contêm grande quantidade de $C_2S-\beta$ (estrutura cristalina semelhante à estrutura do mineral larnita), resultados diferentes dos resultados calculados por meio do modelo matemático proposto por Bogue. Os picos principais de $C_2S-\beta$ observados nas três misturas encontram-se entre os ângulos $31,8^\circ$ a $32,7^\circ$ (2θ) e nos ângulos $41,2^\circ$ e $47,6^\circ$ (2θ). A hidratação do $C_2S-\beta$ apresenta grandes semelhanças com a hidratação do C_3S (WANG et al., 2019) embora reaja lentamente com a água, produzindo menores quantidades de portlandita ($Ca(OH)_2$) e C-S-H (IBÁÑEZ et al., 2006). Seu produto de reação contribui substancialmente para as propriedades de resistência mecânica do cimento nas idades mais avançadas (CARVALHO et al., 2019).

Também pode ser observada em menores proporções a fase C_3S-T (estrutura cristalina semelhante à estrutura do mineral hatrurita). O pico principal de C_3S para as três misturas analisadas por DRX encontra-se no ângulo $29,64^\circ$ (2θ). A taxa de resfriamento, temperatura do forno e presença de cristais mineralizantes (como Mg^{2+} e K^+) são cruciais para a estabilização desta fase (TAYLOR, 1997; BURUBERRI et al., 2015; KIPKEMBOI et al., 2020).

Fases minoritárias como C_4AF e C_3A também são observadas nos difratogramas. Todos os três difratogramas apresentaram picos principais da fase C_4AF (brownmillerita). Também são observados picos de magnetita (Fe_3O_4) nas figuras 4.6b e 4.6c e na forma de goethita (FeO) apresentada nas Figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c. A hidraulicidade da fase ferrita depende das condições de formação. A fase mais reativa é obtida em baixas temperaturas ($\sim 1.200^\circ C$) (CARVALHO et al., 2019). O C_3A foi observado nas figuras 4.6b e 4.6c através da mayenita ($C_{12}A_7$). Esta fase apresenta grande importância na formação da fase líquida do cimento (TAYLOR, 1997) e pode ser encontrada em grande quantidade em cimentos aluminosos. Além disso, é considerada a mais reativa entre as fases, além de ser importante na resistência mecânica nas primeiras idades (CARVALHO et al., 2019).

Figura 4.6. Difratogramas das amostras de eco-clínquer produzidas. (a) difratograma de M1; (b) difratograma de M2; (c) difratograma de M3.

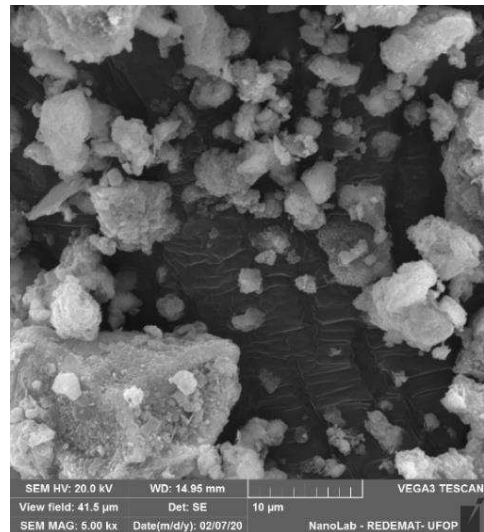
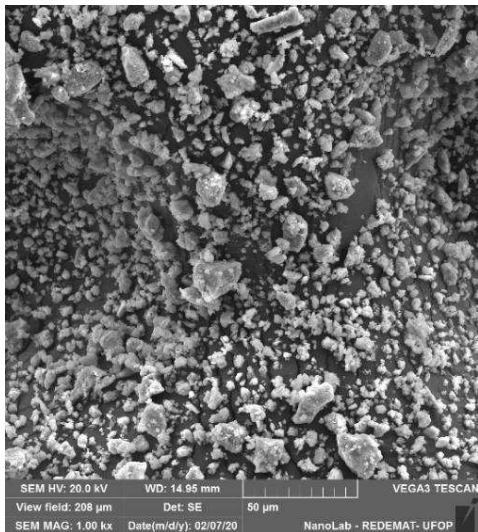
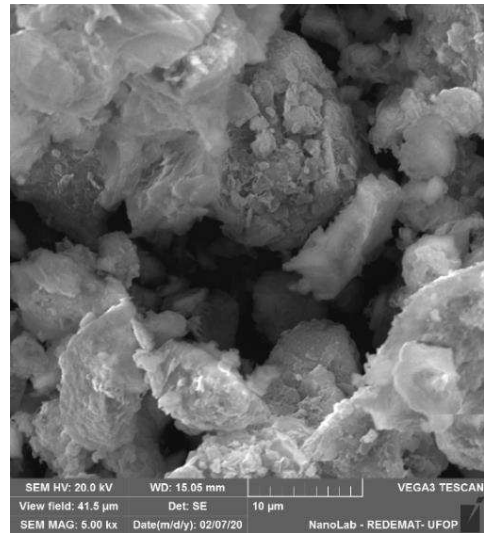
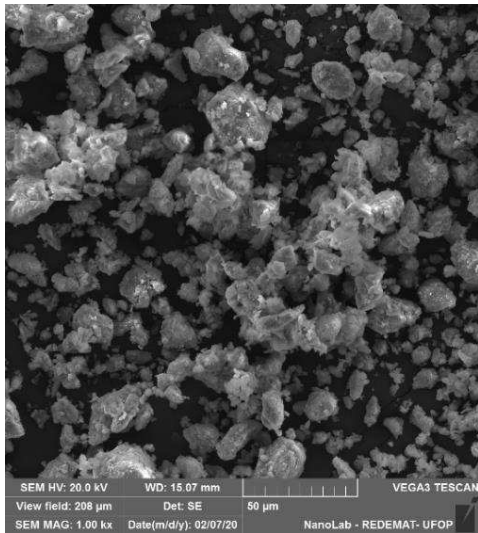


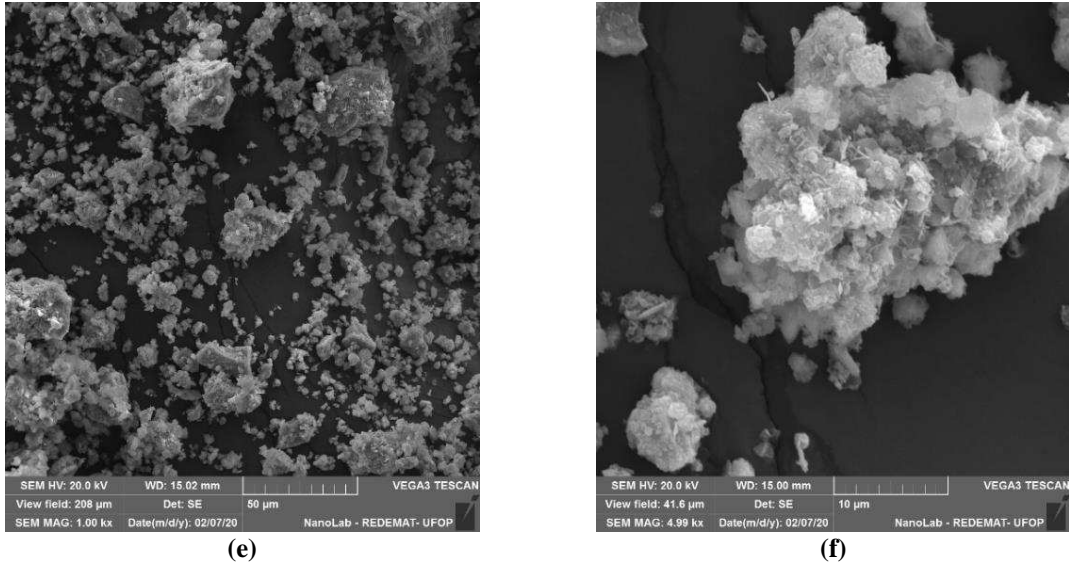
Fonte: O autor.

4.3.3. Caracterização morfológica

A morfologia dos três eco-clínqueres produzidos pode ser analisada por meio das Figura 4.7, obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 4.7. Imagens realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos três eco-clínqueres produzidos. (a;b) MEV da mistura M1; (c;d) MEV da mistura M2; (e;f) MEV da mistura M3.





Fonte: O autor.

Ao analisar as figuras 4.7a e 4.7b observa-se que a mistura possui distribuição granulométrica regular, com tamanhos de grãos uniformes. Grãos maiores são observados nas imagens podendo estar associados à cristais de C_2S (TAYLOR, 1997). O C_2S raramente apresenta morfologia cristalina, sendo observados com frequência como grãos arredondados (LAWRENCE, 1998). Este formato de cristal pode também ser observado nas figuras 4.7c, 4.7d, 4.7e e 4.7f. Grãos de menores dimensões também podem ser observados na Figura 3.9 e são associados frequentemente na literatura com grãos de C_3S (PETRUCCI, 1987; OUZIA e SCRIVENER, 2019).

4.3.4. Caracterização física e mecânica

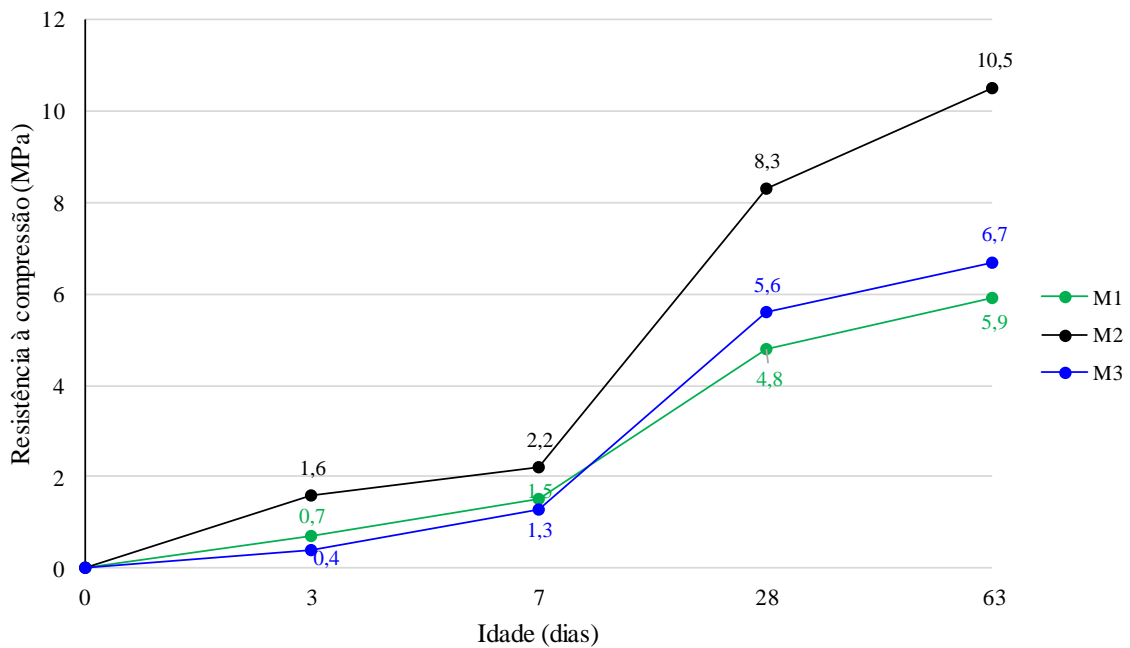
Resultados obtidos para a caracterização física e mecânica das três misturas produzidas estão apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.8. Para efeitos comparativos, a Tabela 4.6 também apresenta valores normativos para clínqueres comerciais de acordo com as normas brasileiras.

O valor recomendado para a finura do eco-clínquer apresentado na Tabela 3.7 ($\geq 3000,0$ cm^2/g) refere-se ao cimento Portland de Alto Forno (CPIII). Este valor foi utilizado como método comparativo por ser o valor mais rigoroso entre os tipos de cimento.

Tabela 4.6. Propriedades físicas e mecânicas das três misturas produzidas e resultados normativos para clínqueres convencionais de acordo com as normas brasileiras.

Ensaio	Valores recomendados pelas normas brasileiras	M1	M2	M3
Finura (cm ² /g)	≥ 3000	4013	3715	3852
Resíduo na peneira #200 (%)	≤ 6,0	1,23	2,07	1,88
Massa Específica (g/cm ³)	-	3,15	3,17	3,17
Tempo de Pega Inicial (h:min)	≥ 1:00	1:50	1:20	2:00
Tempo de Pega Final (h:min)	≤ 12:00	3:40	3:00	3:30
Expansibilidade (mm)	≤ 5,0	0,0	0,0	0,0
Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	(≥ 25,0; ≥ 32,0; ≥ 45,0)	4,8 ± 0,1	8,3 ± 0,3	5,6 ± 0,1

Figura 4.8. Ensaio de resistência à compressão das três misturas de eco-clínquer (M1, M2 e M3) realizada nas idades de 3, 7, 28 e 63 dias de moldagem.



Fonte: O autor.

Os resultados apresentados pela Tabela 4.6 demonstram que a finura dos eco-clínqueres produzidos variou de 3715 cm²/g a 4013 cm²/g, demonstrando que a moagem do eco-clínquer foi realizada de maneira eficiente. Este resultado pode ser corroborado ao observar a dureza dos minerais presentes nas misturas. A dureza na escala de Mohs dos minerais presentes nas misturas produzidas está apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Dureza na escala de Mohs dos minerais encontrados nos eco-clínqueres produzidos.

Mineral	Dureza na escala de Mohs	Referência
Larnita	6,0	BRIDGE (1966)
Hatrurita	6,0	GROSS (1977)
Goethita	5-5,5	SZYTULA et al. (1968)
Brownmillerita	3-3,5	HENTSCHEL (1964)
Magnetita	5,5-6,5	JOHNSON e MERRILL (1972)
Mayenita	3,5	HENTSCHEL (1964)
Gehlenita	5-6	LOUISNATHAN (1971)

A larnita, presente em grandes quantidades nas três misturas, apresenta dureza 6,0 na escala de Mohs, sendo o mineral com a maior dureza entre os demais apresentados. Outros minerais encontrados no eco-clínquer possuem dureza intermediária como a mayenita (dureza na escala Mohs de 3,5), gehlenita (dureza de 5-6), goethita (dureza de 5-5,5) e brownmillerita (dureza de 3-3,5).

A massa específica do eco-clínquer variou entre 3,15g/cm³ e 3,17g/cm³. Essa variação ocorreu devido às diferentes massas específicas (ρ) dos minerais encontrados nas misturas. Em M1, foram quantificados 66,4% de larnita, que apresenta $\rho = 3,28\text{g/cm}^3$ e quantidades minoritárias de brownmillerita e hatrurita, que apresentam $\rho = 3,76\text{g/cm}^3$ e $3,02\text{g/cm}^3$, respectivamente. Já em M2 e M3 além de quantidades maiores de larnita ($\rho = 3,28\text{g/cm}^3$), também são encontradas maiores quantidades de hatrurita, brownmillerita, magnetita e goethita ($\rho = 3,02\text{g/cm}^3$; $\rho = 3,76\text{g/cm}^3$; $\rho = 5,12\text{g/cm}^3$; $\rho = 3,8\text{g/cm}^3$, respectivamente), contribuindo para maior massa específica dessas misturas (M2 e M3).

O tempo de pega inicial e final dos eco-clínqueres também foi estudado. O tempo de pega final recomendado pela Tabela 4.6 refere-se ao maior tempo de pega reportado pelas normas brasileiras. Ao analisar a Tabela 4.6 observa-se que o tempo de pega inicial do eco-clínquer variou entre 1h20min à 2h00min (M2 e M3, respectivamente) e o tempo final de pega variou entre 3h00min e 3h40min (M2 e M1, respectivamente). A mistura M2, apresentou menor tempo de início e fim de pega, resultado que pode ser corroborado através da Tabela 4.5, onde é apresentada a quantificação das fases do eco-clínquer. Por apresentar maiores quantidades de alita (27,4% a mais que M1 e 74,7% a mais que M3), ferrita (38,5% a mais que M1) e aluminato (21,6% a mais que M1 e 3,3% a mais que M3), a reação de hidratação ocorre mais rapidamente quando comparada com as demais misturas (BERGOLD et al., 2015; BERGOLD et al., 2016; OUZIA e SCRIVENER, 2019).

A resistência mecânica também foi estudada através do ensaio de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 63 dias e os resultados estão apresentados na Tabela 4.6 e

na Figura 4.8. A resistência adquirida nas idades estabelecidas apresentou resultados mais baixos quando comparados com resultados comumente obtidos para cimento Portland. Nas primeiras idades (3 e 7 dias) todas as três misturas apresentam baixa evolução da resistência mecânica (~50% de uma idade para outra) e essa evolução tende a aumentar em idades mais avançadas (28 e 63 dias). Isto ocorre devido à grande quantidade de β -C₂S e pouca quantidade de C₃S-T, tendo em vista que a hidratação do β -C₂S é mais lenta devido ao complexo arranjo químico, impossibilitando a penetração de água e, por conseguinte, resultando em uma hidratação tardia (BULLERJAHN et al., 2019; SU et al., 2019; CARVALHO et al., 2019).

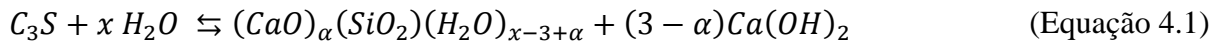
Para investigação da influência das misturas/proporção de matéria-prima na resistência mecânica dos eco-clínqueres produzidos, os resultados de resistência à compressão para as idades de 3, 7, 28 e 63 dias foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. A análise de variância demonstra se a variação dos valores de resistência a compressão das três misturas confeccionadas apresentou diferença estatística significativa ao nível de 5% ($p < 0,05$). De acordo com a Tabela 4.8, a variação da proporção das matérias primas apresentou resultado significativo ao nível de 5% ($p < 0,05$) para todas as idades estudadas (3, 7, 28 e 63 dias). Isso mostra que a variação dessas matérias primas deve ser levada em consideração na otimização e no processo de obtenção de eco-clínqueres com maiores resistências à compressão.

Tabela 4.8. Análises de variância (ANOVA) realizadas com os resultados de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 63 dias.

Análise de variância (ANOVA) para a resistência mecânica das misturas de 3 dias de idade					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-value
Misturas	2	2,10594	1,05297	843,42	0,000
Erro	6	0,00749	0,00125		
Total	8	2,11343			
Análise de variância (ANOVA) para a resistência mecânica das misturas de 7 dias de idade					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-value
Misturas	2	1,52780	0,763900	126,61	0,000
Erro	6	0,03620	0,006033		
Total	8	1,56400			
Análise de variância (ANOVA) para a resistência mecânica das misturas de 28 dias de idade					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-value
Misturas	2	20,5607	10,2803	225,28	0,000
Erro	6	0,2738	0,0456		
Total	8	20,8345			
Análise de variância (ANOVA) para a resistência mecânica das misturas de 63 dias de idade					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	p-value
Misturas	2	36,7410	18,3705	2225,23	0,000
Erro	6	0,0495	0,0083		
Total	8	36,7905			

4.3.5. Caracterização mineralógica do eco-clínquer hidratado

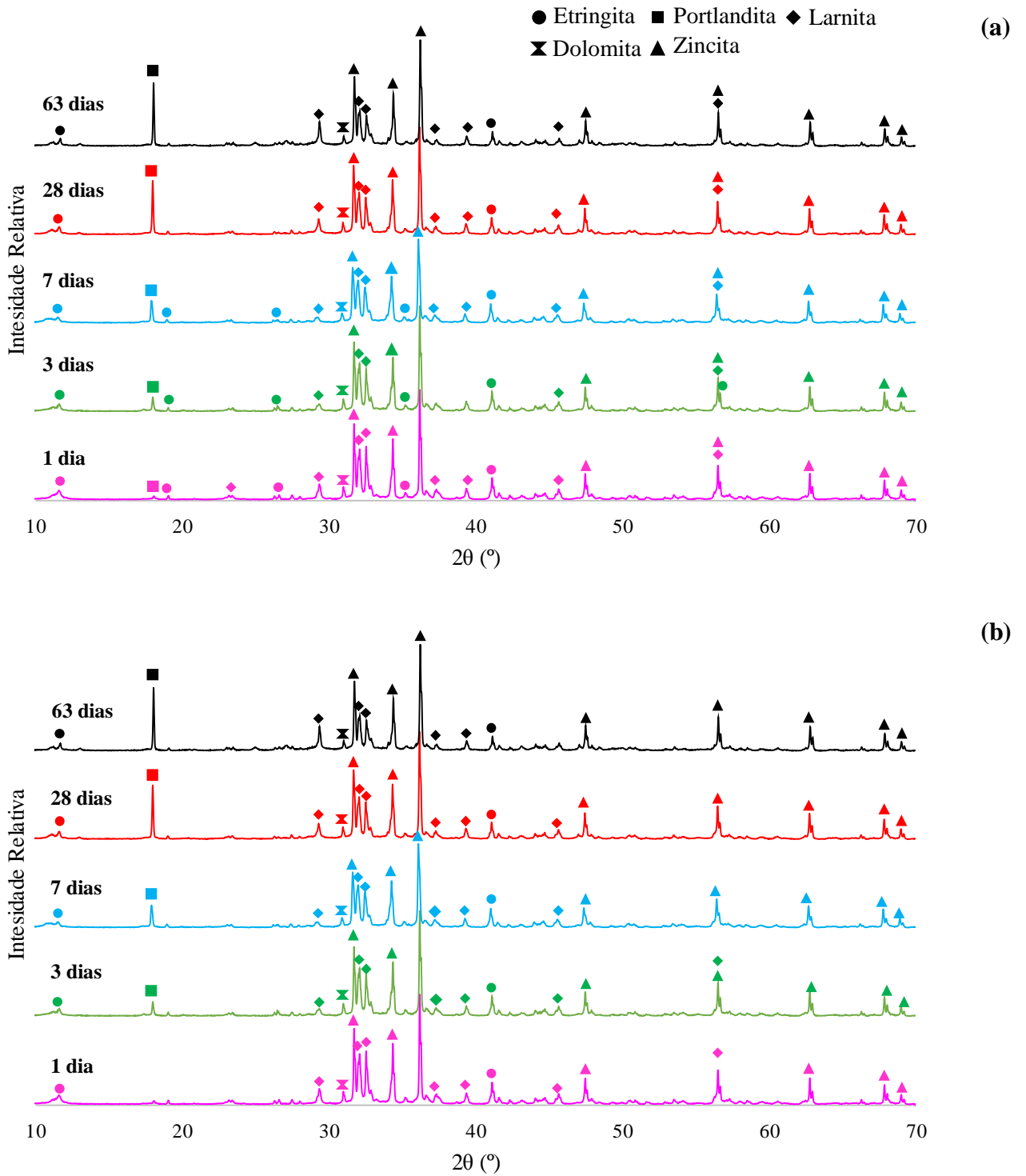
Os difratogramas referentes às três misturas hidratadas em diferentes idades (1, 3, 7, 28 e 63 dias) estão apresentadas na Figura 4.9. No difratograma referente a hidratação da mistura M1 (Figura 4.9a), observa-se a ausência do pico de hatrurita (C_3S-T). A reação química entre o C_3S e a água é dada pela Equação 4.1.

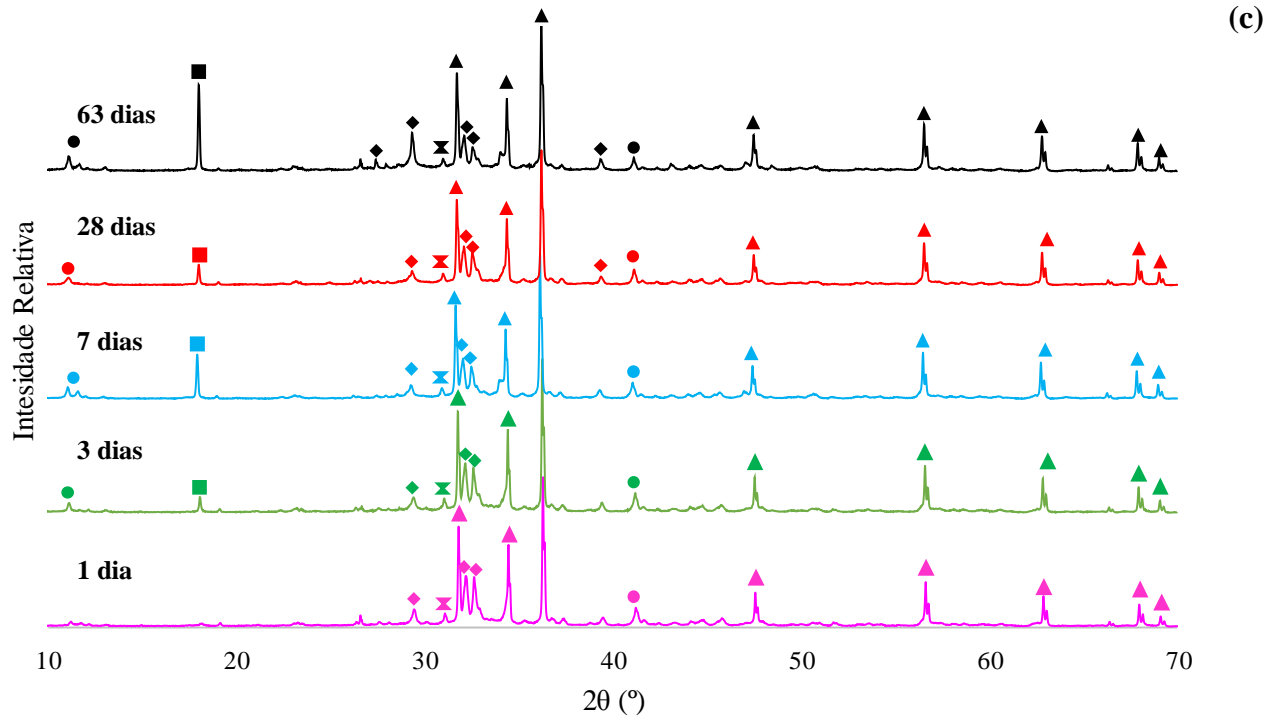


O estudo da hidratação dos cristais de C_3S é complexa e promove muitos debates. Segundo Taylor (1997), as partículas menores de C_3S reagem completamente por dissolução e precipitação durante o período inicial (até 24 horas). Já nos períodos mais avançados de hidratação, as partículas maiores de C_3S são convertidas em C-S-H (OUZIA e SCRIVENER et al., 2019). Dessa forma, a proporção de portlandita formada aos 28 dias e aos 63 dias é baixa enquanto a formação de portlandita nas idades iniciais aumenta linearmente. Para converter C_3S e $C_2S-\beta$ em C-S-H, os óxidos podem perder ou ganhar pouco oxigênio, sendo grande parte proveniente do cálcio e menores quantidades do silício (LI et al., 2019). A taxa na qual os cristais de C_3S são consumidos depende de diversos fatores, entre eles o tipo de resfriamento utilizado durante a produção do clínquer e a presença de compostos químicos como o $CaCl_2$ que pode acelerar o processo de hidratação (BERGOLD et al., 2013). A intensificação dos picos hidratados pode ser observada em todas as três misturas produzidas (figura 4.9a, figura 4.9b e 4.9c), indicando que o hidrato está sendo consumido durante a reação.

A Figuras 4.9b (relativa à hidratação da mistura M2) também apresenta picos pouco intensos de portlandita ($Ca(OH)_2$) e etringita (C_6ASH_{32}) nas primeiras idades. A portlandita apresenta estrutura hexagonal que consiste em camadas de íons de cálcio e camadas de oxigênio (OLDER, 1998). Ao observar o difratograma referente à mistura M2, é possível notar que os picos de portlandita são mais intensos nesta mistura quando comparados com os picos de portlandita das misturas M1 e M3 e isto ocorre devido à maior quantidade de C_3S disponível de acordo com o refinamento de Rietveld apresentado na Tabela 3.6 (9,5%). Sendo assim, o grau de hidratação do eco-clínquer pode ser considerado diretamente proporcional à resistência a compressão, apresentada na Tabela 4.6. A etringita também foi observada no difratograma do eco-clínquer hidratado da mistura M2 e também é possível observar a intensificação dos picos em função da idade de hidratação.

Figura 4.9. Difratogramas das pastas de eco-clínquer hidratadas. (a) difratograma da mistura M1 hidratada; (b) difratograma da mistura M2 hidratada; (c) difratograma da mistura M3 hidratada.





Fonte: O autor.

A hidratação dos cristais de β -C₂S também pôde ser observada na Figura 4.9. Nas figuras é observada grande quantidade de picos intensos de C₂S na forma de larnita nas idades iniciais (3 e 7 dias). Estes picos por sua vez são consumidos durante o processo de hidratação da pasta e dessa forma são observadas menores quantidades e menores intensidades dos picos relativos ao mineral nas idades mais avançadas. A hidratação dos cristais de β -C₂S ocorrem de maneira lenta devido à sua baixa reatividade. Bullard et al. (2011) afirma que a reatividade do C₂S varia de acordo com a temperatura da qual o clínquer foi clinquerizado: pellets clinquerizados a temperaturas de aproximadamente 1500°C apresentam C₂S mais reativos do que pellets clinquerizados a temperaturas inferiores. Dessa forma, por mais que os eco-clínqueres produzidos apresentem grande quantidade de C₂S (66,4% a 73,6% de acordo com a Tabela 4.5), os resultados de resistência à compressão são maiores do que os resultados de resistência a compressão apresentados na literatura para uma mesma quantidade de C₂S formada.

Durante a hidratação do eco-clínquer também é formado C-S-H, que é uma fase amorfa de silicato de cálcio hidratado e apresentada na forma de CaO_x.SiO₂.H₂O_y (OLDER, 1998). Nos difratogramas não é possível observar a fase, apesar de estar presente na amostra. Sua quantificação pode ser realizada por meio de técnicas avançadas de DRX incluindo método de POKCS (HESSE et al., 2011).

Além disso, na Figura 4.9 podem ser observados picos de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Segundo Xu et al., (2019) a dolomita em cimento Portland prejudica os tempos de pega inicial e final, independentemente do conteúdo de gesso na mistura. Além disso, a adição de dolomita pode acelerar o processo de hidratação, especialmente em idades iniciais.

Considerações Finais

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

O estudo sobre o aproveitamento de materiais descartados na produção industrial vem aumentando e se diversificando cada vez mais. Um dos setores de maior absorção destes materiais é a indústria da construção civil, principalmente na fabricação de aglomerantes e argamassas/concretos. Estudos do reaproveitamento de matérias primas recicladas envolvem aprimoramento da tecnologia de materiais para que se obtenham resultados satisfatórios. Além disso os custos relativamente mais baixos, fazem com que a produção de materiais alternativos e ecológicos se torne atrativa para empresas da construção civil.

Na presente pesquisa foi investigado o potencial de utilização do resíduo grits proveniente da fabricação da celulose pelo processo kraft, resíduo de granito proveniente do corte e beneficiamento de rochas ornamentais e do RMFR, coletado após a ruptura ocorrida na barragem de Fundão (Mariana, MG) como matéria prima para a produção de eco-clínquer.

O resíduo grits utilizado nesta pesquisa apresentou grandes porcentagens de CaO (53,8%) na forma de calcita (CaCO_3) com grande pureza, principal matéria prima na produção de cimento convencional. Dessa forma, o resíduo é considerado ideal na substituição do calcário extraído das pedreiras. Atualmente os impactos ambientais causados pela extração do calcário, demanda a intervenção do Estado, uma vez que este deve prover leis e normas que amenizem os conflitos entre o meio ambiente e a atividade econômica. Os demais resíduos também apresentam grande utilidade na produção de eco-clínquer. O resíduo de granito apresenta quantidades significativas de SiO_2 na forma de quartzo (72,1%), o principal responsável pela formação dos silicatos. Já o RMFR apresenta grande quantidade de SiO_2 (61,3%) apresentado pela forma mineralógica do quartzo e grande quantidade Fe_2O_3 (25,1%) apresentado pela forma mineralógica da hematita e goethita. Ao ser utilizado como matéria prima na produção de eco-clínquer, o RMFR contribui como fundente além de ser componente principal na formação da fase ferrita (C_4AF).

As três misturas de eco-clínquer produzidas foram caracterizadas quanto sua composição química, composição mineralógica, características morfológicas, características físicas e mecânicas. A composição química apresentou resultados dentro dos limites

estabelecidos pelas especificações brasileiras e internacionais. As porcentagens de CaO variaram de 64,9 a 66,6%; a porcentagem de SiO₂ variou de 20,9 a 22,1% e a porcentagem de Al₂O₃ variou de 4,6 a 5%. Ao analisar os difratogramas das três misturas observou-se que grande parte dos minerais era composta por larnita (C₂S-β) e quantidades minoritárias de browmillerita (C₄AF) e hatrurita (C₃S). Quanto à quantificação de fases (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF), os resultados obtidos através de difração de Raios-X e refinamento de Rietveld apresentaram grande discrepância quando comparados com resultados estimados pelas equações de Bogue. Por se tratar de um método empírico e que considera que as matérias primas apresentam pureza elevada, os resultados discrepantes sugeridos por Bogue já eram esperados.

As caracterizações física e mecânica procederam por meio de ensaios preconizados pelas normas brasileiras. Por apresentar quantidades minoritárias de MgO (0,3% para as três misturas), o eco-clínquer produzido não apresentou expansibilidade (0,0mm). Também foram estudadas características como massa específica, finura, tempo de pega e resistência à compressão. A massa específica variou entre 3,15g/cm³ e 3,17g/cm³ e sua ocorrência foi devido às diferentes massas específicas (ρ) dos minerais encontrados nas misturas. A finura variou de 3715 cm²/g a 4013 cm²/g, demonstrando que a moagem do eco-clínquer foi realizada de maneira eficiente. Quanto ao ensaio de tempo de pega, a mistura M2, apresentou menor tempo de início e fim de pega por apresentar maiores quantidades de alita. A resistência adquirida nas idades estabelecidas apresentou resultados mais baixos quando comparados com resultados comumente obtidos para cimento Portland devido à grande quantidade de β-C₂S e pouca quantidade de C₃S-T.

A hidratação foi estudada por meio de pastas moldadas com relação água/cimento igual a 0,4. Os resultados demonstraram que a quantidade de portlandita e etringita apresentam crescimento constante enquanto cristais de alita e aluminato são consumidos para formação dos mesmos. A mistura M2 apresenta quantidade de material hidratado superior às misturas M1 e M2, resultado corroborado através do ensaio de resistência mecânica.

Este estudo demonstrou a viabilidade técnica e ambiental da incorporação de resíduos industriais na produção de eco-clínquer. Os resíduos podem ser considerados potenciais matérias primas, uma vez que sua utilização permite a obtenção de um produto sustentável e que atende aos requisitos técnicos exigidos pelas normas brasileiras e internacionais. Por meio da alternativa proposta, pode-se agregar valor a um material até então descartado, fazendo-o retornar à cadeia produtiva sem causar danos humanos ou ambientais.

5.2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

Nesta pesquisa foi estudada a possibilidade de formulação e produção de um eco-clínquer exclusivamente por meio de matéria-prima reciclada. Foram utilizados o resíduo grits proveniente do processo kraft na produção de celulose, resíduo de granito proveniente do corte e beneficiamento de rochas ornamentais e RMFR produzido durante o beneficiamento do minério de ferro pelas mineradoras. Conclusões específicas foram obtidas ao fim deste estudo:

- O resíduo grits é rico em CaO (53,8%) na forma de CaCO_3 , sendo responsável pela substituição do calcário na produção de clínquer convencional. Os resíduos de granito e o RMFR são responsáveis pela sílica, alumina e ferro.
- As estimativas das fases para as três misturas realizadas através do método de Bogue apresentaram desvios consideráveis quando comparados com resultados efetivos por meio de difração de Raios-X.
- A quantificação de óxidos obtidas por meio de fluorescência de Raios-X para as três misturas produzidas apresentou resultados satisfatórios. Todas as três misturas apresentaram quantidades de óxidos dentro das especificações estabelecidas por diversos autores. A proporção de CaO variou entre 64,9 e 66,2%; a proporção de SiO_2 variou entre 20,9 e 22,1%; Al_2O_3 variou entre 4,6 e 5% e Fe_2O_3 variou entre 4,4 e 4,5%.
- A mineralogia das três misturas é composta basicamente de larnita, hatrurita, goethita, brownmillerita e mayenita. Gehlenita pode ser observada em quantidades minoritárias nas misturas M2 e M3.
- A elevada finura e composição de fases das três misturas contribui para o rápido tempo de pega inicial. Misturas com maiores quantidades de alita (C_3S) e alumina (C_3A) apresentaram tempo de pega mais rápido (1h20min) e misturas com menores proporções destas fases apresentou início de pega mais lento (2h00min).
- As três misturas produzidas não apresentaram expansibilidade. A ausência de expansibilidade é explicada pelo baixo teor de MgO e baixos teores da cal livre.
- Apesar de apresentarem baixa resistência à compressão aos 28 dias devido ao complexo arranjo químico dos cristais de belita, em idades mais avançadas os eco-clíqueres apresentam resistência mecânica de 4,8MPa para M1, 8,3MPa para M2 e 5,6MPa para M3.

- A mistura M2 apresentou picos mais intensos de fases hidratadas nas idades iniciais. Isso ocorreu devido à maior quantidade de C_3S disponível.

5.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Caracterização de eco-clínquer produzido utilizando resíduos industriais em diferentes patamares e tempos de queima;
- Avaliação da hidratação do eco-clínquer por meio de técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e quantificação de fase amorfa por método de PONKCS;
- Produção de eco-clínquer utilizando outros tipos de resíduos sólidos.

Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. 2017 **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2017**. Disponível em: <http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/03/Informe-01-2018-Balanco-2017.pdf>. Acesso em 29 de novembro de 2018.

ALDRIDGE, L. P. **Accuracy and precision of phase analysis in portland cement by Bogue, microscopic and X-ray diffraction methods**. Cement and Concrete Research, v. 12, n. 3, p. 381–398, 1982.

ALI, M. B.; HOSSAIN, M. S. **A review on emission analysis in cement industries**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 15, p. 2252-2261, 2011.

ALIABDO, A.A., ELMOATY, M.A., AUDA, M. **Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete**. Construction and Building Materials v.50. 28-41, 2014.

ALLAN, W.C. **Dana's system of mineralogy**, 7th edition, 1951.

ALOUI, T.; OUNIS, A.; CHAABANI, F. **Maastrichtian Limestones of Feriana Mountain used in White Cement Production (Central West Tunisia)**. Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 11, p. 3704-3714, 2008.

ALTOÉ, L. M. XAVIER, G. C., ALBUQUERQUE, F. S., MAIA, P.C.A., ALEXANDRE, J., PEDROTI, L. G. **Estudy of Natural and Degradation by Salt Spray of Red Ceramics Incorporated with Ornamental Rock Waste**. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1519-1524, 2012.

ASHRAF, M. S.; GHOLEH, Z.; SHAO, Y. **Resources , Conservation & Recycling Production of eco-cement exclusively from municipal solid waste incineration residues**. Resources, Conservation & Recycling, v. 149, n. February, p. 332–342, 2019.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

_____. **NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier**. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 12 p.

_____. **NBR 11579: Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

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

_____. **NBR 16607: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **NBR 16607: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

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

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

ÁVALOS-RENDÓN, T. L.; CHELALA, E.A.P.; ESCOBEDO, C.J.M.; FIGUEROA, I.A.; LARA, V.H.; PALACIOS-ROMERO, L.M. **Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite.** *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 229, n. August 2017, p. 79–85, 2018.

BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. **Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland.** v. 65, p. 54–62, 2019.

BASTOS, L. A. C., SILVA, G.C., MENDES, J.C., PEIXOTO, R.A.F. **Using of iron ore tailings from tailing dams as road material.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, n. 10, p. 04016102, 2016.

BATTAGIN, A. F. **Cimento Portland.** In: IBRACON Concreto Ciência e Tecnologia. 1st. ed. São Paulo: Arte Interativa, v. 1, 2011. Cap. 6, p. 185-232.

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. **Influence of the reactivity of the amorphous part of mechanically activated alite on its hydration kinetics.** *Cement and Concrete Research*, v. 88, p. 73–81, 2016.

BERRIEL S.; FAVIER A.; ROSA DOMÍNGUEZ E.; SÁNCHEZ MACHADO I.R.; HEIERLI U.; SCRIVENER K.; MARTIRENA HERNÁNDEZ F.; HABERT G. **Assessing the environmental and economic potential of limestone calcined clay cement in Cuba,** *Journal of Cleaner Production*. v.124 (2016) 361–369.

BEZERRA, U. T.; MARTINELLI, A.E.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; LIMA, F.M. **A correlation between Bogue's equations and Taylor's procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oilwell cement clinker.** *Ceramica*, v. 57, p. 122–128, 2011.

BLEZARD, R.G. **Chapter I: The History of Calcareous Cements.** In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition. United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 1998.

BOURTSALAS, A. C.; ZHANG, J.; CASTALDI, M.J.; THEMELIS, N.J. **Use of non-recycled plastics and paper as alternative fuel in cement production.** *Journal of Cleaner Production*, v. 181, p. 8–16, 2018.

BRIDGE, T.E. **Bredigite, larnite and γ dicalcium silicates from Marble Canyon.** *American Mineralogist*: 51: 1766-1774, 1966.

BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J.J. **The mechanisms of cement hydration,** *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1208–1223.

BULLERJAHN, F.; ZAJAC, M.; SKOCEK, J.; BEN HABA, M. **The role of boron during the early hydration of belite ye'elinite ferrite cements.** *Construction and Building Materials*, v. 215, p. 252–263, 2019.

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

CARVALHO, J. M. F.; CAMPOS, P.A.M.; DEFÁVERI, K.; BRIGOLINI, G.J.; PEDROTI, L.G.; PEIXOTO, R.A.F. **Low environmental impact cement produced entirely from industrial and mining waste.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 31, n. 2, 2019.

CARVALHO, J.M.F., DE MELO, T.V., FONTES, W.C., DOS SANTOS, J.O., BRIGOLINI, G.J., PEIXOTO, R.A. **More eco-efficient concrete: An approach on optimization in the production and use of waste-based supplementary cementing materials.** Construction and Building Materials, 206 (2019) 397-409.

CASTRO, F., VILARINHO, C. **Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production.** Int. J. Materials Engineering Innovation, Vol.1, Nº. 1, 2009.

CENTURIONE, S. L. **Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland.** 154 f. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CHANDRASIRI, C.; YEHDEGO, T.; PEETHAMPARAN, S. **Synthesis and characterization of bio-cement from conch shell waste.** Construction and Building Materials, v. 212, p. 775–786, 2019.

CHEN, C.; HABERT, G.; BOUZIDI, Y; JULLIEN, A. **Environmental impact of cement production : detail of the different processes and cement plant variability evaluation.** Journal of Cleaner Production, v. 18, n. 5, p. 478–485, 2010.

COSTA E.; RODRÍGUEZ E.D.; BERNAL S.A.; PROVIS J.L.; GOBBO L.A.; KIRCHHEIM A.P. **Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge.** Construction and Building Materials. V.122 (2016) 373.

CRUMBIE, A.; WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. **Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEMEDS techniques.** Cement and Concrete Research, v. 36, n. 8, p. 1542-1547, 2006.

DA SILVA, M. J., DE SOUZA, B. P., MENDES, J. C., BRIGOLINI, G. J. S., DA SILVA, S. N., PEIXOTO, R. A. F. **Feasibility Study of Steel Slag Aggregates in Precast Concrete Pavers.** ACI Materials Journal, v. 113, n. 4, p. 439-446, 2016.

DARSANASIRI, A. G. N. D.; MATAKKAH, F.; RAMLI, S.; AL-JALODE, K.; BALACHANDRA, A.; SOROUSIAN, P. **Ternary alkali aluminosilicate cement based on rice husk ash, slag and coal fly ash.** Journal of Building Engineering, v. 19, n. April, p. 36–41, 2018.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2015.** Brasília: DNPM, 2016.

DIAS, L. S., MOL, R. M. R., SILVA, K. D. C., MENDES, A. J. C. M., CAMPOS, P. A. M., MENDES, J. C., PEIXOTO, R. A. F. **Rejeitos de mineração de quartzito para produção de argamassa colante.** In: _____ Anais do 22º Congresso brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- Natal - 06 a 10 de novembro de 2016. Natal: [s.n.], 2016. p. 1-12.

DITARANTO, M.; BAKKEN, J. **Study of a full scale oxy-fuel cement rotary kiln.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 83, n. February, p. 166–175, 2019.

EL-DIEB, A. S.; KANAAN, D. M. **Ceramic waste powder an alternative cement replacement – Characterization and evaluation.** Sustainable Materials and Technologies, v. 17, p. e00063, 2018.

ESPÓSITO, T. J. **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeito construídas por aterro hidráulico**. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília. Brasília, p. 363, 2000.

FARAGE, R. M. P.; SILVA, C.M.; REZENDE, A.A.P.; SOUZA, J.J.L.L; MATOS, A.T.; ZANUNCIO, A.J.V. **Intermediate covering of municipal solid waste landfills with alkaline grits, dregs and lime mud by-products of kraft pulp production**. *Journal of Cleaner Production*, v. 239, 2019.

FASSONI, D. P., ALVARENGA, R.C.S.S., PEDROTI, L. G., CARDOSO, B.M. **Clinker Production from Wastes of Cellulose and Granite Industries**. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, v. 2016, p. 691-696, 2016.

FONTES, W. C., MENDES, J.C., DA SILVA, S.N., PEIXOTO, R. A. F. **Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams**. *Construction and Building Materials*, v. 112, p. 988-995, 2016.

FRIDRICHOVÁ M.; DVORÁK K.; GAZDIC D. **Study of belite structure changes influenced by potassium**. *Journal of Ceramics Silikáty* v. **57** (2013) 336.

GALLUCCIO, S.; BEIRAU, T.; PÖLLMANN, H. **Maximization of the reuse of industrial residues for the production of eco-friendly CSA-belite clinker**. *Construction and Building Materials*, v. 208, p. 250–257, 2019.

GALLUCCIO, S.; BEIRAU, T.; PÖLLMANN, H. **Maximization of the reuse of industrial residues for the production of eco-friendly CSA-belite clinker**. *Construction and Building Materials*, v. 208, p. 250–257, 2019.

GALOS, K. **Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland**. *Applied Clay Science*, v. 51, n. 1–2, p. 74–85, jan. 2011.

GHENAI, C.; INAYAT, A.; SHANABLEH, A.; AL-SARAIHAH, E.; JANAJREH, I. **Combustion and emissions analysis of Spent Pot lining (SPL) as alternative fuel in cement industry**. *Science of the Total Environment*, v. 684, p. 519–526, 2019.

GLASSER, F.P. **Chapter V: The Burning Of Portland Cement**. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition. United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 1998.

GÖKÇE, H. S. **High temperature resistance of boron active belite cement mortars containing fly ash**. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 992–1000, 2019.

GONG, J. et al. Optimization of mixture proportions in ternary low-heat Portland cement-based cementitious systems with mortar blends based on projection pursuit regression. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117666, 2020.

GROSS, S. **The mineralogy of the Hatrurim formation**, Israel. *Geological Survey of Israel*: 70: 1-80, 1977.

GUPTA, L. K.; VYAS, A. K. **Impact on mechanical properties of cement sand mortar containing waste granite powder**. *Construction and Building Materials*, v. 191, p. 155–164, 2018.

HABERT G.; OUELLET-PLAMONDON C. **Recent update on the environmental impact of geopolymers**, *RILEM Tech. Lett.* 1 (2016) 17–23.

HE, Z.; ZHU, X.; WANG, J.; MU, M.; WANG, Y. Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 965–973, 2019.

HENTSCHEL, G. **Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges.** Neues Jahrb. Mineral., Mh. 1964, 22-29, 1964.

HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. **A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes.** Correlation of heat flow curves with early hydration reactions, Cement Concr. Res. 41 (2011) 123–128.

HOSSAIN, M. U.; POON, C.S.; WONG, M.Y.K.; KHINE, A. **Techno-environmental feasibility of wood waste derived fuel for cement production.** Journal of Cleaner Production, v. 230, p. 663–671, 2019.

IACOBESCU, R. I., ANGELOPOULOS, G.N., JONES, P.T., BLANPAIN, B., PONTIKES, Y. **Ladle metallurgy stainless steel slag as a raw material in Ordinary Portland Cement production: a possibility for industrial symbiosis.** Journal of Cleaner Production, v. 112, n. 1, p. 872-881, 2016.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Dados Estatísticos 2017.** Disponível em: <https://www.iba.org/dados-estatisticos>. Acesso em 29 de novembro de 2018.

IBÁÑEZ, J.; ARTÚS, L.; CUSCÓ, R.; LÓPEZ, Á.; MENÉNDEZ, E.; ANDRADE, M.C. **Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 38, n. April, p. 1538–1553, 2007.

IPT. **Rejeitos de mineração.** Disponível em: http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=1043>. Acesso em: 23 jun. 2017.

IRISAWA, K.; GARCIA-LODEIRO, I.; KINOSHITA, H. **Influence of mixing solution on characteristics of calcium aluminate cement modified with sodium polyphosphate.** Cement and Concrete Research, v. 128, n. August 2019, p. 105951, 2020.

ISHAK, S. A.; HASHIM, H. **Low carbon measures for cement plant.** Journal of Cleaner Production, v. 103, p. 260-274, 2015.

JIANG, W.; LI, X.; LV, Y.; JIANG, D.; LIU, Z.; HE, C. **Mechanical and hydration properties of low clinker cement containing high volume superfine blast furnace slag and nano silica.** Construction and Building Materials, v. 238, p. 117683, 2020.

JOHNSON, H.P., MERRILL, R.T. **Magnetic and mineralogical changes associated with low-temperature oxidation of magnetite.** Journal of Geophysical Research: 77: 334-341, 1972.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; SALEM, S.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z. **Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity.** Cement and Concrete Research. v. 39 (2009) p.559.

KAJASTE, R.; HURME, M. **Cement industry greenhouse gas emissions e management options and abatement cost.** Journal of Cleaner Production, n. 112, p. 4041-4052, 2016.

KIPKEMBOI, B.; ZHAO, T.; MIYAZAWA, S.; SAKAI, E.; NITO, N.; HIRAO, H. **Effect of C3S content of clinker on properties of fly ash cement concrete.** Construction and Building Materials, v. 240, p. 117840, 2020.

KORKMAZ, A. V. **Evaluation of chemical, mineralogical and clinker burnability properties of mudstones as cement raw materials.** Case Studies in Construction Materials, v. 11, 2019.

KOUMPOURI, D.; ANGELOPOULOS, G. N. **Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement.** *Cement and Concrete Composites*, v. 68, p. 1-8, 2016.

KRISKOVA L.; PONTIKES Y.; ZHANG F.; CIZER O.; JONES P.T.; BALEN K.V.; BLANPAIN B. **Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate.** v. 55 (2014) 59.

KUROKAWA D.; YOSHIDA H.; FUKUDA K. **Crystallization of belite–melilite clinker minerals in the presence of liquid phase.** *Cement and Concrete Research*. v. 60 (2014) 63.

LAWRENCE, C.D. **Chapter VI: The Constitution and Specification of Portland Cements.** In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition. United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 1998.

LEIBNIZ ASSOCIATION. **Inorganic Crystal Structure Database**, 2019. Disponivel em: <<https://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd>>.

LI, C.; WU, M.; YAO, W. **Effect of coupled B/Na and B/Ba doping on hydraulic properties of belite-ye'elinite-ferrite cement.** *Construction and Building Materials*, v. 208, p. 23–35, 2019.

LINK T.; BELLMANN F.; LUDWIG H.M.; HAHA M.B. **Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate.** *Cement and Concrete Research*. v. 67 (2015) 131.

LIU, N.; CHEN, B. **Experimental research on magnesium phosphate cements containing alumina.** *Construction and Building Materials*, v. 121, p. 354–360, 2016.

LIU, X.; JIN, J.; WU, W.; HERZ, F. **A novel support vector machine ensemble model for estimation of free lime content in cement clinkers.** *ISA Transactions*, n. xxxx, 2019.

LOPES, M.M.S., ALVARENGA, R.C.S.S., PEDROTI, L.G., RIBEIRO, J.C.L., CARVALHO, A.F., CARDOSO, F.P., MENDES, B.C. **Influence of the incorporation of granite waste on the hiding power and abrasion resistance of soil pigment-based paints.** *Construction and Building Materials* 205 (2019), 463-474.

LOUISNATHAN, S.J. **Refinement of the crystal structure of a natural gehlenite, Ca₂Al(Al,Si)₂O₇.** *Canadian Mineralogist*, 10: 822-837, 1971.

LU, X.; YE, Z.; WANG, S.; DU, P.; LI, C.; CHENG, X. **Study on the preparation and properties of belite-ye'elinite-alite cement.** *Construction and Building Materials*, v. 182, p. 399–405, 2018.

LUDWIG, H.M.; ZHANG, W. **Research review of cement clinker chemistry.** *Cement and Concrete Research*. v. 78 (2015) p. 24.

LUO, S.; LIU, M.; YANG, L.; CHANG, J.; YANG, W.; YAN, X.; YU, H.; SHEN, Y. **Utilization of waste from alumina industry to produce sustainable cement-based materials.** *Construction and Building Materials*, v. 229, p. 116795, 2019.

MA, J.; YU, Z.; NI, C.; SHI, H.; SHEN, X. **Effects of limestone powder on the hydration and microstructure development of calcium sulphoaluminate cement under long-term curing.** *Construction and Building Materials*, v. 199, p. 688–695, 2019.

MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E. **Chapter III: Cement Components and Their Phase Relations**. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition. United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 1998.

MARIANI, B. B.; ANDRADE NETO, J. da S.; AMORIM JÚNIOR, N. S. de; RIBEIRO, D. V. **Efeito da incorporação de resíduo de TiO₂ (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 19, n. 1, p. 57-71, jan./mar. 2019.

MARINHO, A. L. B., SANTOS, C.M.M., DE CARVALHO, J.M.F., MENDES, J.C. **Ladle Furnace Slag as Binder for Cement-Based Composites**. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 29, n. 11, p. 04017207, 2017.

MÁRMOL, G.; SAVASTANO JR, H.; DE LA FUENTE, E.; MIRANDA, R.; BLANCO, A.; NEGRO, C. Effect of sepiolite addition on fibre-cement based on MgO-SiO₂ systems. **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. July, p. 105816, 2019.

MEDINA, G., SAÉZ DEL BOSQUE, I.F., FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I., MEDINA, C. **Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations**. Journal of Cleaner Production v. 148. 467-476, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete - microstructure, properties, and materials**. New York: McGraw-Hill, 2008.

MELLER, J. G. **Obtenção de clínquer de baixa energia a partir de resíduos da indústria de papel e celulose**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

MENDES, B.C., PEDROTI, L.G., FONTES, M.P.F., RIBEIRO, J.C.L., VIEIRA, C.M.F., PACHECO, A.A., DE AZEVEDO, A.R.G. **Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks**. Construction and Building Materials 227 (2019) 116669

MILLER S.A; HORVATH A.; MONTEIRO P.J.M. **Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%**, Environmental. Research. Letter. v.11 (2016) 74029

MO, L; FANG, J.; HOU, W.; JI, X.; YANG, J.; FAN, T.; WANG, H. Synergetic effects of curing temperature and hydration reactivity of MgO expansive agents on their hydration and expansion behaviours in cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 207, p. 206–217, 2019.

MUHAMMAD, A.S., GHOULEH, Z., SHAO, Y. **Production of eco-cement exclusively from municipal solid waste incineration residues**. Resources, Conservation & Recycling 149 (2019) 332–342.

MURDIE, H.; MORRIS, M.C.; EVANS, E.H.; PARETZKIN, B.; WONG-NG, W.; HUBBARD C.R. **Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS Research Associateship**. Powder Diffraction Journal, 1986; 1(3): 266.

MYMRIN, V.; ALEKSEEV, K. P.; FORTINI, O. M.; AIBULDINOV, Y. K.; PEDROSO, C. L.; NAGALLI, A.; WINTER, E.; CATAI, R. E.; COSTA, E. B. C. **Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste**. Journal of Cleaner Production. v.161, p.376-381, 2017.

National Bureau of Standards, NBS. **Standard X-ray diffraction powder patterns**. Monograph 25, 1981: Section 18.

- NAWAZ, A.; JULNIPITAWONG, P.; KRAMMART, P.; TANGTERMSIRIKUL, S. **Effect and limitation of free lime content in cement-fly ash mixtures**. *Construction and Building Materials*, v. 102, p. 515–530, 2016.
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 5ª Edição. Editora Bookman Company, Rio de Janeiro, 2016.
- NIDHEESH, P. V; KUMAR, M. S. **An overview of environmental sustainability in cement and steel production**. *Journal of Cleaner Production*, v. 231, p. 856–871, 2019.
- NOVOTNÝ, R.; BARTONICKOVA, E.; SVEC, J.; MONCEKOVÁ, M. **Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement**. *Procedia Engineering*, v. 151, p. 80–86, 2016.
- NOWACKA, M.; PACEWSKA, B. **Effect of structurally different aluminosilicates on early-age hydration of calcium aluminate cement depending on temperature**. *Construction and Building Materials*, v. 235, p. 117404, 2020.
- ODLER, I. **Chapter VI: Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement**. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition. United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 1998.
- OLIVEIRA JÚNIOR, A.L, PEDROTI, L.G., OLIVEIRA, J.A., FERNANDES, W.E.H., FINEZA, A.G., MONTEIRO, S.N., NALON, G.H. **The influence of partial replacement of natural sand aggregates by grits residues on the mechanical properties of an ecological mortar**. *Journal of Building Engineering* 26 (2019) 100912
- OSTROWSKI C.; J. ZELAZNY J. **Solid Solutions of Calcium Aluminates C3A, C12A7 and CA with Sodium Oxide**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 75 (2004) 867.
- OSTROWSKI, K.; STEFANIUK, D.; SADOWSKI, L.; KRZYWINSKI, K.; GICALA, M.; ROZANSKA, M. **Potential use of granite waste sourced from rock processing for the application as coarse aggregate in high-performance self-compacting concrete**. *Construction and Building Materials*, v. 238, p. 1–14, 2020.
- OUZIA, A.; SCRIVENER, K. **The needle model: A new model for the main hydration peak of alite**. *Cement and Concrete Research*, v. 115, n. May 2017, p. 339–360, 2019.
- PAPAMARKOU, S., CHRISTOPOULOS, D., TSAKIRIDIS, P.E., BARTZAS, G., TSAKALAKIS, K., 2018. **Vitrified medical wastes bottom ash in cement clinkerization. Microstructural, hydration and leaching characteristics**. *Sci. Total Environ.* 635, 705-715.
- PEDROTI, L. G., MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M., ALEXANDRE, J. **Properties and Microstructure of Clay Ceramics with Granite Waste for Press-Molded Structural Block**. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 809-814, 2012.
- PEDROTI, L. G., VIEIRA, C.M.F., MONTEIRO, S.N., CANDIDO, V.S., XAVIER, G.C., ALEXANDRE, J. **Incorporation of Granite Waste from Diamond Wire Sawing Process into Cement Matrix Concrete**. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 571-576, 2014.
- PEREIRA, A. H. A.; MIYAJI, D.Y.; CABRELON, M.D.; MEDEIROS, J.; RODRIGUES, J.A. **A study about the contribution of the α - β phase transition of quartz to thermal cycle damage of a refractory used in fluidized catalytic cracking units**. *Ceramica*, v. 60, n. 355, p. 449–456, 2014.
- PETRUCCI, E. **Concreto de cimento Portland**. Editora Globo, Rio de Janeiro, 1987.

PINHEIRO, M. L., ALVARENGA, R.C.S.S., RIBEIRO, B.C., SILVA JÚNIOR, P.R., SARMET, M.S., FASSONI, D.P. **Experimental evaluation of pressed blocks of soil-cement with grits addition.** *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 29-46, 2013.

REN, C; WANG, W.; MAO, Y.; YUAN, X.; SONG, Z.; SUN, J.; ZHAO, X. et al. **Comparative life cycle assessment of sulfoaluminate clinker production derived from industrial solid wastes and conventional raw materials.** *Journal of Cleaner Production*, 2017.

SANT'ANA FILHO, J. N., DA SILVA, S.N., SILVA, G.C., MENDES, J.C., PEIXOTO, R.A.F. **Technical and environmental feasibility of interlocking concrete pavers with iron ore tailings from tailings dams.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 9, p. 04017104, 2017.

SANTOS, R. F., ALVARENGA, R.C.S.S., MENDES, B.C., DE CARVALHO, J.M.F., PEDROTI, L.G. **Evaluation of Incorporation of Dregs in Mortar Production in Replacement of Hydrated Lime.** *Materials Science Forum*, v. 881, p. 351-356, 2017.

SARDOU FILHO, R.; MATOS, G. M. M.; MENDES, V. A.; IZA, E. R. H. F. **Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo.** Brasília, 2013.

SARICI D.E, OZDEMIR E. **Utilization of granite waste as alternative abrasive material in marble grinding processes.** *Journal of Cleaner Production* v. 201. 516-525, 2018.

SCHNEIDER, M. **Process technology for efficient and sustainable cement production.** *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 14–23, 2015.

SCRIVENER, K., SNELLING, R., LOTHENBACK, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** United States: CRC Press, 2016. 530 p.

SCRIVENER, K.L., JOHN, V.M., GARTNER, E.M. **Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry.** *Cement and Concrete Research*, [S.l.]: [s.n.], 2018.

SHRIVASTAVA, S., SHRIVASTAVA, R.L., 2017. **A systematic literature review on green manufacturing concepts in cement industries.** *Int. J. Qual. Reliab. Manag.* 34, 68-90.

SIMÃO, L.; JUSTI, J.; LÓH, N.J.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J.A.; MONTEDO, O.R.K. **Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills.** *Process Safety and Environmental Protection*, v.109. 106–116, 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. **Relatório anual 2014.** Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>. Acesso em: 04 de janeiro de 2020.

SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. **Performance of granite cutting waste concrete under adverse exposure conditions.** *Journal of Cleaner Production*, 127, p. 172-182, 2016.

SINYOUNG, S.; KUNCHARIYAKUN, K.; ASAVAPISIT, S.; MACKENZIE, K.J.D. **Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes.** *Journal of Environmental Management*, v. 190, p. 53–60, 2017.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. **Reuse of grits waste for the production of soil-cement bricks.** *Journal of Environmental Management*, v. 131, p. 1–6, 2013.

SNELLINGS, R., SALZE, A., SCRIVENER, K.L. **Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements.** *Cement and Concrete Research* 64 (2014) 89–98.

SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. **The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis.** *Cement and Concrete Research*, v. 59, p. 139–146, 2014.

SON, H. M.; PARK, S.; KIM, H.Y.; SEO, J.H; LEE, H.K. **Effect of CaSO₄ on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement.** *Construction and Building Materials*, v. 224, p. 40–47, 2019.

SOUZA, T. I, CARDOSO, A.V, **Utilização De Resíduos Sólidos Da Indústria De Celulose Kraft Na Fabricação De Cimento: Caracterização Físico-Química**, 18° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2014, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

STUTZMAN, P. et al. **Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 61-62, p. 40-48, 2014.

STUTZMAN, P.; HECKERT, A.; TEBBE, A.; LEIGH, S. **Cement and Concrete Research Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 61–62, p. 40–48, 2014.

SU, T.; KONG, X.; TIAN, H.; WANG, D. **Effects of comb-like PCE and linear copolymers on workability and early hydration of a calcium sulfoaluminate belite cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 123, n. May, p. 105801, 2019.

SYARIF M., SAMPEBULU, V., TJARONGE, M.W., NASRUDDIN. **Characteristic of compressive and tensile strength using the organic cement compare with portland cement.** *Case Studies in Construction Materials* v. 9. e00172, 2018.

SZYTULA, A., BUREWICZ, A., DIMITRIJEVIC, Z., KRASNICKI, S., RZANY, H., TODOROVIC, J., WANIC, A., WOLSKI, W. **Neutron diffraction studies of α -FeOOH.** *Physica Status Solidi*: 26: 429-434, 1968.

TAO, Y.; LI, N.; ZHANG, W.; WANG, F.; HU, SHUGUANG. **Understanding the zinc incorporation into silicate clinker during waste co-disposal of cement kiln: A density functional theory study.** *Journal of Cleaner Production*, v. 232, p. 329–336, 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry.** London: Academic Press, 1997.

TEODORIU, C.; BELLO, O. **A review of cement testing apparatus and methods under CO₂ environment and their impact on well integrity prediction – Where do we stand?** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 106736, 2019.

TORRE, A.; VERA, R.N.; CUBEROS, A.J.M.; ARANDA, M.A.G. **Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis.** *Cement and Concrete Research*. V. 38 (2008) 1261.

TORRES, S. T., CARVALHO, J.M.F., ALVARENGA, R.C.S.S., PEDROTI, L.G., BRIGOLINI, G.J., PEIXOTO, R.A.F. **Utilização de finos de dregs na produção de concretos.** In: IBRACON Anais do 59° Congresso Brasileiro do Concreto - Bento Gonçalves - 31 de outubro a 03 de novembro de 2017. Bento Gonçalves: IBRACON, 2017. p. 1-13.

TREGAMBI, C.; SOLIMENE, R.; MONTAGNARO, F.; SALATINO, P.; MARROCCOLI, M.; IBRIS, N.; TELESCA, A. **Solar-driven production of lime for ordinary Portland cement formulation.** *Solar Energy*, v. 173, n. August, p. 759–768, 2018.

TSAKIRIDIS, P.E. et al. **Utilization of steel slag for Portland cement clinker production.** *Journal of Hazardous Materials* v.152. 805–811, 2008.

UN-HABITAT. **Small-scale production of Portland cement.** [S.l.]: [s.n.], 1993.

VASHISTHA, P. **Sustainable utilization of paper mill solid wastes via synthesis of nano silica for production of belite based clinker.** *Journal of Cleaner Production*, v. 224, p. 557–565, 2019.

VILAPLANA, A. S. et al. **Utilization of Ladle Furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement.** *Construction & building materials*, v. 94, p. 837-843, 2015.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; JIA, H.; ZENG, R.; WU, Y.; LAO, L. **A quantitative study on physical and chemical effects of limestone powder on properties of cement pastes.** *Construction and Building Materials*, v. 204, p. 58–69, 2019.

WANG, J.; MU, M.; LIU, Y. **Recycled cement.** *Construction and Building Materials*, v. 190, p. 1124–1132, 2018.

WELTON-HOLZER J, MCCARTHY G. **ICDD Grant-in-aid**, 1989.

WOLTER, A. **Zem.-Kalk-Gips**, v.38, 612 (partial English translation, p. 327), 1985.

XIE, Y. et al. **Preliminary investigation of the hydration mechanism of MgO-SiO₂-K₂HPO₄ cement.** *Construction and Building Materials*, v. 235, p. 117471, 2020.

XU, J.; CHEN, J.; LU, D.; XU, Z. **Effect of dolomite powder on the hydration and properties of calcium sulfoaluminate cements with different gypsum contents.** *Construction and Building Materials*, v. 225, p. 302-310, 2019.

YAMASHITA, M.; TANAKA, H.; SAKAI, E.; TSUCHIYA, K. **Mineralogical study of high SO₃ clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln.** *Construction and Building Materials*, v. 217, p. 507–517, 2019.

YELLISHETTY, M. et al. **Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 52, n. 11, p. 1283–1289, set. 2008.

YOUNES, M. M.; ABDEL-RAHMAN, H. A.; KHATTAB, M. M. **Utilization of rice husk ash and waste glass in the production of ternary blended cement mortar composites.** *Journal of Building Engineering*, v. 20, p. 42–50, 2018.

ZHANG, H.; LI, L.; WANG, W. **Journal of Solid State Chemistry Effects of temperature rising inhibitor on nucleation and growth process of ettringite.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 274, n. March, p. 222–228, 2019.

ZHOU, J.; ZHENG, K.; LIU, Z.; HE, F. **Chemical effect of nano-alumina on early-age hydration of Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 116, n. October 2018, p. 159–167, 2019.

ZHOU, S., LIN, Y., ZHAO, J., ZENG, S., ZHOU, J. **Utilization of the Alkaline White Mud as Cement-Based Materials for the Production of Cement.** *Civ. Environ. Eng.* 2, 1–7, 2012.