



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DO USO COMBINADO DE PÓ DE ACIARIA
ELÉTRICA (PAE) COM RESÍDUO DO FORNO DE CAL
(RFC) NA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO**

JOSUÉ CLAUDIO METZ

São Leopoldo, Setembro de 2016.

JOSUÉ CLAUDIO METZ

**AVALIAÇÃO DO USO COMBINADO DE PÓ DE ACIARIA
ELÉTRICA (PAE) COM RESÍDUO DO FORNO DE CAL (RFC)
NA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof.^a Dra. Feliciane Andrade Brehm
Co-Orientadora: Prof.^a Dra. Regina Célia Espinosa
Modolo

Banca examinadora: Prof.^{fa}. Dra. Ana Paula Kirchheim
Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Prof.^{fa}. Dra. Marlova Piva kulakowski

São Leopoldo, Setembro de 2016.

M596a Metz, Josué Claudio

Avaliação do uso combinado de pó de aciaria elétrica (PAE) com resíduo do forno de cal (RFC) na hidratação de pastas de cimento / por Josué Claudio Metz. – 2016.

124 f. : il., 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm;
Coorientação: Profa. Dra. Regina Célia Espinosa Modolo.

1. Pó de aciaria elétrica. 2. Resíduo de forno de cal.
3. Hidratação do cimento. 4. Resíduos sólidos. 5. Pasta de cimento. I. Título.

CDU 666.94

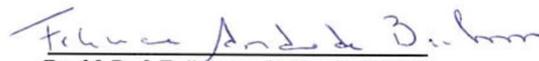
A dissertação de mestrado

**“AVALIAÇÃO DO USO COMBINADO DE PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE) COM RESÍDUO DO
FORNO DE CAL (RFC) NA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO”**

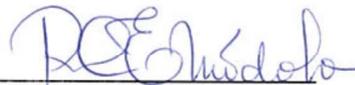
apresentada por **Josué Claudio Metz**

foi julgada e aprovada como atendimento parcial aos requisitos para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL pela seguinte banca examinadora:



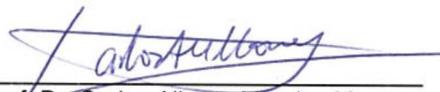
Prof.^a Dr.^a Feliciane Andrade Brehm
Orientadora e Presidente da Banca Examinadora
Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Regina Celia Espinosa Modolo
Coorientadora
Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Marlova Piva Kulakowski
Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS

São Leopoldo, 19 de setembro de 2016.

Dedico este trabalho aos meus pais (*in memoriam*) Cláudio e Irmgard, irmãos Thomas e Marluce e em especial a minha esposa Tita.
Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

À professora Feliciane Brehm pela oportunidade, orientação, amizade e paciência. À professora Regina Modolo pelo auxílio, orientação e apoio. Ao Gabriel Oliveira pela parceria e auxílio na pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação pelos ensinamentos e por me apresentarem a complexidade da química do cimento.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais de Construção (LMC), Maurício Schafer, Ingrid Schorr, Júlio Daudt e David Camacho pelo apoio no desenvolvimento do projeto, paciência, animação, parceria e pela disposição no atendimento aos alunos.

A Alini Diehl, Tamires Augustin e Débora Maciel do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) pelo apoio nos ensaios de caracterização e pela disposição em auxiliar.

A equipe do Núcleo de Caracterização de Materiais (NucMat) pelo apoio e por apostarem em pesquisas que valorizam e promovem a sustentabilidade ambiental.

Às professoras Marlova Kulakowski e Águida de Abreu pelas referências e sugestões.

Ao Lucas Gomes, do Laboratório de Física da UFRGS, pelo apoio na interpretação dos resultados de DRX, refinamento pelo Método de Rietveld e sugestões.

Às colegas Luísa Simon, Angélica Koppe, Bárbara Jordani, Débora Hansen, Adriana Hoenisch, Jaqueline Grabasck, Adriana Hoenisch e Joice Krás pelo convívio e parceria.

Ao Leandro Forti e Jackson Oliveira (AES Sul) por concordarem com minhas ausências ao trabalho para cursar o mestrado.

À empresa Groove Indústria de Blocos Ltda por disponibilizar o cimento para a pesquisa.

A minha esposa Tita Maurer, pelo companheirismo, paciência e compreensão. Eu te amo.

À família e aos amigos pela compreensão e carinho. Ao Cássio Tagliari pelo apoio na revisão e disposição em auxiliar.

Ao André Casara, Leandro Tomasi e a Maria J. pela serenidade, incentivo e parceria.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	JUSTIFICATIVA	25
1.2	OBJETIVOS	27
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	27
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	27
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA	27
1.4	DELIMITAÇÕES DO TRABALHO.....	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	GESTÃO AMBIENTAL E A VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS	30
2.2	INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	31
2.2.1	<i>Forno Elétrico a Arco (FEA)</i>	32
2.2.2	<i>Pó de Aciaria Elétrica (PAE)</i>	34
2.3	INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	39
2.3.1	<i>Linha de Fibras</i>	41
2.3.2	<i>Recuperação química</i>	42
2.3.3	<i>Resíduo do forno de cal (RFC)</i>	43
2.4	CIMENTO PORTLAND E CAL	46
2.4.1	<i>Composição química do cimento Portland</i>	46
2.4.2	<i>Hidratação e tempo de pega do cimento</i>	47
2.4.3	<i>Cal</i>	50
2.5	INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS AO CIMENTO	51
2.5.1	<i>Lama de carbonato de cálcio no cimento</i>	53
2.5.2	<i>Tempo de pegada cimentos contendo PAE e Zn</i>	53
2.5.3	<i>Solidificação e estabilização (S/E)</i>	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	MATERIAIS.....	61
3.1.1	<i>Resíduos sólido industriais (PAE e RFC)</i>	61
3.1.2	<i>Cimento</i>	62
3.1.3	<i>Água</i>	63
3.2	MÉTODOS	63
3.2.1	<i>Etapa 1 – Caracterização do PAE e do RFC</i>	65
3.2.2	<i>Etapa 2 - Produção de pastas de cimento com diferentes teores de resíduos</i>	68
3.2.3	<i>Etapa 3 - Avaliação das propriedades das pastas de cimento</i>	71
4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	74
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PAE E DO RFC (ETAPA 1)	74
4.1.1	<i>Distribuição granulométrica</i>	74
4.1.2	<i>Massa específica e Área superficial específica</i>	76
4.1.3	<i>Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, Teor de umidade e Perda ao fogo</i>	77
4.1.4	<i>Difração de raios X e quantificação de fases pelo Método de Rietveld</i>	79
4.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	83
4.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO (ETAPA 3).....	86
4.2.1	<i>Tempo de pega</i>	86
4.2.2	<i>Evolução da temperatura semi-adiabática</i>	89
4.2.3	<i>Difração de raios X e quantificação de fases pelo Método de Rietveld</i>	93
4.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	98
5	CONCLUSÃO.....	103
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
	APÊNDICES	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do PAE.	36
Tabela 2 – Composição química do PAE gerado no exterior.	37
Tabela 3 – Composição química do PAE gerado no Brasil.	38
Tabela 4 – Fases cristalinas do PAE citadas na literatura.	39
Tabela 5 – Anotação abreviada.	47
Tabela 6 – Resumo dos tipos e classificação das cales.	51
Tabela 7 – Resultados do ensaio de tempo de pega de pastas de cimento contendo PAE.	57
Tabela 8 – Resultados do ensaio de tempo de pega de argamassas contendo PAE, cinza volante e sílica ativa.	57
Tabela 9 – Características físicas e químicas do cimento CPV-ARI.	63
Tabela 10 – Ensaio e suas siglas.	64
Tabela 11 – Parâmetros para realização dos difratogramas.	67
Tabela 12 – Composição das pastas de cimento.	69
Tabela 13 – Tamanho das partículas de PAE, cimento e RFC.	74
Tabela 14 – Massa específica e área superficial específica.	76
Tabela 15 – Composição química elementar do PAE e do RFC.	77
Tabela 16 – Quantificação das fases presentes na amostra de PAE.	80
Tabela 17 – Quantificação das fases presentes na amostra de RFC.	82
Tabela 18 – Relação água/cimento das pastas REF e PR (PAE+RFC).	87
Tabela 19 – Quantificação de fases presentes nas amostras de pasta de cimento pelo Método de Rietveld.	94
Tabela 20 – EDS dos pontos identificados nas pastas de cimento da Figura 25.	100
Tabela 21 – Quantificação de fases nas amostras de pasta de cimento pelo Método de Rietveld.	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo simplificado da produção do aço.....	32
Figura 2 – Representação esquemática do FEA e as operações associadas ao processo.....	33
Figura 3 – Mecanismos de formação do pó no FEA.....	34
Figura 4 – Representação esquemática da ruptura da bolha na superfície líquida	35
Figura 5 – Cadeia Produtiva – Setor de produtos florestais.....	40
Figura 6 – Fluxograma do processo de recuperação química, com destaque para os resíduos da caustificação gerados no processo.	44
Figura 7 – Forno de cal da indústria de celulose e papel.	45
Figura 8 – Exemplo de curva de calor de hidratação.	49
Figura 9 – Fluxo simplificado da produção de cimento e concreto.	52
Figura 10 – Amostra de PAE.	61
Figura 11 – Amostra de RFC.	62
Figura 12 – Diagrama com as etapas da metodologia.	65
Figura 13 – Ensaio de início e fim de pega no aparelho de Vicat.....	71
Figura 14 – Amostras na câmara semi-adiabática conectadas aos equipamentos de aquisição de dados.	72
Figura 15 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de PAE, cimento e RFC.	75
Figura 16 – Difratoograma com quantificação de fases pelo Método de Rietveld da amostra de PAE.	79
Figura 17 – Difratoograma com quantificação de fases pelo Método de Rietveld da amostra de RFC.	81
Figura 18 – MEV por elétrons secundários da amostra de PAE com aumento de 20.000x com indicação de exemplos de partículas com forma esférica (E) e angular (A).....	83
Figura 19 – Mapeamento de raios X característicos do PAE.	84
Figura 20 – MEV por elétrons secundários da amostra de RFC com aumento de 5.000x com indicação de exemplos de partículas com forma angular (A) e subangular (S).....	85
Figura 21 – Mapeamento de raios X característicos do RFC.	86
Figura 22 – Resultados do ensaio de tempos de início e fim de pega; Linha vermelha: fim do tempo de pega da amostra REF.....	87
Figura 23 – Resultados do ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática das pastas de cimento.....	90
Figura 24 – Resultados do ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática das pastas de cimento REF, 1PR e 1P.....	91
Figura 25 – Micrografias com EDS das pastas de cimento com aumento 10.000x: (A) REF aos 4 dias, (B) REF aos 7 dias, (C) 10PR aos 4 dias, (D) 10PR aos 7 dias, (E) 10P aos 4 dias e (F) 10P aos 7 dias.....	99
Figura 26 – Mapeamento de raios X característicos da amostra de pasta de cimento 10P aos 7 dias.	102
Figura 27 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 1 dia	118
Figura 28 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 4 dias.	118
Figura 29 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 7 dias.	119
Figura 30 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 1 dia.....	119

Figura 31 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 4 dias.....	120
Figura 32 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 7 dias.....	120
Figura 33 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 1 dia.....	121
Figura 34 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 4 dias.....	121
Figura 35 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 7 dias.....	122
Figura 36 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10PR com idade de 4 dias.....	122
Figura 37 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10PR com idade de 7 dias.....	123
Figura 38 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10P com idade de 4 dias.....	123
Figura 39 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10P com idade de 7 dias.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIFA – Associação Brasileira de Fundição
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CPV-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
DRX – Difração de raios X
FEA – Forno elétrico a arco
IBA – Indústria Brasileira de Árvores
IBICT – Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NBR – Norma Brasileira
PAE – Pó de aciaria elétrica
RFC – Resíduo do forno de cal
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
VN – Valor de neutralização

LISTA DE SÍMBOLOS

A - ampere

a/a – relação água/aglomerante

a/c – relação água/cimento

cm – centímetro

C₂S – silicato dicálcico

C₃S – silicato tricálcico

C₃A – aluminato tricálcico

C₄AF – ferroaluminato tetracálcico

CH - portlandita

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

D - distância interplanar

h – horas

min - minutos

ml – mililitro

mm – milímetro

n - número inteiro

pH – potencial Hidrogeniônico

s - segundos

t - toneladas

μm - micrômetro

λ - comprimento de onda dos raios X incidentes

θ - ângulo de difração

RESUMO

METZ, J.C. Avaliação do uso combinado de pó de aciaria elétrica (PAE) com resíduo do forno de cal (RFC) na hidratação de pastas de cimento. São Leopoldo, 2016. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2016.

A concepção de desenvolvimento sustentável tem resultado no aumento de pressões ambientais para a melhoria da eficiência na utilização de recursos, e para a redução das emissões e da geração de resíduos. No processo de fabricação de aço, nas siderúrgicas com fornos elétricos a arco (FEA), ocorre a geração do resíduo sólido denominado pó de aciaria elétrica (PAE). O PAE é constituído por diferentes óxidos metálicos. Contém os elementos químicos cromo (Cr), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) e, por isso, é classificado como resíduo classe I – Perigoso pela NBR 10004. Gerado em grandes quantidades diariamente em todo o país, o PAE ainda tem como principal destinação final o aterro industrial. A indústria de papel e celulose, outra atividade de destaque na indústria nacional, gera uma grande quantidade de resíduos em diferentes etapas do processo, entre os quais está o resíduo do forno de cal (RFC), cuja geração está associada a interrupções no funcionamento do forno de cal. A indústria da construção civil, devido a quantidade de matérias-primas consumida e variedade de materiais empregados – cimento, concreto, agregados, cerâmica, entre outros – apresenta-se como alternativa para a reciclagem de resíduos gerados em outros setores da economia. A incorporação do PAE no cimento e concreto produz retardo no tempo de pega em razão da presença de zinco (Zn) no resíduo. Estudos sugerem que em quantidades próximas a 1%, a incorporação de PAE não afeta de forma significativa as propriedades do cimento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do uso combinado de PAE e RFC no processo de endurecimento e evolução da hidratação de pastas de cimento. Para tanto, foi realizada a caracterização dos resíduos através dos ensaios de distribuição granulométrica, perda ao fogo, massa específica, área superficial específica, análise química elementar, difração de raios X com refinamento por Rietveld e microscopia eletrônica de varredura. A influência dos resíduos nas pastas de cimento foi avaliada através do ensaio de tempo de pega de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003b) e evolução da temperatura semi-adiabática das pastas em estado fresco, além de DRX, com refinamento por Rietveld, e microscopia eletrônica de varredura nas pastas de cimento com diferentes teores de substituição de resíduos (REF, 1%, 2%, 3%, 5% e 10%) em diferentes idades (1, 4 e 7 dias). Os resultados de tempo de pega e evolução da temperatura semi-adiabática indicaram a influência do PAE na hidratação das pastas de cimento. Nas pastas de cimento com substituição de 1% de PAE combinado ou não com RFC, não foram verificados retardos significativos no tempo de pega, demonstrando o potencial do uso de PAE e do RFC na produção de artefatos de cimento.

Palavras-chave: Pó de aciaria elétrica; Resíduo do forno de cal, Hidratação do cimento; Resíduos sólidos; Pasta de cimento.

ABSTRACT

METZ, J.C. **Evaluation of the combined use of electric arc furnace dust (EAFD) with lime kiln waste (LKW) on cement paste hydration.** São Leopoldo, 2016. 107 f. Dissertação (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

The sustainable development conception has resulted in increased environmental pressures to improve the efficient use of resources and reduction of emissions and waste generation. In the steelmaking process through electric arc furnaces (EAF), dust generation occurs which is called electric arc furnace dust (EAFD). EAFD is composed by different metal oxides. Some common elements those constitute this dust is chromium, lead and cadmium, and therefore, waste is classified as class I – hazardous by NBR 10004. EAFD has been generated in large quantities every day across the country and it still has mainly landfilled. The pulp and paper industry, another important activity in the domestic industry, generates a lot of waste in different stages of the process, among which is the lime kiln waste (LKW), whose generation is associated with disruptions in the lime oven. Due to expressive amount of raw materials consumed in civil construction industry and also the variety of products available - cement, concrete, aggregates, ceramics, among others - this seems to be an alternative for waste recycling generated in other sectors. The incorporation of EAFD in the cement and concrete produces delayed setting time due to the presence of zinc (Zn) in the waste. Studies suggest that in amounts up to 1%, EAFD incorporation does not affect significantly cement properties. The aim of this work was to evaluate the influence of the combined use of EAFD and LKW in the process of hardening and evolution of the cement pastes hydration. Therefore, were evaluated the characterization of the waste performed through the grain size distribution, loss on ignition, specific gravity, specific surface area, elemental chemical analysis, pH, X ray powder diffraction with refinement by Rietveld and scanning electron microscopy.. The influence of the waste on the cement pastes was evaluated through the setting time tests in accordance with the NBR NM 65 (ABNT, 2003b) and evolution of semi-adiabatic temperature in fresh conditions, XRD with refinement by Rietveld, and SEM in cement pastes with different levels of waste substitution (REF, 1%, 2%, 3%, 5% e 10%) at different ages (1, 4 and 7 days). The setting time results and evolution of semi-adiabatic temperature indicated an increase in the setting time with the increase of the EAFD in cement pastes. In cement pastes with replacement of 1% EAFD combined or not with LKW, significant delays were not verified in the setting time, demonstrating the potential use of EAFD in the production of cement artifacts.

Key-words: Electric arc furnace dust; Lime kiln waste; Cement hydration; Solid waste; Cement paste.

1 INTRODUÇÃO

A percepção, por parte da sociedade, da importância do desenvolvimento sustentável tem resultado no aumento da pressão ambiental por uma maior eficiência na utilização de recursos naturais, além da busca por uma significativa redução das emissões e da geração de resíduos. Tais preocupações têm tido foco especial na cadeia de suprimentos e nos ciclos de vida em que participam o processamento de minerais e de recursos energéticos, uma vez que nessas etapas ocorrem liberações de gases, líquidos e resíduos sólidos. (NORGATE; JAHANSHAHI; RANKIN, 2007).

Conforme Krausmann et al. (2009), a humanidade consome uma enorme quantidade de recursos naturais, dentre os quais os não renováveis, deixando pelo caminho grandes vestígios de poluição. Ao longo do século passado, a demanda por matérias-primas aumentou em aproximadamente 8 vezes, atingindo-se atualmente uma produção de quase 60 bilhões de toneladas de materiais por ano. Os riscos ambientais relacionados a essa produção estão associados aos danos causados por sua extração, esgotamento de recursos naturais não renováveis, desmatamento, perda de solo e geração de resíduos. Essas ameaças tendem a se intensificar a medida que maiores percentuais da população mundial atingirem os atuais padrões de consumo dos países desenvolvidos.

A fabricação de aço é uma importante atividade econômica, cuja produção envolve a geração de grande quantidade de resíduos. No Brasil, em 2015, para cada tonelada de aço bruto produzido, foram gerados 594 kg de resíduos e coprodutos, dos quais 68% foram utilizados para produção de cimento, na construção civil, construção de estradas, nivelamento terrestre, entre outras aplicações. Entre os resíduos da siderurgia está o Pó de Aciaria Elétrica (PAE), que ainda tem como principal destinação final o aterro industrial. (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016a). O volume total de aço produzido coloca o Brasil em destaque no continente, tornando a gestão dos resíduos gerados neste setor um aspecto relevante.

Outro importante setor industrial brasileiro é o de celulose e papel, que possui destaque no cenário internacional por apresentar elevada produtividade de árvores plantadas dentre os principais países produtores. (IBÁ, 2014). Uma parcela dos resíduos gerados nesta indústria podem ser reutilizados e reciclados, de maneira que a disposição final em aterro industrial vem sendo reduzida. (MONTE et al., 2009). Entre os resíduos gerados estão os *dregs* (essencialmente CaCO_3 e Na_2CO_3), *grits* (basicamente compostos por CaCO_3 e CaO que não reagiram no apagador de cal) e a lama de carbonato de cálcio, objetos de estudo pelo potencial

de aplicação na agricultura, construção civil e construção rodoviária (SIQUEIRA e HOLANDA, 2013; MODOLO et al., 2010). A bibliografia consultada faz referência aos *dregs*, *grits* e lama de cal, mas não cita o resíduo de forno de cal (RFC) como um resíduo do processo industrial do setor de celulose e papel. No entanto, o RFC, que não é gerado de forma contínua, tem como principal destinação final o aterro industrial.

A destinação final dos resíduos industriais tem requerido cada vez mais atenção por parte das empresas, dado que as exigências legais e ambientais têm se tornado mais restritivas. Em alguns países europeus, a disposição final de resíduos em aterros vem sendo desestimulada devido a elevada cobrança de impostos, forçando a busca por soluções mais econômicas. Esta condição oferece oportunidades para o desenvolvimento de novas práticas sustentáveis que envolvam a valorização dos resíduos e coprodutos como matérias-primas para setores industriais distintos. (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015; FISCHER; LEHENER; MCKINNON, 2012).

A indústria da construção civil tem se mostrado um setor com capacidade para a absorção de resíduos gerados em outros setores, tais como o de siderurgia e de celulose e papel. Desta forma, esta pesquisa busca avaliar a incorporação do resíduo de PAE, oriundo da fabricação de aço, combinado com o RFC, da indústria de celulose e papel, na produção de pasta de cimento.

1.1 JUSTIFICATIVA

A ausência de uma solução técnica e economicamente viável para o tratamento e reciclagem do resíduo de PAE, que representa de 10 a 20 kg por tonelada de aço produzido nas indústrias siderúrgicas de todo o país (em 2015 foram cerca de 6,7 milhões de toneladas de aço produzidas em forno elétrico a arco (FEA)), tem motivado trabalhos científicos a identificar soluções mais sustentáveis para que este resíduo possa ter um destino mais adequado relativamente a disposição final, que, na maioria dos casos, tem sido aterro industrial, podendo gerar resultados ambientais e econômicos positivos. (STEGEMANN et al., 2000; MENAD et al., 2003; INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016b).

A legislação ambiental, por sua vez, tem se aperfeiçoado no sentido de ampliar a responsabilidade do gerador pelo tratamento e destinação final dos resíduos por ele gerado em seus processos produtivos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, publicada em 2010, estabelece novos rumos para a gestão dos resíduos sólidos no Brasil. Conforme o texto aprovado, passa a ser responsabilidade do setor privado o gerenciamento ambientalmente

correto dos resíduos sólidos, sua reincorporação na cadeia produtiva e, sempre que possível, em inovações nos produtos que incorram em benefícios socioambientais. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2012).

Dentre as possíveis soluções para a destinação de resíduo sólido industrial está o seu uso como matéria-prima.

A indústria da construção civil tem se mostrado um setor promissor para a reciclagem de resíduos gerados por diferentes setores da economia devido sua ampla capacidade de escoamento. O consumo de elevadas quantidades de matéria-prima, o custo dos materiais tradicionais de construção e a demanda energética na fabricação dos insumos – principalmente aço e cimento motivam o desenvolvimento de pesquisas para avaliar o aproveitamento de resíduos na produção de cimento e artefatos. Alinhado às necessidades técnicas, ambientais e econômicas, a utilização de resíduos, subprodutos e coprodutos em substituição aos minerais naturais pode reduzir custos de produção, melhorar a qualidade dos materiais produzidos, e reduzir impactos ambientais negativos seja pela substituição de matéria-prima, seja pela redução de ocupação de áreas para disposição de resíduos.

A matriz cimentícia também é utilizada para solidificação e estabilização de resíduos, em especial aqueles pertencentes a classe I – Perigoso (ABNT, 2004). Devido as características dos produtos da hidratação do cimento, os metais presentes no PAE podem ser imobilizados numa forma estável e, integrado a matriz cimentícia, transformados em um material de baixa permeabilidade e durável ao longo do tempo. (LAFORST e DUCHESNE, 2007).

Estudos anteriores indicam o potencial uso do PAE na produção de materiais de construção civil, tais como cimento e concreto (AL-ZAID et al., 1997; BREHM, 2004; VARGAS; MASUERO; VILELA, 2006; MASLEHUDDIN et al., 2011; CUBUKCUOGLU e OUKI, 2012; FARES et al., 2016). Entretanto, sua adição sempre foi limitada em função do retardo no tempo de pega acarretado principalmente pelo Zn presente no PAE. Conforme Al-Zaid et al. (1997), porém, quando adicionado em quantidades inferiores a 1% em massa, o ZnO presente no PAE não afetaria de forma significativa o tempo de pega.

Neste contexto, a incorporação combinada de PAE com o RFC, que contém elevado teor de Ca, poderá conduzir a redução do retardo do tempo de pega do cimento, ou seja, através do enriquecimento do meio com Ca, permitir a formação de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), silicato de cálcio hidratado

($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), simultaneamente. Entre os benefícios da incorporação do PAE no cimento pode-se citar a redução da disposição de resíduo em aterro industrial, a valorização e reciclagem de um resíduo classe I – Perigoso (ABNT, 2004a), além da diminuição do consumo de recursos naturais não renováveis utilizados na produção de artefatos de cimento.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa estão descritos a seguir.

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do uso combinado de PAE e RFC no processo de endurecimento e evolução da hidratação de pastas de cimento.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- i. Realizar a caracterização física, química e estrutural dos resíduos estudados;
- ii. Determinar a mistura ótima de PAE e RFC para substituição na pasta de cimento;
- iii. Avaliar a influência da incorporação combinada dos resíduos no tempo de pega e na evolução da temperatura das pastas de cimento obtidas.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos.

O primeiro, introdutório, descreve a justificativa, objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica com o embasamento teórico dos temas abordados na pesquisa.

O terceiro aborda os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, e está dividido em três etapas: (i) caracterização física, química e estrutural das amostras de PAE e RFC; (ii) formulação e produção de pastas de cimento com diferentes teores de substituição de resíduos (PAE e PAE + RFC) e sem substituição (REF); e (iii) avaliação das propriedades física e química das pastas de cimento produzidas com e sem incorporação de resíduos e dos fenômenos relacionados ao tempo de pega e à evolução da temperatura.

O quarto capítulo apresenta a análise e discussão dos resultados obtidos a partir dos ensaios propostos na metodologia.

Por fim, o quinto capítulo relata as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

Os resíduos PAE e RFC foram caracterizados e incorporados nas pastas de cimento nas condições que foram gerados nas respectivas indústrias. Não foram realizadas adequações tais como peneiramento, moagem ou secagem para a utilização nas pastas de cimento produzidas neste trabalho.

A utilização do RFC na produção de artefados de cimento apresenta limitações e exige controle no processo que vier a utilizá-lo. Como a geração está associada a parada do forno de cal da indústria de celulose e papel, a disponibilidade não é contínua, requerendo a manutenção de estoques para períodos de não geração de RFC. A outra questão está na heterogeneidade da composição química do resíduo, pois durante a limpeza do forno de cal pode haver a mistura de lama de carbonato de cálcio em diferentes estágios de calcinação. Neste sentido, pode ser necessária a caracterização química a fim de identificar os teores de óxido e hidróxido de cálcio do RFC antes da sua aplicação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica busca, através de estudos já realizados, apresentar um embasamento para os temas abordados na presente pesquisa.

2.1 GESTÃO AMBIENTAL E A VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Em 2010 o governo brasileiro publicou a lei 12.305 que estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS. A lei abrange todos os resíduos sólidos, incluindo os classificados como perigosos, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004a), e tem entre os objetivos: a gestão integrada dos resíduos; a redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos e o incentivo a indústria da reciclagem fomentando o uso de matérias-primas e insumos de materiais recicláveis e reciclados. (BRASIL, 2010).

Na PNRS está inserida a obrigatoriedade das empresas elaborarem o plano de gerenciamento de resíduos sólidos, que deve conter entre outros o diagnóstico dos resíduos sólidos gerados, volume e caracterização dos resíduos, medidas saneadoras de passivos ambientais relacionados aos resíduos sólidos e metas e procedimentos relacionados à minimização da sua geração. (BRASIL, 2010).

No estado do Rio Grande do Sul, o Código Estadual de Meio Ambiente (RIO GRANDE DO SUL, 2000) estabelece ao gerador a responsabilidade pelos resíduos produzidos, compreendendo as etapas de acondicionamento, coleta, tratamento e destinação final. Eventual terceirização destas etapas não isenta a responsabilidade do gerador pelos danos que vierem a ser causados. No entanto, o Código Estadual também prevê que a responsabilidade do gerador cessará quando os resíduos sofrerem transformação que os descaracterizem como tais.

A reutilização e a reciclagem são instrumentos presentes no gerenciamento de resíduos sólidos. Enquanto a reutilização é definida como um processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou química, a reciclagem é um processo que envolve a alteração de suas propriedades com vistas à transformação em insumos ou novos produtos (BRASIL, 2010). Segundo Tsakiridis et al. (2008), a utilização de resíduos é uma alternativa atraente nos casos em que o custo de eliminação e potenciais problemas de poluição são reduzidos ou mesmo eliminados juntamente com a conservação de recursos naturais.

A gestão de resíduos é uma das grandes preocupações ambientais no mundo. Atividades humanas e mudanças nos estilos de vida e padrões de consumo têm resultado em

um aumento nas taxas de geração de resíduos sólidos. A gestão de resíduos também é realizada para recuperar recursos a partir dele, e pode envolver sólidos, líquidos, gases ou substâncias radioativas, com diferentes métodos e áreas de especialização para cada um deles (DEMIRBAS, 2011).

Uma etapa importante no processo de gerenciamento dos resíduos sólidos é a correta classificação de acordo com a legislação. Para tanto, a NBR 10004 (ABNT, 2004a) considera os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública classificando-os como resíduos classe I – Perigosos e resíduos classe II – Não Perigosos, subdivididos em classe II A – Não Inertes e classe II B – Inertes. Para ser classificado como classe I - Perigosos, o resíduo deve apresentar periculosidade ou ao menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Entre as possíveis soluções para o resíduo sólido industrial está a integração de processos ou indústrias, de forma que os resíduos de um processo possam servir de matéria-prima para outro (ROCHA, 2010). No entanto, para que esta aplicação se viabilize é necessário o desenvolvimento de estudos detalhados que levem em consideração fatores econômicos, ambientais e de desempenho. Dessa forma, conhecer as características do material objeto da integração torna-se essencial para que estes requisitos sejam atendidos.

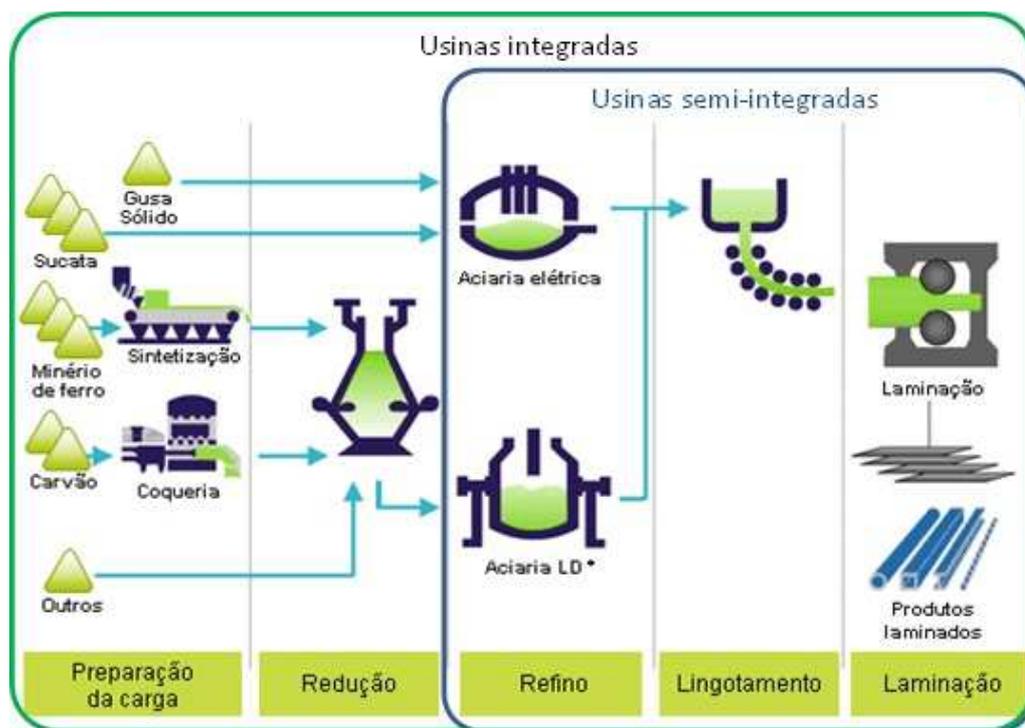
Devido ao aumento da consciência ambiental e da escassez de aterros, a reutilização de recursos foi introduzida na legislação em todo o mundo para resolver os problemas de crescente quantidade de resíduos sólidos domésticos e industriais ao longo dos últimos 20 anos (WEN; LIN; LEE, 2009). No entanto, conforme explicam Tsakiridis et al. (2008), a estratégia de utilização deve estar vinculada às considerações ambientais e energéticas de se usar materiais mais eficientes.

2.2 INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

A indústria siderúrgica brasileira destaca-se como a principal produtora de aço da América Latina. Segundo dados do Instituto Aço Brasil (2016b), a produção mundial de aço bruto foi de 1,59 bilhões de toneladas em 2015. No Brasil, a produção de aço bruto foi de aproximadamente 33,2 milhões de toneladas, sendo que deste montante, 6,7 milhões de toneladas são produzidas via aciaria elétrica.

A produção de aço segue basicamente duas rotas tecnológicas: usinas integradas e semi-integradas. Nas usinas integradas ocorrem as etapas de preparação do minério de ferro,

redução, refino, lingotamento e laminação, enquanto as usinas semi-integradas promovem as etapas de refino, lingotamento e laminação. A diferença básica entre as rotas está na ausência da etapa de redução do minério de ferro nas usinas semi-integradas. O minério de ferro é a matéria-prima predominante da rota integrada, enquanto que as usinas semi-integradas usam principalmente sucata de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015). A Figura 1 ilustra, de forma simplificada, o processo produtivo do aço, com destaque para as etapas que compõem as usinas integradas e semi-integradas.



* Aciaria LD = conversores Linz Donawitz.

Figura 1 – Fluxo simplificado da produção do aço.

Fonte: adaptado de Instituto Aço Brasil (2015).

Em 2015, para cada tonelada de aço bruto produzido, foram gerados 594 kg de resíduos e coprodutos: escória de alto forno, escória de aciaria, pós e finos, lamas e outros. A escória de alto forno representa 43% dos resíduos e coprodutos gerados, sendo utilizada principalmente na produção de cimento. A escória de aciaria, que representa 28% dos resíduos e coprodutos gerados, tem aplicação na construção de bases de estradas (46%), nivelamento terrestre (41%), uso agrônômico (1%), entre outros. (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016a).

2.2.1 Forno Elétrico a Arco (FEA)

O processo de refino do aço, onde ocorre a fusão da matéria-prima para obtenção do aço, ocorre na aciaria da indústria siderúrgica sendo realizado basicamente por duas rotas: através de conversores a oxigênio (LD), ou por forno elétrico a arco (FEA). Segundo Mourão

et al. (2011), o aço produzido no FEA oferece vantagens quando as duas rotas são comparadas. No FEA pode ser reciclada maior quantidade de sucata, a emissão de CO₂ é quatro vezes menor, além de permitir maior consumo de ferro diretamente reduzido (DRI) e outros substitutos de sucata. A instalação do FEA exige investimentos menores e, dependendo do preço da energia elétrica, a produção de aço também pode ser mais econômica.

Quanto a estrutura, o FEA é um equipamento composto basicamente por uma carcaça de aço de forma circular e levemente elíptica, coberta pela abóboda, que pode ser revestida por material refratário ou equipado com painéis de refrigeração providos de tubulações para circulação de água. A fusão da matéria-prima é realizada através de eletrodos condutores, fabricados de grafite ou carbono amorfo, que transmitem a eletricidade a matéria-prima por meio do arco elétrico, liberando intensa quantidade de energia, produzindo aço líquido. (RIZZO, 2006; SILVA, 2012). Na Figura 2 tem-se a representação esquemática do FEA e as operações associadas ao processo.

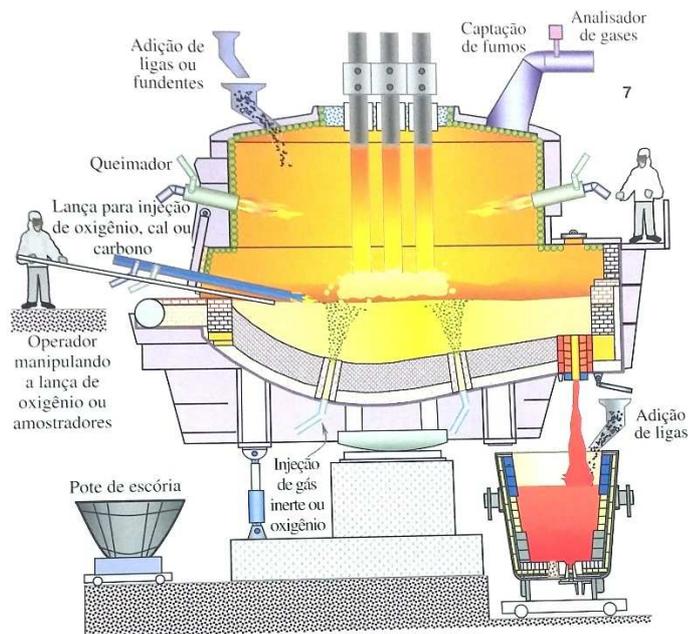


Figura 2 – Representação esquemática do FEA e as operações associadas ao processo.

Fonte: Rizzo (2006).

A sucata metálica é o principal constituinte da carga metálica utilizada no FEA, que também pode ser composta por ferro-gusa, ferro esponja, ferro diretamente reduzido e briquetes de resíduos siderúrgicos. (RIZZO, 2006). As principais fontes geradoras de sucata metálica são: sucata interna ou de retorno, gerada na própria siderúrgica durante o processo de fabricação dos mais diversos aços; sucata industrial, proveniente das indústrias automobilística, metalúrgicas, fundições, construção civil, entre outras; e sucata de obsolescência que se origina da coleta de

produtos colocados em desuso que estejam em condições de serem reciclados, tais como embalagens, veículos automotivos, máquinas, eletrodomésticos, etc. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

2.2.2 Pó de Aciaria Elétrica (PAE)

O PAE é um resíduo sólido da indústria siderúrgica, gerado como particulado das emissões provenientes da fabricação do aço em FEA e composto de diferentes óxidos metálicos. O resíduo é gerado durante a fusão da sucata de aço em fornos elétricos, onde os metais pesados são volatilizados, oxidados e, posteriormente, solidificados e retidos sob a forma de pó fino em filtros especiais instalados no sistema de limpeza do fluxo de gases dos fornos elétricos a arco (KAVOURAS et al., 2007; NIUBÓ et al., 2009; CARRANZA et al., 2016). Na Figura 3 estão identificados os diferentes mecanismos de formação do pó no FEA.

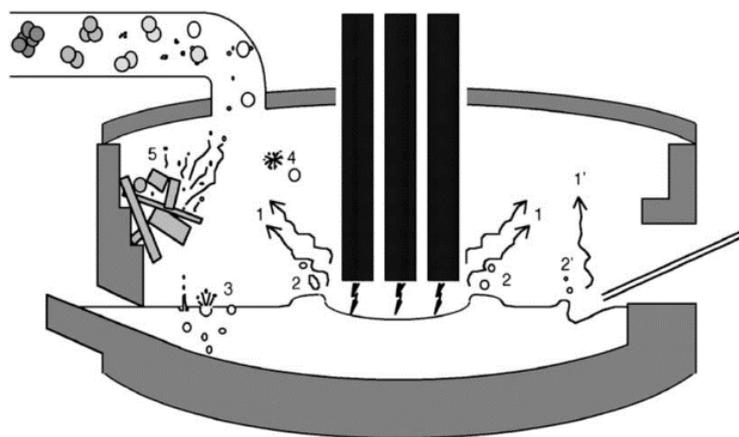


Figura 3 – Mecanismos de formação do pó no FEA.

Fonte: Guézennec et al. (2005).

Na Figura 3 estão exemplificados 5 mecanismos de formação do pó: (1) volatilização nos pontos quentes da formação do arco elétrico e na zona da injeção de oxigênio, (2) projeção de gotas nos pontos de impacto do arco e de injeção de oxigênio, (3) ruptura da bolha de CO na superfície líquida, (4) ruptura de gotas em contato com atmosfera oxidante e (5) arraste de pó durante a alimentação do forno. Entre os mecanismos apresentados, 27% da formação do pó está associada a volatilização e 60% da geração ocorre pelo processo de ruptura da bolha de CO na superfície líquida (GUÉZENNEC et al., 2005).

O fenômeno de formação do pó a partir da ruptura da bolha de CO pode ser dividido em 3 etapas, dando origem a dois tipos de partículas. Na bolha que emerge a superfície (Fig. 4a) levanta-se uma película líquida que fica progressivamente mais fina. Quando a película

atinge uma espessura crítica, a bolha rompe separando-se em finas gotas (Fig. 4b) que apresentam dimensões que variam de 0,3 a 500 μm . Após ruptura da bolha, a cavidade remanescente na superfície fecha-se, criando um jato ascendente que pode se dividir em novas gotas (Fig. 4c). (GUÉZENNEC et al., 2005).

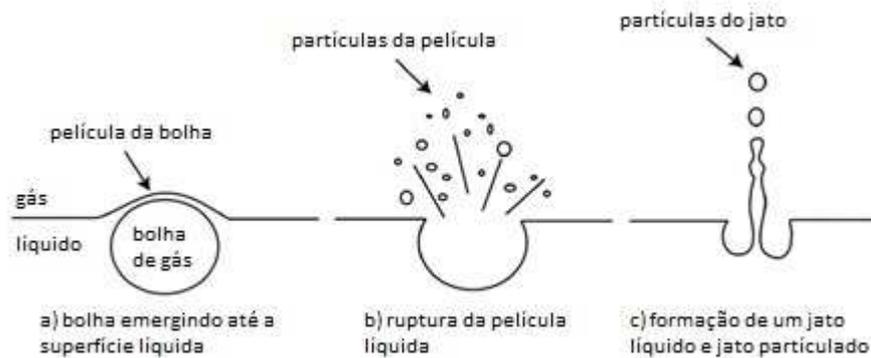


Figura 4 – Representação esquemática da ruptura da bolha na superfície líquida.

Fonte: adaptado de Guézennec et al. (2005).

A quantidade de PAE gerado representa de 10 a 20 kg em cada tonelada de aço produzido (STEGEMANN et al., 2000; MENAD et al, 2003). Considerando a produção de aço nos FEA, estima-se que a geração de PAE no Brasil em 2015 ficou entre 65.000 e 135.000 toneladas. (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016b). Em todo o mundo, estima-se que 70% do PAE seja enviado para aterros industriais, enquanto que os 30% restantes são processados para recuperação de Zn e outros fins (MASLEHUDDIN et al., 2011).

2.2.2.1 Propriedades físicas do PAE

Segundo Guézennec et al. (2005), as partículas do PAE podem ser divididas em 2 categorias de tamanho: as partículas grandes variando de 20 μm a 1 mm nas formas irregulares (20 a 500 μm), esféricas (20 a 200 μm) e aglomerados de finas partículas (20 a 1.000 μm). A forma e tamanho destas partículas está associado ao mecanismo de formação, que tem origem no arraste de pó durante a alimentação do forno, projeção de gotas nos pontos de impacto do arco e de injeção de oxigênio e na aglomeração das finas partículas em baixas temperaturas no sistema de filtragem.

As partículas finas, com dimensões inferiores a 20 μm , representam a maior parte do PAE. Uma pequena parcela é constituída por monocristais de óxido de zinco, identificada pelo aspecto facetado e tamanho inferior a 1 μm . As demais partículas são esféricas e com tamanhos que variam de 0,2 a 20 μm . As esféricas podem ser divididas em 3 tipos de acordo com a sua mineralogia: homogêneas, cuja a composição é semelhante a escória de aciaria ou a

banho de aço enriquecida com zinco; heterogêneas que são formadas de uma fase de escória de aciaria e uma fase enriquecida em zinco; e as esferas submicrônicas que são compostas por zincita (ZnO) pura. (GUÉZENNEC et al., 2005).

A Tabela 1 apresenta resultados de trabalhos que avaliaram o tamanho médio de partículas, massa específica e a área de superfície específica do PAE.

Tabela 1 – Propriedades físicas do PAE.

Referências	Tamanho médio de partículas (μm)	Massa específica (g/cm^3)	Área superficial específica (m^2/g)
Brehm (2004)	0,83	4,44	na
Bruckard et al. (2005)	80% < 2	na	4,90
Machado et al. (2006)	1,88	na	na
Silva (2006)	3,32	na	na
Dutra, Paiva e Tavares (2006)	0,50	na	na
Grillo (2011)	85% < 10	na	na
Sobrinho (2012)	2,28	na	3,81

na= não analisado.

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados do tamanho médio das partículas do PAE apresentados na Tabela 1, indicam uma granulometria média abaixo dos 5 μm . A massa específica foi analisada somente por Brehm (2004), que verificou 4,44 g/cm^3 e a área superficial específica verificada foi de 3,81 m^2/g para Sobrinho (2012) e 4,90 m^2/g para Bruckard et al. (2005).

2.2.2.2 Propriedades químicas e mineralógicas do PAE

A NBR 10004 (ABNT, 2004a), que estabelece a classificação dos resíduos sólidos, define que lodos ou poeiras provenientes do sistema de controle de emissão de gases empregado na produção de aço primário e fornos elétricos, no qual se enquadra o PAE, são classificados como resíduo classe I – Perigoso, código k061, por conter cromo hexavalente (Cr VI), Pb e Cd. O Catálogo Europeu de Resíduos e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA também classificam o PAE como resíduo perigoso, não descartável no meio ambiente, pois contém elementos lixiviáveis perigosos, tais como Zn, Cr e níquel (Ni). (MASLEHUDDIN et al. 2011).

Nos estudos em que foram realizados ensaios de caracterização do PAE, constatou-se que os elementos predominantes na composição são Fe e Zn. Na Tabela 2, onde é apresentada a composição química do PAE gerado no exterior, pode ser verificada a grande variação na concentração dos elementos, que segundo Sofilíc et al. (2004) está relacionada: (i) qualidade

da sucata processada; (ii) tipo de aço a ser produzido; (iii) condições tecnológicas e operacionais do processo.

Tabela 2 – Composição química do PAE gerado no exterior.

Elemento	Al-Zaid et al. (1997) Arábia Saudita (% massa)	Youcai e Stanforth (2000) Singapura (% massa)	Bruckard et al. (2005) Austrália (% massa)	Salihoglu e Pinarli (2008) Turquia (% massa)	Niubó et al. (2009) Espanha (% massa)	Al Mutlaq e Page (2013) Arábia Saudita (% massa)	Suetens et al. (2015) Bélgica (% massa)	Kukurugya et al. (2015) Eslováquia (% massa)
Fe	33,6	32	27,1	11,58	34,83	29,44	29	27,23
Zn	10,7	24,8	23,1	19,05	8,36	18,78	27	17,05
Ca	9,39	4,08	6,13	6,65	3,26	5,79	3,1	4,42
Si	2,38	na	1,49	1,62	9,66	1,31	1,3	3,22
Mg	2,3	na	1,2	4,09	2,58	2,5	0,4	na
Mn	1,8	3,31	1,96	na	3,61	1,52	2,3	1,03
K	1,7	na	0,92	0,48	0,64	3,24	1,2	na
Pb	1,31	1,84	1,78	2,48	0,14	1,8	2,5	1,28
Na	2,57	na	1,86	0,2	0,54	0,88	1,5	na
Cl	na	na	2,14	0,5	na	2,25	3,6	na
S	0,57	na	0,42	0,88	0,1	0,46	0,6	na
Al	0,7	1,03	0,433	0,22	0,24	0,17	0,4	na
Cr	na	na	0,149	0,22	0,88	na	0,5	0,81
Cu	0,06	0,02	0,173	0,15	na	0,13	0,3	na
P	0,13	na	0,08	0,03	na	0,13	na	na
Ti	0,09	na	0,041	na	0,05	na	na	na
Cd	0,0004	0,03	0,048	0,04	na	na	0,1	0,09
Ni	0,01	na	0,016	0,02	na	na	na	na
Sn	0,03	na	0,079	na	na	na	na	na
MoO ₃	na	na	na	na	0,05	na	na	na
Mo	na	na	0,015	na	na	na	na	na
C	na	na	1,43	na	na	na	3	na
F	na	na	0,3	na	na	na	na	na
Perda ao fogo	na	na	na	na	na	na	na	7,08
Método de caracterização	não informado	ICP	FRX e ICP-AES	FRX	FRX	FRX	FRX	EAA

na= não analisado;

ICP= Plasma indutivamente acoplado; ICP-AES= Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado; FRX= Fluorescência de raios X; EAA= Espectrometria de absorção atômica.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 3 são apresentados resultados de trabalhos que realizaram a caracterização química do PAE gerado no Brasil.

Tabela 3 – Composição química do PAE gerado no Brasil.

Elemento	Brehm et al. (2001) (% massa)	Machado et al. (2006) (% massa)	Silva (2006) (% massa)	Dutra, Paiva e Tavares (2006) (% massa)	Martins, Reis e Cunha (2008) (% massa)	Sobrinho (2012) (% massa)	Arnold e Vargas (2015)** (% massa)
Fe	42	48,96	42	37,08	36,46	38,9	30,39
Zn	13,3	9,24	13,4	12,2	28,47	11,7	25,63
Ca	4,28	3,28	4,3	2,19	1,73	3,06	1,31
Mn	1,9	2,9	1,9	na	1,95	2,27	1,53
Pb	1,34	na	1,3	1,72	4,05	1,48	1,38
Mg	1,61	1,65	1,6	na	0,23	1,33	na
Si	1,29	na	1,3	na	1,12	1,66	1,74
K	0,97	na	1,6	na	0,77	1,87	na
Cr	1,05	na	2,1	0,22	0	0,21	0,51
Cl	na	na	1,6	na	1,48	4,64	na
C	1,1	na	1,1	na	na	na	na
Na	0,84	na	0,7	na	na	na	na
S	0,32	na	0,3	na	0,42	0,88	na
Cu	0,24	na	0,2	0,17	0,35	0,28	na
P	0,17	na	0,3	na	0,26	0,14	na
Al	0,29	na	0,3	0,41	0,11	0,32	na
Ni	0,19	na	0,2	na	0,04	na	na
Cd	0,11	na	0,1	0,01	0,07	0,03	na
Sn	0,04	na	0,04	na	0,23	0,07	na
Mo	0,07	na	0,07	na	na	na	na
Co	0,005	na	na	na	na	na	na
Ti	na	na	na	na	0,07	0,08	na
Sr	na	na	na	na	0,06	na	na
I	na	na	na	na	0,21	na	na
Br	na	na	na	na	na	0,13	na
O*	na	na	na	na	19,62	na	22,61
Perda ao fogo	na	na	na	na	2,31	na	na
Método de caracterização	EAA e ICP-OES	EAA e ICP-OES	FRX	EAA	FRX	FRX	não informado
Tipo de usina	semi-integrada	semi-integrada	não informado	não informado	semi-integrada	não informado	semi-integrada

na= não analisado;

* Oxigênio estimado a partir do óxido dos elementos mais estáveis;

** Originalmente o trabalho apresenta os resultados na forma dos óxidos mais estáveis;

EAA= Espectrometria de absorção atômica; ICP-OES= Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado; FRX= Fluorescência de raios X.

Fonte: elaborado pelo autor.

No PAE gerado no Brasil também é verificada a predominância de Fe (30,39 a 48,96%) e Zn (9,24 a 28,47%), com variações de concentrações semelhantes a verificada nos trabalhos da Tabela 2. Apesar de serem gerados em usina siderúrgica semi-integrada, que utiliza sucata como matéria-prima, Martins (2008) e Arnold e Vargas (2015) encontraram quantidades de Zn superiores a 25%, enquanto Brehm (2004) e Machado et al. (2006) verificaram concentrações inferiores a 15% no PAE.

As diferenças nos teores de Zn estão relacionadas às características da sucata de aço utilizada. O uso de sucata de aço galvanizado aumenta o teor de Zn no PAE, pois o Zn contido na sucata galvanizada é removido/evaporado durante a fusão (ponto de ebulição 907°C), ficando retido no PAE. (BREHM, 2004; SOFILÍC et al., 2004; SUTENS et al., 2015).

A caracterização mineralógica do PAE sinaliza a presença de fases cristalinas, em especial aquelas formadas por Fe e Zn, destacando-se a franklinita ($ZnFe_2O_4$), Zincita (ZnO) e Magnetita (Fe_3O_4). (BREHM, 2004; FARES et al., 2016). Na Tabela 4 são apresentadas as fases cristalinas do PAE citadas na literatura.

Tabela 4 – Fases cristalinas do PAE citadas na literatura.

Fase	Brehm (2004)	Bruckard et al. (2005)	Machado et al. (2006)	Silva (2006)	Dutra, Paiva e Tavares (2006)	Vargas, Masuero e Vilela (2006)	Grillo (2011)	Kukurugya et al. (2015)	Fares et al. (2016)
Franklinita - $ZnFe_2O_4$	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zincita - ZnO	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Magnetita - Fe_3O_4	X	X	X	X	X	X	X	X	
Quartzo - SiO_2	X	X	X	X	X	X	X	X	
Magnésio-ferrita - $MgFe_2O_4$	X		X	X					X
Cromita - $FeCr_2O_4$	X		X	X		X			
Cálcio-magnetita - $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$	X		X			X			
Hematita - Fe_2O_3		X		X					
Óxido de magnésio - MgO	X		X						
Óxido de manganês - Mn_3O_4	X		X						
Silvina - KCl		X					X		
Cal - CaO		X						X	
Pirolusita - MnO_2				X		X			
Calcita - $CaCO_3$		X							
Halite - $NaCl$		X							
Silicato de chumbo - Pb_3SiO_5							X		
Ferro - Fe						X			
Manganês cromita - $CrMn_2O_4$						X			

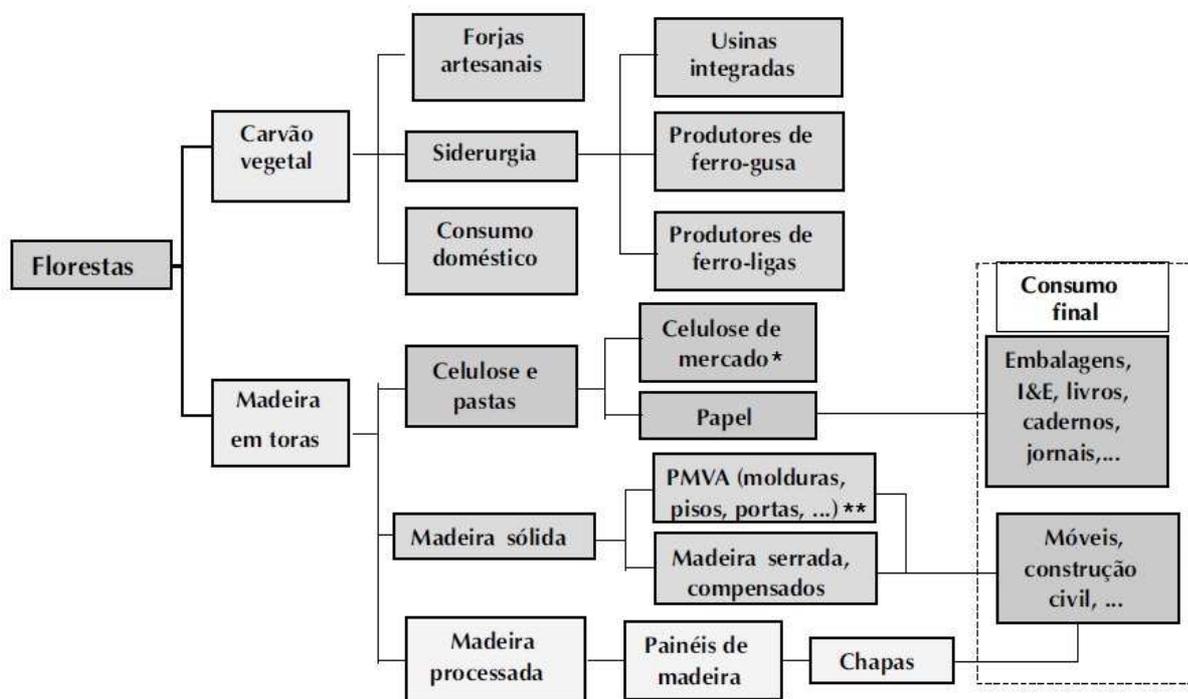
Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 4 é possível verificar que as fases franklinita e zincita foram identificadas em todos os trabalhos. A magnetita e o quartzo não estiveram presentes nos resultados de Fares et al. (2016), que identificou magnésio-ferrita no trabalho que listou apenas os três principais minerais identificados no ensaio de caracterização mineralógica por difração de raios X (DRX). A partir da hematita e do óxido de magnésio as fases cristalinas listadas passam a ser menos comuns, sendo referidas em no máximo dois trabalhos.

2.3 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de celulose e papel. Para produção dos mesmos são utilizadas majoritariamente espécies vegetais do gênero *Eucalyptus* e *Pinus*, oriundos de florestas plantadas no Brasil. A cadeia de produtos florestais, que atende as indústrias de celulose e papel, é composta por diversos setores, conforme informado na Figura 5 (DORES et al. 2007). O segmento de celulose e papel é responsável pelo consumo de 35%

(65 milhões de m³) de toda madeira proveniente de árvores plantadas para uso industrial. (IBÁ, 2015).



* Celulose de mercado: pasta celulósica comercializada.

**PMVA: Produto de Maior Valor Agregado.

Figura 5 – Cadeia Produtiva – Setor de produtos florestais

Fonte: Dores et al. (2007).

A indústria de celulose e papel brasileira possui desempenho destacado no cenário internacional por apresentar elevada produtividade de árvores plantadas dentre os principais países produtores. Segundo dados da Indústria Brasileira de Árvores, a produção de celulose aumentou de 9,62 milhões de toneladas em 2004 para 16,47 milhões de toneladas em 2014 – aumento de 71%. No caso do papel, aumentou de 8,45 em 2004 para 10,4 milhões de toneladas em 2014 – aumento de 23%. Com estes volumes de produção, o Brasil ocupa o 4º lugar no ranking mundial de produção de celulose e a 9ª posição na produção de papel. (IBÁ, 2015).

A extração de celulose consiste na transformação da madeira em um material fibroso denominado pasta ou polpa celulósica. A polpa extraída por um processo químico é obtida através da digestão (cozimento) dos cavacos de madeira em meio aquoso contendo produtos químicos (denominado licor de cozimento). O processo de extração da celulose mais difundido mundialmente é o processo Kraft, também conhecido como processo sulfato. (REIS, 2013).

Esse processo se diferencia dos demais por apresentar vantagens: ciclos de cozimento mais curtos, produz polpas que irão conferir melhor resistência mecânica aos produtos finais quando comparado aos demais processos, eficiente sistema de recuperação dos reagentes utilizados, produção de vapor fornecido às várias etapas do processo, tais como cozimento, branqueamento e secagem e a geração de energia elétrica. (REIS, 2013; WOLFF, 2008).

A indústria de extração de celulose pelo processo Kraft pode ser dividida em duas macrounidades. A primeira é chamada de linha de fibras, responsável pela extração da polpa celulósica dos cavacos. A segunda macrounidade é a de recuperação, que tem como objetivo recuperar os produtos químicos, na forma do licor de cozimento, e de fornecer as utilidades necessárias para o processo como água industrial, água desmineralizada, energia elétrica, ar comprimido e vapor, além de tratamento dos efluentes gerados no processo. (REIS, 2013).

2.3.1 Linha de Fibras

Nesta macrounidade, os cavacos de madeira são aquecidos no digestor juntamente com o licor de cozimento (licor branco), solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) com pH na faixa entre 13 e 14, onde a deslignificação ocorre através da ação desta solução aquosa sobre as ligações éter da molécula de lignina liberando grupos hidroxila fenólicos, que favorecem a dissolução da lignina em meio alcalino. Neste processo grande parte da celulose da madeira é preservada e as hemiceluloses são dissolvidas dando à fibra alta resistência. (HERNÁNDEZ, 2007; WOLFF, 2008).

A polpa resultante é escura e, conforme a finalidade a que se destina, necessita de branqueamento para ser comercializada como celulose branqueada. Desta forma, a polpa obtida no digestor é enviada para a seção de lavagem (lavagem e depuração), onde são retirados os produtos químicos utilizados e os compostos orgânicos dissolvidos e segue para o branqueamento, que consiste em uma série de operações para remoção da lignina residual e outras partículas da celulose, pré-branqueamento e branqueamento, onde produtos químicos são adicionados à massa celulósica (cloro, soda cáustica, oxigênio, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro). Estágio por estágio a massa vai ganhando a alvura requerida para o produto, chegando ao final como massa branqueada. Essa massa passa pelo processo de secagem, formando uma folha contínua e em seguida é cortada nas dimensões determinadas. (WOLFF, 2008).

2.3.2 Recuperação química

Após a dissolução da lignina e separação das fibras no digestor, ocorre a formação do licor preto fraco, constituído em média por 60% de compostos orgânicos (fragmentos de lignina, carboidratos (celulose e hemicelulose dissolvidos), resinas e substâncias extrativas naturalmente presentes na madeira) e constituintes inorgânicos (NaOH, Na₂S, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃ e NaCl). O licor preto fraco segue para uma unidade de evaporação, onde é concentrado até cerca de 72% de sólidos, transformando-se no licor preto forte. (REIS, 2013; WOLFF, 2008).

O licor preto forte segue para a caldeira de recuperação, onde ocorre a combustão da matéria orgânica presente no licor preto forte, produzindo energia térmica necessária para a produção de vapor e, conseqüentemente, para a geração de eletricidade. Neste processo também ocorre a recuperação do sulfeto de sódio (Na₂S) através da transformação de Na₂SO₄ em Na₂S por reação de redução química. O material inorgânico fundido formado no fundo da fornalha, denominado de *smelt*, é direcionado da caldeira para o tanque de diluição onde é diluído com licor branco fraco, passando a ser denominado licor verde. O licor verde passa por uma etapa de purificação onde há eliminação dos *dregs*, que são impurezas insolúveis constituídas de material não queimado na caldeira, além de areia e compostos metálicos. Os *dregs* removidos do licor verde são enviados ao sistema de filtração onde são lavados para a remoção de licor e retificação de pH. O licor de lavagem gerado é enviado para a diluição do material fundido no tanque dissolvedor da caldeira de recuperação e os *dregs* podem ser enviados para aterro. (REIS, 2013; WOLFF, 2008).

O licor verde clarificado é enviado ao tanque apagador onde a cal é dosada a uma taxa calculada misturando-se ao licor verde (NaCO₃ + Na₂S) e formando o licor branco (NaOH + Na₂S) e a lama de carbonato de cálcio (CaCO₃). A cal não reagida sedimenta-se no fundo, dando origem aos *grits*. A mistura licor branco e lama de carbonato de cálcio segue para os caustificadores, depois para os clarificadores, para a separação da lama de carbonato de cálcio precipitada do licor. O licor clarificado é bombeado então para o(s) digestor(es), fechando assim o “ciclo sódio” (também denominado de caustificação); seguindo a lama para lavagem. (WOLFF, 2008).

A lama de carbonato de cálcio é enviada a um filtro rotativo onde o licor arrastado é extraído, retornando ao clarificador, e a lama é enviada ao lavador de lama, onde se adiciona água para a lavagem por diluição com o objetivo de retirar dela toda a soda (NaOH) possível antes da etapa de calcinação. O licor de lavagem da lama (licor branco fraco) é enviado para as

caldeiras de recuperação onde será utilizado para diluir o *smelt* formando-se assim o licor verde. A lama de carbonato de cálcio lavada é bombeada a um filtro de vácuo para lavagem final e desaguamento, sendo então conduzida ao forno de cal, onde a lama de carbonato de cálcio (CaCO_3) é convertida em cal (CaO) com liberação de dióxido de carbono (CO_2). O filtrado oriundo do filtro de lama retorna para ser usado na lavagem. Após a regeneração da cal nos fornos, a mesma é hidratada no extintor convertendo novamente em Ca(OH)_2 , que retorna aos caustificadores para processar mais licor verde, fechando-se o “ciclo cálcio” (apagamento). (REIS, 2013; WOLFF, 2008).

2.3.3 Resíduo do forno de cal (RFC)

O processo Kraft de digestão de madeira gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos, que diferem significativamente em composição e umidade. Esses resíduos são formados a partir de: (i) processo de recuperação dos reagentes químicos (licor de NaOH + Na_2S), constituídos por componentes inorgânicos (*dregs*, *grits* e lama de carbonato de cálcio); (ii) geração de energia pela queima de biomassa e coprodutos (cinzas volantes, cinza de fundo, areia de escape do leito fluidizado), e (iii) tratamento de águas residuais, resultando em dois tipos de lodos orgânicos: primário, resultante da operação de floculação/sedimentação, e secundário (biológico), quando parte do lodo primário é decomposto por micro-organismos. (MODOLO et al., 2011).

Entre os materiais descartados pela indústria de celulose e papel com processo Kraft estão os resíduos da caustificação denominados *dregs*, *grits*, lama de carbonato de cálcio e resíduo do forno de cal (RFC), gerados durante o ciclo de recuperação química dos produtos utilizados na digestão da madeira para obtenção das fibras de celulose (TEIXEIRA, 2003). A Figura 6 mostra o processo de recuperação química com destaque para o resíduo da caustificação que será utilizado no presente trabalho.

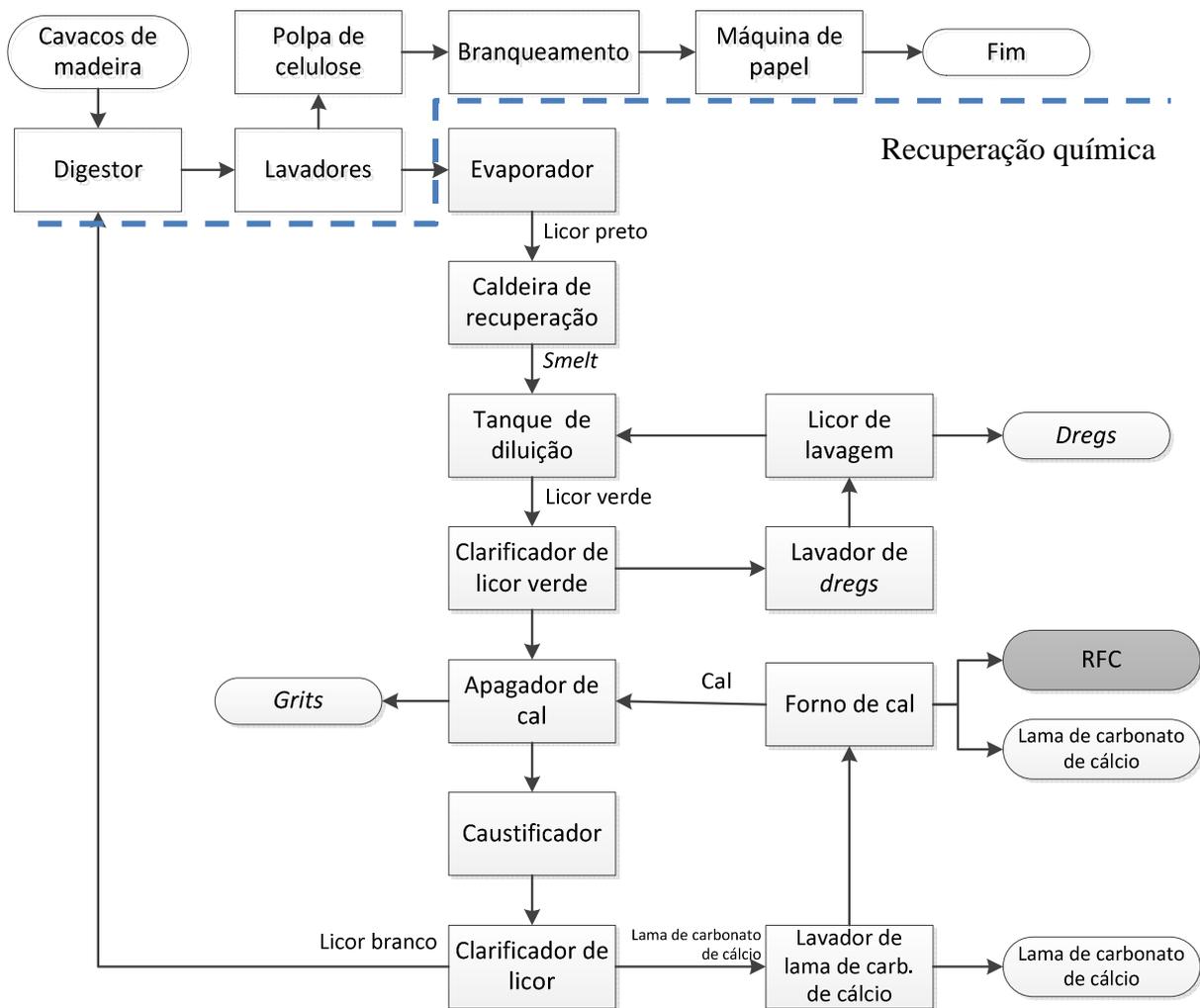


Figura 6 – Fluxograma do processo de recuperação química, com destaque para os resíduos da caustificação gerados no processo.

Fonte: adaptado de Teixeira (2003) e Modolo et al. (2014).

A cal (CaO) é oriunda do processo de recuperação química, e juntamente com a lama de carbonato de cálcio (CaCO₃), destaca-se como principal componente da etapa de calcinação. O processo de calcinação é realizado através de um forno de cal composto por uma estrutura tubular e rotativa (Figura 7) no qual, a partir do fornecimento de calor, ocorre a reação de calcinação da lama de carbonato de cálcio, convertendo-a em cal com liberação de dióxido de carbono, conforme apresentado na Reação 1.



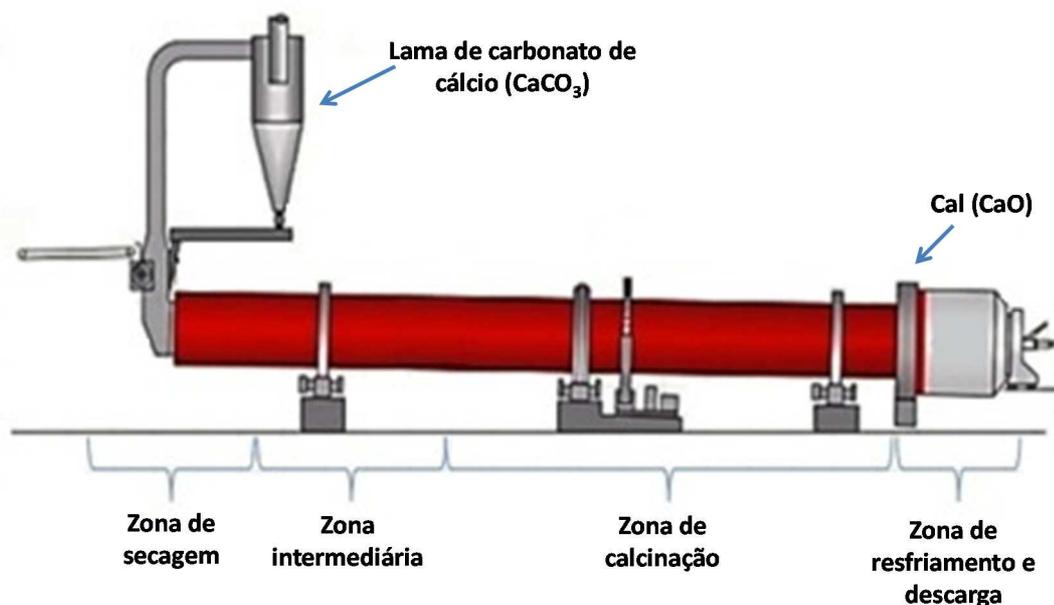


Figura 7 – Forno de cal da indústria de celulose e papel.

Fonte: adaptado de Reis (2013).

Embora a maior parte da lama de carbonato de cálcio seja utilizada como matéria-prima no processo de reposição da cal, ela acaba tornando-se resíduo quando esse processo de realimentação precisa ser interrompido. A interrupção pode se dar, entre outras, nas seguintes situações: (i) quando o forno de cal precisa de manutenção; (ii) quando há excesso de produção ou; (iii) quando apresenta grande quantidade de impurezas. Nesses casos a lama de carbonato de cálcio não é utilizada na recuperação química, requerendo destinação adequada. (BERGAMIN et al., 1994; WOLFF, 2008; MODOLO et al., 2014).

A manutenção do forno de cal interrompe temporariamente o processo de recuperação da cal. Durante a manutenção, a produção de celulose e papel não é paralisada e a recuperação química do hidróxido de sódio continua ocorrendo, mantendo a produção da lama de carbonato de cálcio. A lama de carbonato de cálcio produzida durante o período que o forno está fora de operação não retorna ao processo, exigindo que a indústria promova destinação adequada deste resíduo.

A limpeza do forno de cal também é uma condição que conduz a geração dos resíduos lama de carbonato de cálcio e RFC. Quando a sua operação é interrompida, todo o material presente no interior é retirado e descartado como resíduo sólido. Dependendo da posição (zona) no interior do forno e, conseqüentemente, do estágio de calcinação, o resíduo pode se apresentar como lama de carbonato de cálcio ou RFC.

Na indústria que disponibilizou o RFC para o presente trabalho, a interrupção do forno de cal gera entre 300 e 600 toneladas de RFC.

2.4 CIMENTO PORTLAND E CAL

O cimento Portland é produzido a partir de processos de calcinação seguido de sinterização de uma mistura de calcário (75% a 80%) e argila (20% a 25%) a uma temperatura de aproximadamente 1450°C (produção de clínquer, que é uma rocha artificial que atua como o principal componente da constituição de todos os tipos de cimento Portland). Após o processo de sinterização das matérias-primas o clínquer é misturado a uma pequena quantidade de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e moído até resultar em um pó muito fino, que receberá adições de outras matérias-primas e dará origem aos cimentos Portland comerciais. (TAYLOR, 1997; BATTAGIN, 2011).

2.4.1 Composição química do cimento Portland

O cimento é constituído principalmente por cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), além de MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O representando um pequeno percentual, que formam uma mistura heterogênea de 4 fases: silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE e BROOKS, 2013).

O silicato tricálcico impuro (C_3S), também chamado alita, quando composto por outros íons, representando entre 50% e 70% da composição é a principal fase de cimento Portland. Ele reage relativamente rápido com a água e sua hidratação domina o desenvolvimento das propriedades do cimento. As impurezas mais comuns na alita são Na, Mg, Al, Fe, Zn, Cr. (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O silicato dicálcico (C_2S), também chamado de belita na sua forma impura, está presente entre 15% e 30% na composição do cimento Portland. Menos reativa que a alita, a belita reage lentamente com a água, contribuindo para a resistência em idades avançadas. (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O aluminato tricálcico (C_3A) constitui de 5% a 10% do cimento Portland. Reage rapidamente com a água, tem o seu tempo de pega controlado pela gipsita misturado ao clínquer. (TAYLOR, 1997).

O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), representa entre 5% e 15% do cimento Portland. A intensidade da reação com a água é menor que a apresentada pelo C_3A . A sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos. (TAYLOR, 1997; NEVILLE e BROOKS, 2013).

No estudo da química do cimento utiliza-se uma anotação abreviada para os principais óxidos e produtos da hidratação. A Tabela 5 apresenta a lista daqueles que serão utilizados neste trabalho.

Tabela 5 – Anotação abreviada.

Nome	Abreviação
Portlandita - $Ca(OH)_2$	CH
Silicato de cálcio hidratado ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)	C-S-H
Silicato tricálcico ($3CaOSiO_2$)	C_3S
Silicato dicálcico ($2CaOSiO_2$)	C_2S
Aluminato tricálcico ($3CaOAl_2O_3$)	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico ($4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$)	C_4AF
Óxido de cálcio (CaO)	C
Água (H_2O)	H

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

2.4.2 Hidratação e tempo de pega do cimento

O cimento Portland adquire propriedades aglomerantes quando misturado com água. A mistura dá início a reações químicas, denominadas de hidratação do cimento, resultando em compostos hidratados, que com o passar do tempo apresentam características de pega e endurecimento. (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A hidratação do cimento Portland é um sistema complexo. Mesmo que cada fase apresente uma reação característica com a água, a proporção relativa, nas quais os compostos estão presentes, tem efeito na evolução da hidratação como um todo. A reação de hidratação é um processo dinâmico, com modificação da composição dos produtos da hidratação até que os mesmos atinjam a forma mais estável. (CINCOTTO, 2011).

De acordo com Bazzoni et al. (2014), os mecanismos pelos quais os íons em solução podem afetar a reatividade da alita ainda não são bem compreendidos. A presença de íons estranhos pode influenciar a dissolução do C_3S , a nucleação e o crescimento dos produtos da hidratação, impactando no principal pico de hidratação do cimento.

Conforme Bullard et al. (2011), a hidratação do cimento envolve um conjunto de processos químicos, cuja ocorrência é determinada tanto pela natureza do processo quanto pelo

estado do sistema naquele instante. Os processos, que podem operar em série, paralelo ou numa combinação mais complexa, enquadram-se nas seguintes categorias: (i) dissolução/dissociação: envolve o descolamento de unidades moleculares da superfície de um sólido quando em contato com a água; (ii) difusão: transporte de componentes da solução através dos poros da pasta ou ao longo da camada de adsorção da superfície dos sólidos; (iii) crescimento: ligação à superfície, incorporação de unidades moleculares à estrutura de um sólido cristalino ou amorfo; (iv) nucleação: inicia em superfícies sólidas, com a precipitação de sólidos, formando assim um sistema heterogêneo. Em solução homogênea, a nucleação se dá quando a energia livre no meio é suficiente para romper a imposição da barreira energética, formando uma nova interface sólido-líquido; (v) complexação: reação entre íons simples para formar íons complexos ou adsorção de complexos moleculares na superfície dos sólidos; (vi) adsorção: acúmulo de íons ou outras unidades moleculares numa superfície, como na superfície de uma partícula sólida num líquido.

A hidratação dos compostos ocorre em reações simultâneas, mas em velocidades diferentes. A reação do aluminato tricálcico (C_3A) com a água é imediata, proporcionando características de enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação) ao cimento. Os silicatos de cálcio (C_2S e C_3S), principais compostos cimentícios do cimento – cerca de 75% – são responsáveis pelas características de endurecimento e resistência (taxa de desenvolvimento da resistência), e tem como produto da hidratação o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH), que confere o caráter alcalino à pasta de cimento. (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE e BROOKS, 2013).

O processo de hidratação do cimento é acompanhado pela liberação de energia em forma de calor, caracterizando-se como uma reação exotérmica. A curva de liberação de calor durante a hidratação do cimento, representada pela Figura 8, pode ser dividida em 5 etapas. O período inicial denominado de (i) reações iniciais, é caracterizado pela rápida reação entre os grãos anidros do cimento e a água, levando a precipitação dos primeiros produtos hidratados. Ocorrem as reações iniciais de dissolução de aluminatos e sulfatos, com a liberação de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} em solução. A dissolução das fases anidras dá origem a precipitação e formação do gel C-S-H, que reveste os grãos anidros, restringindo o acesso a água. No (ii) período de indução, a camada do gel C-S-H opera como uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Nesta fase ocorre o aumento das concentrações de íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- na solução. A taxa de liberação de calor diminui, as reações são mais lentas até atingirem um ponto crítico, em que a taxa de nucleação e o crescimento começa a acelerar.

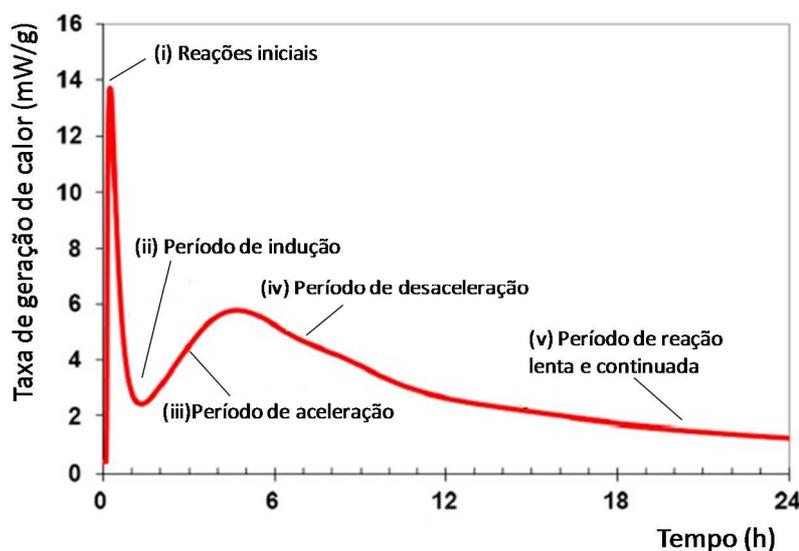


Figura 8 – Exemplo de curva de calor de hidratação.

Fonte: adaptado de Hu et al. (2014).

Com o (iii) período de aceleração, que inicia ao final do período de indução, a velocidade da reação aumenta rapidamente, coincidente, em geral, com o início de pega, devido ao início da nucleação e do crescimento das fases hidratadas. É neste ciclo que ocorre a formação da etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). A temperatura segue em elevação até atingir o ápice do pico, que corresponde ao final do tempo de pega (solidificação completa e início do endurecimento). Finalizado o período com a máxima liberação de calor, inicia-se o (iv) período de desaceleração, caracterizado pela diminuição gradual da taxa de liberação de calor e tem suas reações controladas pelo mecanismo de difusão. A última fase é denominada (v) período de reação lenta e contínua, no qual há o desenvolvimento do endurecimento e resistência e tem a taxa de hidratação influenciada pela reação das pequenas partículas. Nessa fase a hidratação também é afetada pela disponibilidade de espaço, pois com o crescimento dos produtos de hidratação os espaços são preenchidos gradativamente, e pela disponibilidade de água, cuja difusão deve ocorrer através dos densos produtos da hidratação até atingir os grãos anidros. (MEHTA e MONTEIRO, 2008; QUARCIONI, 2008; BULLARD et al., 2011; RIDI et al., 2011; HU et al., 2014).

O tempo de pega refere-se à solidificação da pasta plástica do cimento, tendo seu início marcado pelo ponto em que a pasta se torna não trabalhável, com perda contínua da consistência, e o fim de pega pelo início do endurecimento contínuo com aumento da resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A NBR NM 65 (ABNT, 2003b) define o tempo de início de pega como o intervalo de tempo transcorrido entre a adição de água ao cimento até o momento que a agulha de Vicat penetra na pasta até uma distância de aproximadamente 4 mm

da base. O fim de pega ocorre quando a agulha de Vicat para determinação do tempo de fim de pega penetra 0,5 mm na pasta.

2.4.3 Cal

Por possuir propriedades de abrangências múltiplas, a cal é o ligante mais antigo utilizado pela humanidade. É um material inorgânico oriundo de rochas carbonáticas, composto basicamente por Ca e Mg. Sua apresentação se dá em forma de um pó fino sendo solúvel em água. A cal é um aglomerante aéreo, ou seja, é um produto que reage em contato com o ar, e apresenta baixa resistência à exposição contínua à água, enquanto os cimentos são classificados como ligantes hidráulicos, sendo mais adequados que a cal para aplicações em obras hidráulicas. (CINCOTTO et al., 2010).

A cal é produzida a partir da calcinação de rochas carbonatadas compostas por calcita (carbonato de cálcio) e/ou dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), a temperaturas entre 800°C e 1200°C. Estas temperaturas são suficientemente elevadas para liberar o dióxido de carbono (CO₂) e obter o óxido de cálcio como produto resultante. (SCHORCHT et al., 2013). Esta reação química de decomposição térmica do carbonato de cálcio ocorre conforme a Reação 1 descrita no item 2.3.3.

Quanto a reatividade, a cal virgem pode ser classificada como mole (alta reatividade), média (média reatividade), dura (baixa reatividade) ou morta/hidratada (não reativa), e está relacionada ao teor de óxido de cálcio disponível e a facilidade com que ocorre a hidratação da mesma (apagamento). O método utilizado para avaliar a reatividade da cal é o Teste de *Wuhrer*, que permite avaliar o poder de neutralização do hidróxido de cálcio, formado a partir da adição de água à cal virgem. A reatividade da cal depende de parâmetros como: temperatura e tempo de calcinação, estrutura cristalina do calcário, impurezas do calcário e o tipo de forno e combustível utilizados para a calcinação. A diminuição da reatividade da cal está associada a redução da superfície e da porosidade da mesma. (SCHORCHT et al., 2013; BARBOSA, 2014)

A cal é classificada de acordo com a sua composição química e está associada às características das rochas que lhes deu origem. Desta forma, a cal pode ser classificada em três tipos: (i) calcítica, que apresenta MgO em quantidade inferior a 5% e alto teor de Ca; (ii) a magnesiânica, que possui teor de MgO entre 5% e 12%; (iii) a cal dolomítica, que contém teor de MgO acima de 12%. (TOMÁS, 2007). A Tabela 6 apresenta o resumo dos tipos e classificação das cales.

Tabela 6 – Resumo dos tipos e classificação das cales.

Espécie Química	Cal Virgem			Cal Hidratada		
	Dolomítica	Magnesiânica	Cálcica	Dolomítica	Magnesiânica	Cálcica
Óxido de cálcio CaO	++++	+++++	+++++	++++	+++++	+++++
Óxido de magnésio MgO	+++	++	+	+++	++	+
Água combinada H ₂ O	-	-	-	+++++	+++++	++++
Carbonato de cálcio CaCO ₃	+	+	+	+	+	+
Carbonato de cálcio e magnésio (Ca, Mg)(CO ₃)	+	+	-	+	+	-

Nota: + presente; - ausente.

Fonte: Cincotto et al. (2010).

Estudos mostram que a presença de cal combinada em cimentos exerce função de diminuição do tempo de hidratação. Devido à presença da cal, há alteração da velocidade de hidratação, mas com formação dos produtos de reação característicos da hidratação do cimento. A fração insolúvel do hidróxido de cálcio da cal, presente no meio saturado, atua como nucleador para precipitação de fases hidratadas. O efeito combinado desses fenômenos promove aceleração da hidratação do cimento portland, principalmente no período de indução, quando prevalecem as reações de formação de etringita e de aluminatos de cálcio hidratados. (QUARCIONI, 2008).

2.5 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS AO CIMENTO

Os materiais de construção têm sido utilizados para a reciclagem de resíduos devido à enorme quantidade de recursos primários e não-renováveis consumidos, assim como a flexibilidade e variedade de produtos disponíveis - cimento, concreto, agregados, cerâmica, etc. (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015).

A escassez de matérias-primas naturais, problemas de disposição indiscriminada de resíduos e o aquecimento global devido às emissões de gases de efeito estufa, podem ser considerados resultados da rápida industrialização. Cada setor tenta o seu melhor para combater e minimizar esses problemas globais. Em estruturas de concreto, a principal iniciativa consiste em reduzir o teor de cimento Portland no mesmo devido às elevadas emissões no seu processo de produção. A inclusão de aditivos minerais como: cinzas volantes, sílica ativa, escória granulada de alto forno, cinza de casca de arroz, metacaulim, entre outros, na substituição parcial do cimento, auxilia nesse esforço. (MALA et al., 2013)

De acordo com Knop e Peled (2016), o desenvolvimento de cimentos Portland nos quais a quantidade de clínquer é reduzida e parcialmente substituída por outras incorporações se deve principalmente a três motivos: (i) benefícios ambientais devido a menor emissão de CO₂ para atmosfera; (ii) benefícios econômicos com a produção de cimento com menos

clínquer, tornando-o menos oneroso; e (iii) benefícios científicos/tecnológicos com o melhoramento do desempenho do cimento e do concreto.

O concreto destaca-se como o segundo material mais consumido no mundo, perdendo apenas para água. Estima-se que o consumo de concreto no mundo seja próximo de 11 bilhões de toneladas ao ano (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Segundo a Câmara Brasileira da Indústria da Construção, o consumo de cimento no Brasil em 2005 foi de 37,5 milhões de toneladas. Já no ano de 2015, o consumo de cimento no Brasil foi de aproximadamente 65,3 milhões de toneladas, aumento de 74% e consumo médio de 0,32 t/ano por habitante. (CBIC, 2016).

Na produção de cimento os resíduos também podem ser utilizados como matéria-prima secundária e como aditivo na etapa de moagem, além de servirem como fonte de energia para o processo de produção do clínquer, conforme mostrado na Figura 9. Além disso, aditivos convencionais, tais como materiais pozolânicos naturais, e agregados convencionais, como brita e areia, podem ser substituídos por materiais secundários durante a produção de concreto. (ACHTERNBOSCH et al., 2005).

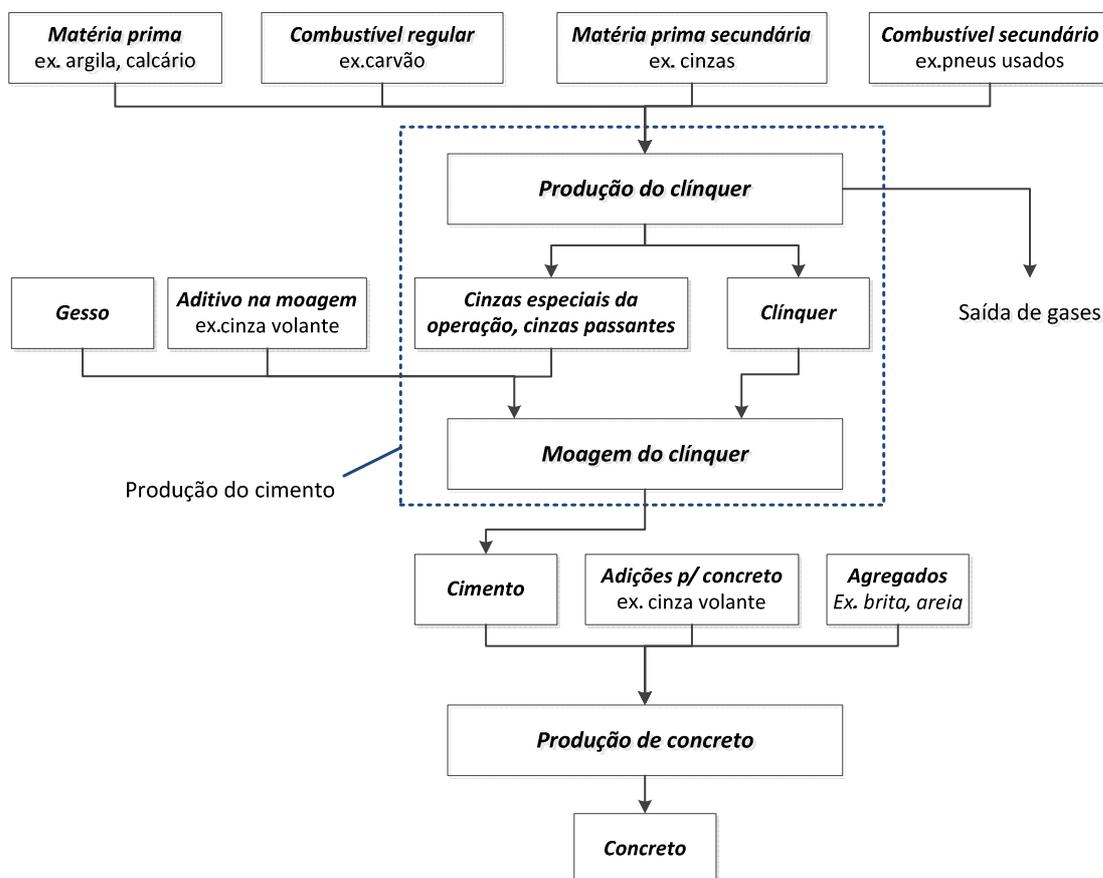


Figura 9 – Fluxo simplificado da produção de cimento e concreto.

Fonte: adaptado de Achternbosch et al. (2005).

Estudos têm sido realizados utilizando resíduos como material de substituição de cimento em argamassas ou concreto, como agregados ou filler. Na medida em que materiais alternativos de diferentes fontes forem reciclados em produtos de construção civil, por exemplo, cinzas de fundo ou cinzas volantes, em concreto ou em tijolos, também o nível de contaminantes nesses produtos vai aumentar. Mesmo que o nível de impacto ambiental por meio da lixiviação de contaminantes a partir de grandes estruturas, monolíticos, blocos, seja insignificante, no fim da vida, o concreto ou o bloco podem acabar como um agregado de tamanho pequeno com uma diferença significativa no impacto ambiental através, por exemplo, da lixiviação. Além disso, o agregado resultante pode ainda ser reciclado em semelhantes ou diferentes produtos e aplicações. Uma melhor compreensão do uso múltiplo de materiais alternativos em aplicações de construção é necessária para a definição de critérios para garantir o uso benéfico sustentável de materiais alternativos na construção. (VANDECASTEELE e SLOOT, 2011).

2.5.1 Lama de carbonato de cálcio no cimento

Os resíduos da caustificação decorrentes da recuperação química da indústria de celulose e papel (*dregs*, *grits* e lama de carbonato de cálcio) têm sido objeto de estudos, nos quais, são avaliados o potencial de reciclagem e reutilização. As abordagens atuais incluem, entre outras, o uso na construção civil (produção de blocos, adição à argamassa, substituição ao cimento e agregados) e vias e pavimentos rodoviários (base e sub-base de pavimentos). (SIQUEIRA e HOLANDA, 2013).

Modolo et al. (2014) avaliaram a utilização da lama de carbonato de cálcio (CaCO_3) como filler na produção de argamassa. A lama de carbonato de cálcio foi utilizada na forma como foi coletada na indústria de celulose e papel, sem passar por desidratação, e a sua umidade considerada no cálculo para adição de água na argamassa. Foram testadas argamassas com adições de 10, 20 e 30% de lama de carbonato de cálcio em relação à quantidade de cimento. Os resultados indicaram que a lama de carbonato de cálcio é um material interessante para ser utilizado como filler na argamassa. A resistência à compressão avaliada nas idades de 7, 28 e 90 dias não foi significativamente influenciada pela adição da lama de carbonato de cálcio. No entanto, para utilização na produção de argamassa seca industrial, a umidade presente no resíduo deve ser eliminada.

A utilização de carbonato de cálcio, na forma de filler calcário, proporciona alterações na porosidade da matriz cimentícia. O efeito filler do calcário refina e melhora a porosidade da mistura e em geral reduz a demanda por água para manter a trabalhabilidade.

Além disso, suas partículas atuam como sítios de nucleação heterogênea e, conseqüentemente, aumentam a hidratação precoce e a formação de C-S-H. (ELGALHUD et al., 2016).

2.5.2 Tempo de pega de cimentos contendo PAE e Zn

Estudos que avaliaram a incorporação de PAE no cimento indicaram aumento significativo nos tempos de início e fim de pega, restringindo sua utilização. Segundo os autores, o retardo no tempo de pega é ocasionado principalmente pelo Zn presente no PAE, que reage com o Ca do cimento, formando hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), provocando atraso nas reações de hidratação. (BREHM, 2004; CUBUKCUOGLU e OUKI, 2012; MASLEHUDDIN et al., 2011; WEEKS et al., 2008).

Na pesquisa que avaliou a possibilidade de utilizar PAE como subproduto para produção de concreto, Al-Zaid et al. (1997) avaliaram o tempo de pega de concretos com substituição de 0%, 2% e 3% de PAE (10,7% de Zn em massa). Para substituição de 2% por PAE, os tempos de início e fim de pega do concreto foram de 13h2min e 14h30min respectivamente. Utilizando 3% de PAE, os tempos de início e fim de pega foram 32h13min e 33h53min, respectivamente. Considerando estes resultados e outros ensaios preliminares, sugeriram que o tempo de pega não seria afetado por teores de substituição inferiores a 1%. A avaliação da resistência à compressão indicou o aumento da resistência nos concretos com 3% de substituição em relação aos exemplares sem PAE. Nas suas considerações, os pesquisadores propuseram que o Zn presente no PAE poderia estar provocando o retardo no tempo de pega.

Cubukcuoglu e Ouki (2012) avaliaram o potencial de solidificação e estabilização de metais pesados presentes no PAE em matriz contendo cimento e um subproduto do processo de calcinação de magnesita denominado MgO de baixo grau (LGMgO). Em amostras com relação cimento/LGMgO de 1:2 e 1:4 e adições de 0%, 40% e 70% de PAE, foram avaliados o tempo de pega, resistência à compressão e o atendimento ao critério de lixiviação da agência ambiental do Reino Unido para disposição em aterros. A análise química por ICP-AES indicou PAE com aproximadamente 6% de Zn. Os resultados dos ensaios de tempo de pega indicaram que para relação cimento/LGMgO=1:2 e adição de 40% de PAE, ocorreu aumento de 6% no tempo de início de pega e de 70% no tempo de fim de pega em relação à amostra referência. Já para a relação cimento/LGMgO=1:4, a adição de 40% de PAE reduziu o tempo em 34% no início de pega e 16% no final de pega. As amostras com adição de 70% de PAE apresentaram elevados tempos de início e fim de pega para ambas relações cimento/LGMgO, indicando acentuado retardo no tempo de pega. Com base na literatura, os autores confirmaram o efeito do PAE no retardo do processo de hidratação do cimento devido à presença de Pb e Zn no PAE.

Quanto à redução do tempo de pega verificado na relação cimento/LGMgO=1:4 com 40% de PAE, pode ter se configurado um falso início de pega como efeito do espessamento provocado pela formação de excesso de ZnO sobre as partículas de cimento (CUBUKCUOGLU e OUKI, 2012).

No estudo do efeito do PAE nas propriedades de concretos produzidos com cimento Portland e formulações contendo sílica ativa e cinza volante, Maslehuddin et al. (2011) verificaram que, com 2% de adição de PAE, os tempos de início e fim de pega aumentaram para 16h48min a 17h50min (inicial) e 22h57min a 25h57min (final) em relação aos concretos de referência que registraram 3h50min (inicial) e 5h22min (final). No entanto, o aumento nos tempos de pega não influenciou no desenvolvimento da resistência. A adição desta quantidade de PAE elevou a trabalhabilidade e a consistência, mas também aumentou o efeito de retração do concreto.

O tempo de pega também foi avaliado por Nochaiya et al. (2015) em pasta de cimento contendo nanopartículas de ZnO. Em amostras contendo 1%, 2% e 5% em massa, verificou-se que os tempos de pega inicial e final aumentaram com o aumento de teor de ZnO na mistura. Para a pasta de referência sem adição de ZnO, o início de pega ocorreu com 2h15min e o fim de pega com 3h5min. Com 1% de adição de ZnO, o tempo de início de pega foi de 7h20min e o final de 14h15min. Com 2% de adição, os tempos foram 8h15min para início e 15h20min para fim de pega, enquanto que com 5% de adição os tempos ficaram em 13h15min e 23h40min para início e fim de pega, respectivamente. O efeito do ZnO no retardo do tempo de pega do cimento corrobora com os resultados apresentados em trabalhos anteriores (MASLEHUDDIN et al., 2011; CUBUKCUOGLU e OUKI, 2012), que também verificaram o retardo das reações de hidratação do cimento contendo ZnO.

Para Almutlaq (2011), apesar de muitos trabalhos terem sido realizados para entender e explicar porque o Zn dificulta o processo de hidratação do cimento, ainda há discordância sobre se o processo de hidratação do cimento é inibido devido à formação do hidróxido de zinco, que atua como uma camada amorfa em torno de grãos de cimento, ou por causa do consumo de cálcio e íons hidróxido, devido à formação de hidroxizincato de cálcio insolúvel.

No entanto, no trabalho realizado por Brehm (2004), que avaliou os fenômenos relacionados ao atraso do início das reações de hidratação da pasta de cimento contendo 10% de ZnO, as técnicas de DRX associadas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) detectaram uma fase composta por Ca e Zn nas amostras em que as reações de hidratação

tenham iniciado ou se efetivado. A combinação de Ca e Zn se apresentava na forma de hidrozincato de cálcio, indicando que as reações de hidratação das pastas de cimento eram efetivadas após a formação do hidrozincato de cálcio.

De acordo com Weeks et al. (2008), a formação de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ consome íons Ca^+ e íons hidroxila (OH^-), removendo-os da solução e assim retardando o processo de hidratação normal do cimento, no qual Ca^+ e OH^- saturam o meio aquoso e formam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ juntamente com a formação do C-S-H. A formação do $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está expressa na Equação 1.



Em seu estudo para investigar a causa no atraso de pega em cimentos contendo zinco, Weeks et al. (2008) não evidenciaram a formação de revestimentos sobre os grãos de cimento na análise de microestrutura e a DRX não indicou a formação de novos compostos, mas confirmou que o hidróxido de cálcio não foi precipitado após o término do período de retardo de pega. Além disso, Weeks et al. (2008) sugeriram que o atraso do tempo de pega pode ser devido à formação de hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em vez da formação da camada de superfície gelatinosa nos grãos de cimento. O consumo inicial de hidróxido de cálcio e de íons da solução por Zn para formar hidrozincato de cálcio atrasa a precipitação de hidróxido de cálcio e do desenvolvimento de gel de C-S-H.

Fares et al. (2016) investigaram o efeito da incorporação de PAE nas propriedades da pasta de cimento e da argamassa em estado fresco e endurecido, com teores de substituição do cimento por PAE de 0,2%, 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,5%, 2%, 2,5% e 3%, diferentes relações água/aglomerante ($a/a=0,4$ e $0,5$), com dosagem de 0,05% de superplastificante para relação $a/a=0,4$ para ajuste da trabalhabilidade, e relação areia/cimento de 1:1,5 e 1:2. O desempenho das argamassas contendo PAE foi comparado com argamassas produzidas com diferentes quantidades de cinza volante e sílica ativa. A caracterização química em base óxido do PAE indicou $\text{ZnO}=10,01\%$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3=41,30\%$.

Na primeira parte do trabalho de Fares et al. (2016), que avaliou o efeito do PAE nas pastas de cimento, foi utilizada relação $a/c=0,52$ para compensar a evaporação durante os testes. Na determinação do tempo de pega da pasta de cimento, para a qual foi utilizado equipamento de Vicat automático, os pesquisadores verificaram a existência de uma relação direta entre o nível de substituição de cimento por PAE e o retardo no tempo de pega. A Tabela 7 demonstra a elevação do tempo de fim de pega na medida em que aumenta a quantidade de

PAE substituída por cimento na pasta de cimento. A análise de MEV nas pastas contendo PAE na idade de 28 dias, permitiu que os autores verificassem a redução gradual dos cristais de etringita, sendo que eles desapareceram nas misturas contendo 2,5% e 3% de PAE. Essa redução/desaparecimento indica que ao menos um dos componentes do PAE participa da reação com C_3A para inibir a formação de cristais de etringita. A análise de EDS na pasta contendo 3% de PAE indicou a presença de Zn nos produtos de hidratação. Através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível verificar uma formação clara de uma banda de forte absorção em 3650 cm^{-1} , devido à formação de $Ca(OH)_2$ e $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$. A presença do hidrozincato de cálcio nos ensaios realizados por Fares et al. (2016), confirma os resultados encontrados por Brehm (2004), Vargas, Masuero e Vilela (2006), Weeks et al. (2008), que relatam o efeito do Zn nas reações de hidratação do cimento, afetando em especial o tempo de pega.

Tabela 7 – Resultados do ensaio de tempo de pega de pastas de cimento contendo PAE.

Grupo	Substituição do PAE (%)	Fim de pega aproximado (h)
I	0 a 0,8	8,33
II	1,2 e 1,5	16,67
III	2 e 2,5	25
IV	3	33,33

Fonte: Fares et al. (2016).

Na segunda parte do trabalho de Fares et al. (2016), que comparou o desempenho das argamassas contendo 3% de PAE com argamassas produzidas com incorporação de 5%, 10%, 15% e 20% de cinza volante e sílica ativa, foram analisados tempo de pega, resistência à compressão, penetração de íons cloretos, porosometria por intrusão de mercúrio e MEV. O tempo de pega das argamassas, definido pelo equipamento de Vicat automático, comparou os resultados das diferentes misturas com relações água/aglomerante $a/a=0,4$ e $a/a=0,5$ com resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados do ensaio de tempo de pega de argamassas contendo PAE, cinza volante e sílica ativa.

Argamassa	Fim de pega (h) para $a/a=0,4$	Fim de pega (h) para $a/a=0,5$
Referência	5,7	6,4
PAE (3%)	29,4	26,4
Cinza volante (5, 10, 15 e 20%)	aproxim. 5,8	aproxim. 6,2
Sílica ativa (5, 10, 15 e 20%)	aproxim. 4,4	aproxim. 5,5

Fonte: Fares et al. (2016).

O tempo de fim de pega das argamassas de referência, cinza volante (5%, 10%, 15% e 20%) e sílica ativa (5%, 10%, 15% e 20%) foi superior na relação $a/a=0,5$, o que foi atribuído ao efeito de diluição devido à quantidade adicional de água e areia comparado a $a/a=0,4$. Na argamassa contendo PAE (3%) o fim de pega para $a/a=0,5$ foi menor que $a/a=0,4$, também devido ao efeito de diluição pela maior quantidade de água na mistura, o que reduz a concentração de íons de Zn e outros metais na argamassa fresca, minimizando o efeito do PAE na hidratação do cimento. A argamassa contendo PAE (3%) apresentou melhor desempenho na resistência à compressão aos 90 dias e na penetração de íons cloretos nas misturas com relação $a/a=0,5$. O desempenho na resistência a compressão da argamassa com PAE (3%) foi equivalente a verificada para as argamassas contendo cinza volante (15%) e sílica ativa (10%) nas relações $a/a=0,5$.

No trabalho que avaliou o efeito dos íons de Zn e Mg na cinética de hidratação do C_3S , Bazzoni et al. (2014) verificaram através dos resultados de calorimetria isotérmica que o Zn, na quantidade de 0,98% e 1,16% em massa, atua na curva de calor de hidratação, elevando a altura do pico no período de aceleração (maior temperatura), enquanto o Mg proporciona um pico mais largo. A análise da microestrutura através do MEV e Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) sinalizou que a presença de Zn não impacta no número e forma dos núcleos de hidratação, mas atua no crescimento externo do C-S-H. O mapeamento de raios X característicos indicou que o Zn está homogeneamente integrado no C-S-H e influencia na sua taxa de crescimento.

2.5.3 Solidificação e estabilização (S/E)

Conforme definição da EPA (1999), S/E são nomes genéricos aplicados a uma gama de tecnologias distintas que utilizam processos físicos e/ou químicos para reduzir impactos adversos ao meio ambiente pela disposição de resíduos radioativos, perigosos ou mistos.

Processos de S/E de resíduos são tratamentos destinados a melhorar o manuseio e as características físicas de líquidos ou semissólidos e diminuir o risco para o ambiente. A técnica de processamento normalmente envolve a mistura de resíduos com ligantes de solidificação. Esses processos se baseiam nas reações de hidratação dos cimentos ou nas reações pozolânicas entre o cimento Portland ou cal e os materiais pozolânicos. (ASAVAPISIT; NAKSRICHUM; HARNWAJANAWONG, 2005).

Conforme Batchelor (2006), uma estabilização química ocorre quando um contaminante é convertido a partir da fase dissolvida (móvel) em uma fase sólida (imóvel) por reações, tais como a precipitação, absorção, ou substituição, diminuindo-se assim a toxicidade, imobilizando ou tornando insolúvel um resíduo perigoso, de forma a inibir a sua lixiviação para o ambiente.

A solidificação refere-se a técnicas que encapsulam o resíduo, formando um material sólido, sem necessariamente envolver uma interação química entre o contaminante e os aditivos solidificantes. O produto solidificante pode ser um bloco monolítico, um material semelhante a argila, partículas de um granulado, ou outras formas consideradas sólidas. Na solidificação pode ocorrer a microencapsulação, para resíduos com partículas inferiores a 2 mm, ou macroencapsulação, para grandes blocos ou recipientes contendo resíduos. (EPA, 1999).

O material utilizado para a S/E não só solidifica os resíduos perigosos por meios químicos, mas também insolubiliza, imobiliza, encapsula ou de outra forma interage com componentes dos resíduos. O resultado dessas interações são produtos sólidos não perigosos ou menos perigosos do que o resíduo original. (MALVIYA e CHAUDHARY, 2006).

De acordo com Stegemann e Bunfeld (2002), a utilização de cimento Portland para S/E é frequentemente sugerido com um dos melhores tratamentos para resíduos que não podem ser reduzidos ou reciclados. O ambiente alcalino e os produtos da hidratação do cimento permitem a imobilização química dos contaminantes, enquanto a matriz cimentícia solidificada promove o encapsulamento físico dos mesmos.

Com o objetivo de estabilizar o Pb e o Zn presentes em quantidades superiores aos limites estabelecidos pelas normas ambientais norte americana e europeia para disposição de PAE em aterros, Salihoglu e Pinarli (2008) avaliaram o uso de cimento Portland e cal (CaO) no processo de estabilização e solidificação. Os resultados indicaram que a composição de 30% PAE + 35% Cal + 35% (em massa) de cimento Portland produzem lixiviados com teores de Pb e Zn inferiores aos estabelecidos pelas normas ambientais. Esse resultado foi influenciado pelo pH entre 8,2 e 9,4 alcançado com a mistura, pois tanto Pb quanto Zn se mostraram insolúveis nestes níveis de pH.

No trabalho em que avaliou o potencial de S/E das matrizes cimentícias para imobilização de Zn, Mellado et al. (2013) realizaram a caracterização mineralógica e estrutural de pastas de cimento contendo diferentes quantidades de Zn. Através dos resultados de

termogravimetria (TG) e DRX, verificaram a ausência de portlandita (CaOH_2) nas idades iniciais (menos de 3 dias) das pastas de cimento contendo Zn, o que explicaria o atraso no tempo de pega devido ao consumo de íons OH^- pelo Zn na fase inicial de hidratação do cimento. A relação entre o aumento da quantidade de Zn e a redução de portlandita também foi verificada no teste de capacidade de neutralização de ácido, no qual pastas com maiores teores de Zn apresentaram menor capacidade de neutralização. Entre as fases formadas pela adição de Zn, os autores identificaram hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como componente principal, o hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) em pastas com mais de 1% de Zn, além de ZnCO_3 e $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ nas pastas com mais de 2,5% de Zn.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho para que os objetivos propostos fossem alcançados.

3.1 MATERIAIS

Os materiais empregados nesta pesquisa estão descritos a seguir.

3.1.1 Resíduos sólido industriais (PAE e RFC)

O resíduo PAE empregado nos experimentos é gerado em indústria metalúrgica produtora de aço e laminados do tipo semi-integrada. O mesmo é capturado nas emissões atmosféricas por filtro de mangas localizado na saída do FEA durante o processo de produção de aço. Disponibilizado por indústria localizada na região sul do Brasil, a amostra de PAE está apresentada na Figura 10. O RFC é gerado na etapa de caustificação do processo de recuperação química da indústria de celulose e papel. A geração desse resíduo não é contínua e está associada a manutenção do forno de cal. Disponibilizada por indústria localizada na região sul do Brasil, a amostra do RFC está apresentada na Figura 11. A amostragem dos resíduos foi realizada de acordo com a NBR 10007 (ABNT, 2004b), e os mesmos foram incorporados as pastas de cimento nas condições que foram gerados nas respectivas indústrias.



Figura 10 – Amostra de PAE.

Fonte: registrado pelo autor.

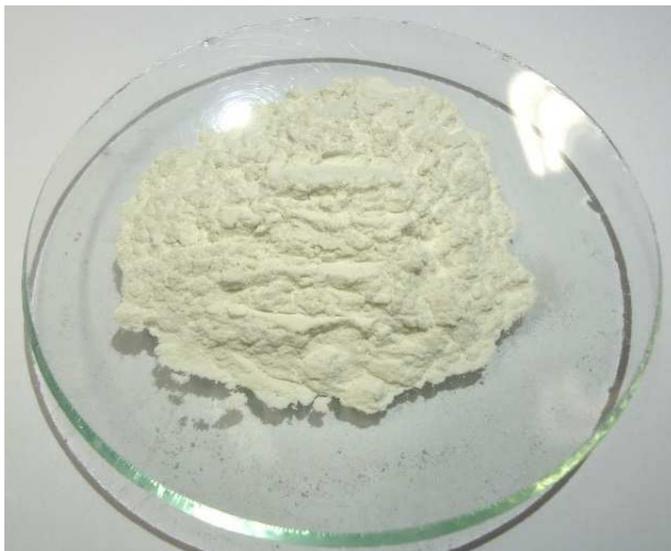


Figura 11 – Amostra de RFC.

Fonte: registrado pelo autor.

3.1.2 Cimento

Foi utilizado o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI) por conter no máximo 5% de adição de material carbonático conforme NBR 5733 (ABNT, 1991). Nesta condição é possível uma avaliação mais clara dos fenômenos ocorridos durante a hidratação das pastas com as incorporações propostas neste trabalho, pois este tipo de cimento apresenta menor quantidade de adições. Foi utilizado cimento CP V - ARI, cujas características físicas e químicas estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Características físicas e químicas do cimento CPV-ARI.

Ensaio físico	Valores médios 2014	Especificação ABNT	
		Valor referência	Norma
Blaine (cm ² /g)	4.078	≥ 3000	NBR NM 76
Tempo de início de pega (min)	157	≥ 60	NBR NM 65
Tempo de fim de pega (min)	194	≤ 600	NBR NM 65
Finura na peneira # 200 (%)	0,46	≤ 8	NBR 11579
Finura na peneira # 325 (%)	3,07	-	NBR 9202
Consistência normal (%)	28,4	-	NBR NM 43
Resistência à compressão 1 dia (MPa)	22,4	≥ 14	NBR 7215
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	37,7	≥ 24	NBR 7215
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	43	≥ 34	NBR 7215
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	51,2	-	NBR 7215
Ensaio químico	Valores médios 2014	Valor referência	Norma
Óxido de alumínio - Al ₂ O ₃ (%)	4,35	-	NBR 9203
Óxido de silício - SiO ₂ (%)	18,91	-	NBR 9203
Óxido de ferro - Fe ₂ O ₃ (%)	2,69	-	NBR 9203
Óxido de cálcio - CaO (%)	60,59	-	NBR 9203
Óxido de magnésio - MgO (%)	4,74	≤ 6,5	NBR 9203
Trióxido de enxofre - SO ₃ (%)	2,86	≤ 3,5	NBR 5745
Óxido de cálcio livre - CaO Livre (%)	0,94	-	NBR 7227
Perda ao fogo (%)	2,89	≤ 4,5	NBR 5743
Resíduo insolúvel (%)	0,72	≤ 1	NBR 5744
Equivalente alcalino (%)	0,62	-	-

Fonte: Fabricante 2015.

3.1.3 Água

A água foi proveniente da rede pública de abastecimento que atende ao município de São Leopoldo/RS.

3.2 MÉTODOS

A metodologia do presente trabalho foi dividida em 3 etapas:

- Etapa 1: caracterização física, química e microestrutural das amostras de PAE e RFC.
- Etapa 2: formulação e produção de pastas de cimento com diferentes teores de substituição de resíduos (PAE + RFC e PAE) e sem substituição (REF);
- Etapa 3: avaliação das propriedades das pastas de cimento produzidas com e sem incorporação de resíduos e dos fenômenos relacionados ao tempo de pega e à evolução da temperatura semi-adiabática.

A Tabela 10 apresenta os ensaios que foram desenvolvidos e as siglas utilizadas para sua identificação. A Figura 12 apresenta o diagrama resumido com as etapas propostas que serão detalhadas nos itens subsequentes, e sua relação com os objetivos do trabalho.

Tabela 10 – Ensaio e suas siglas.

Ensaio	Sigla
Distribuição granulométrica	DG
Teor de Umidade	TU
Perda ao fogo	PF
Massa específica	ME
Área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller	BET
Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado	ICP-OES
Difração de raios-X	DRX
Método de Rietveld	MR
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Tempos de pega	TP
Evolução da temperatura semi-adiabática	ETSA

Fonte: elaborado pelo autor.

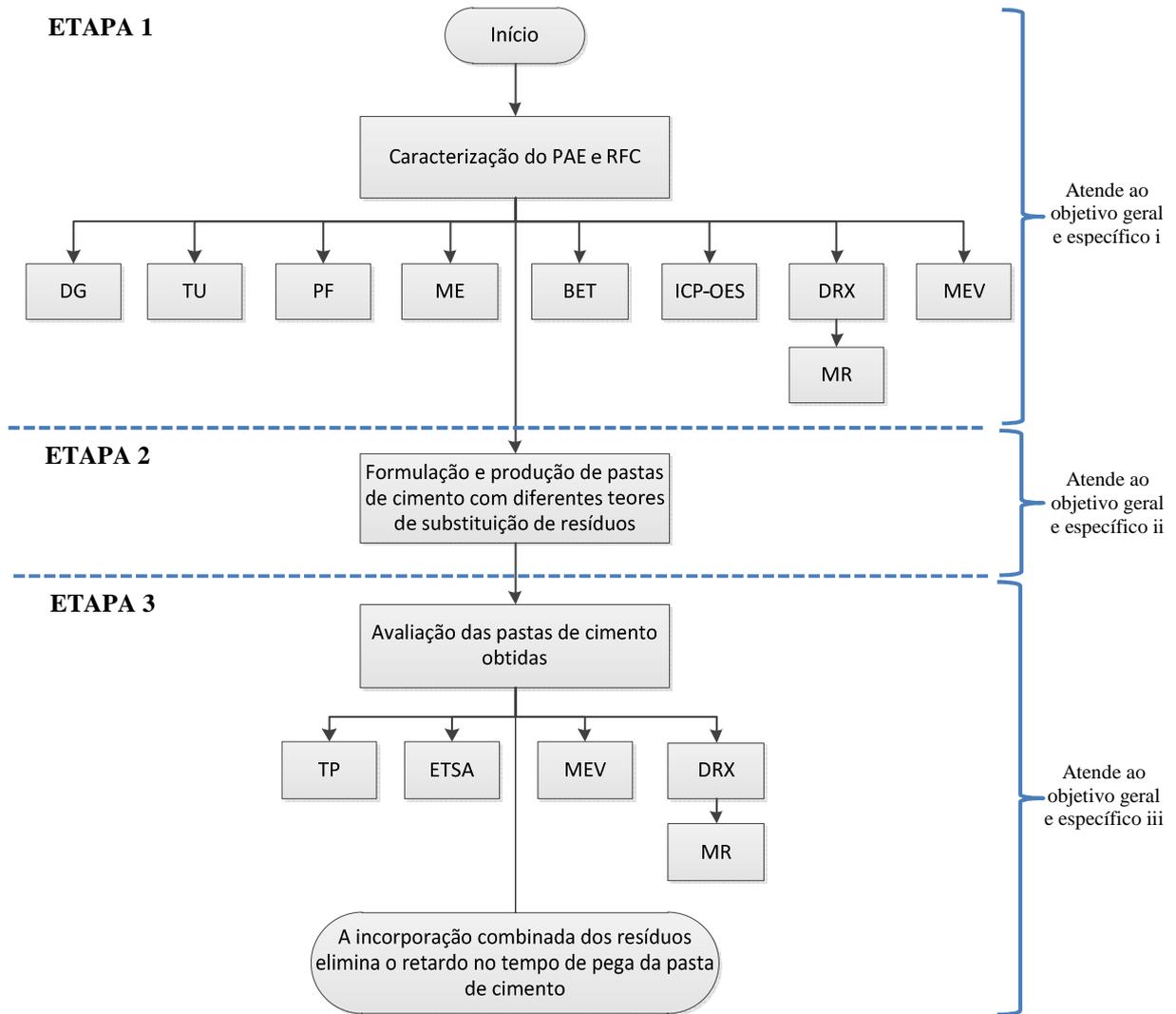


Figura 12 – Diagrama com as etapas da metodologia.

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.1 Etapa 1 – Caracterização do PAE e do RFC

3.2.1.1 Distribuição granulométrica

Por meio da análise de distribuição granulométrica (DG) foi possível identificar o tamanho médio das partículas de uma determinada amostra. A DG dos materiais foi realizada pelo método de difração a laser por via úmida, no analisador de partículas modelo S3500 da marca Microtrac instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) - UNISINOS. As amostras de RFC e cimento foram diluídas em álcool isopropílico e a amostra de PAE em água.

3.2.1.2 Teor de umidade e perda ao fogo

Os ensaios de teor de umidade (TU) e perda ao fogo (PF) foram realizados para verificar a água combinada (perda a 105° C), quantificar o material volátil a 525° C, assim como a quantidade de carbonatos (perda a 950° C) das amostras de resíduos.

O TU foi determinado através de Determinadora de umidade da marca Bel instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) – UNISINOS. Foram analisadas 2 amostras, e o resultado apresentado indica a média das mesmas.

A PF foi realizada mediante adaptação da Norma CEMP 120/03 – Determinação da perda ao fogo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA), 2003). A medição de perda de massa foi realizada nas temperaturas de 525° C (não normatizado) e 950° C. As medições nestas temperaturas foram importantes para caracterizar o RFC e identificar a quantidade de carbonato de cálcio presente nesse resíduo. O ensaio foi realizado no Laboratório de Metalurgia Física – UNISINOS. As amostras foram previamente secas em estufa a 105° C por 4h e submetidas às temperaturas compreendidas entre 525° C e 950° C em forno mufla, com a medição de perda de massa em ambas temperaturas. O ensaio foi realizado com 3 amostras e o resultado apresentado indica a média das mesmas.

3.2.1.3 Massa específica

A massa específica (ME) é a razão entre a massa e o volume de determinada amostra. Foi utilizada para permitir a comparação entre os materiais utilizados neste trabalho.

A ME foi obtida através da técnica de picnometria utilizando o Picnômetro da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) – UNISINOS. As amostras foram previamente secas em estufa a 105° C por 4h.

3.2.1.4 Área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller

A área superficial específica foi determinada pela adsorção de nitrogênio utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller, denominado método BET. A análise de BET permite a verificação do volume e distribuição do tamanho dos poros.

O ensaio foi realizado no equipamento da marca Micromeritics, modelo TriStar II Plus, instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) – UNISINOS. As amostras foram previamente secas em estufa a 105° C e tratadas com vácuo e temperatura (PAE = 350° C e RFC = 200° C) por 24 horas. Em cada amostra foram analisados 20 pontos por adsorção.

3.2.1.5 Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi realizada para caracterização química quantitativa das amostras de PAE e RFC. A análise foi realizada no laboratório Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental localizado no município de Viamão/RS. As amostras foram digeridas por equipamento de micro-ondas modelo Titan MPS, fabricante Perkin Elmer, de acordo com o método EPA Method 3015a (EPA, 2007), que utiliza ácido nítrico (HNO_3), ou alternativamente, ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl). A análise de ICP-OES foi realizada em equipamento modelo Optima 8300 da Perkin Elmer.

3.2.1.6 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para a determinação dos principais compostos presentes nas amostras de resíduos e para identificar as fases cristalinas destes materiais. DRX é uma ferramenta para avaliação da estrutura de materiais e oferece informações sobre a estrutura dos materiais, composição e estado de materiais policristalinos. (CULLITY, 1956).

Na Tabela 11 constam os parâmetros utilizados em trabalhos que realizaram caracterização de DRX do PAE.

Tabela 11 – Parâmetros para realização dos difratogramas.

Resíduo	Intervalo angular ($^\circ$)	Passo ($^\circ$)	Tempo do passo (s)	Referências
PAE	2 a 140	0,05	1	Brehm (2004)
	2 a 140	0,05	1	Machado (2004)
	3,6 a 140	0,02	nd	Bruckard et al. (2005)
	5 a 85	nd	nd	Vargas, Masuero e Vilela (2006)
	4 a 70	0,02	nd	Grillo (2011)
	5 a 65	nd	nd	Fares et al. (2016)

nd: não disponível.

Fonte: elaborado pelo autor.

A preparação envolveu a cominuição das amostras por meio de gral de ágata para obtenção de partículas adequadas ao ensaio de DRX. O ensaio foi realizado no laboratório da empresa PANalytical localizado no município de São Paulo/SP. O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, modelo Empyrean, com tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 45 kV e 40 mA. O intervalo analisado foi de 10° a 90° 2θ para o RFC e 10° a 70° 2θ para o PAE, pois observando os difratogramas apresentados na literatura mais recente (Tabela 11) verificou-se

que os ângulos 2θ analisados encontram-se neste intervalo, no qual ocorrem os principais picos. O passo foi de $0,013^\circ$ 2θ em 51,5s (medição feita com detector em modo linear). Análises realizadas sem monocromador e com fendas fixas: fenda divergente: $1/4^\circ$, fenda anti-espalhamento incidente: 1° , máscara: 20mm, fenda anti-espalhamento difratada: 17,8mm, faixa angular coleta detector linear: $6,34^\circ$.

3.2.1.7 Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é uma ferramenta no qual um padrão de DRX com resolução adequada é utilizado para o ajuste no padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente. Entre as aplicações possíveis, o MR permite a quantificação de fases presentes em uma amostra policristalina. A quantificação das fases presentes foi realizada por assessoria técnica externa, que utilizou o software de código livre MAUD (Material Analysis Using Diffraction). As fichas cristalográficas foram obtidas no portal do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.2.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise das características morfológicas e microestruturais dos resíduos. Além das características físicas, o MEV também permite a análise química qualitativa dos elementos presentes na amostra. Trata-se de uma análise que consiste na emissão de feixe de elétrons que incide sobre a amostra gerando sinais relacionados com a interação entre o feixe de elétrons e a amostra. (SILVA, 2004).

Para elevar a condutividade elétrica para o ensaio, foi realizada eletrodeposição de ouro (Au) em sua superfície.

As imagens foram realizadas em equipamento modelo EVO LS15, fabricante Zeiss, com detectores SE (elétrons secundários) e BSD (elétrons retroespalhados) para imageamento e EDS (espectrometria de raios X por energia dispersiva) para análise química qualitativa, instalado no Laboratório do ITT Fóssil - UNISINOS.

3.2.2 Etapa 2 - Produção de pastas de cimento com diferentes teores de resíduos

A composição das pastas de cimento considerou os resultados verificados na literatura revisada. O trabalho de Al-Zaid et al. (1997) sinalizou que o tempo de pega não foi afetado com substituições de até 1% de PAE contendo 10,7% de Zn. Considerando a bibliografia consultada e, que no presente trabalho, a incorporação de PAE foi combinada com RFC (rico em Ca), foram propostas as composições presentes na Tabela 12.

Tabela 12 – Composição das pastas de cimento.

Amostra	Cimento	PAE	RFC
	% (massa)	% (massa)	% (massa)
REF	100	-	-
1PR	98,94	1	0,06
2PR	97,86	2	0,14
3PR	96,80	3	0,2
5PR	94,66	5	0,34
10PR	89,32	10	0,68
1P	99,00	1	-
2P	98,00	2	-
3P	97,00	3	-
5P	95,00	5	-
10P	90,00	10	-

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.2.1 Determinação da quantidade de RFC na composição das pastas de cimento

A quantidade de RFC utilizado na mistura para produção das pastas de cimento foi determinada por cálculo estequiométrico. Considerou-se a quantidade de Ca necessária para formar o hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\text{2H}_2\text{O}$), conforme Equação 1, estimando que o PAE continha 15% de Zn em sua composição e o RFC 90% de Ca. A estimativa do teor de Zn foi definida a partir dos resultados da composição química do PAE apresentadas na literatura (Tabela 3). Com exceção de Martins (2008) que apresentou resultado de 28,47% de Zn e Arnold e Vargas (2015), com teor de 25,63% de Zn, cujo trabalho foi consultado após a estimativa de composição acima informada, os demais autores apresentaram resultados de PAE contendo entre 9,24% (Machado et al., 2006) e 13,4% (Silva, 2006) de Zn. Desta forma, a construção da Tabela 12 considerou a adição de 0,07g de RFC (90% de Ca) para cada 1g de PAE (15% de Zn) na mistura.

Após a caracterização química elementar dos resíduos, o resultado apresentado na Tabela 15 permitiu a revisão da quantidade de RFC na composição das pastas de cimento. Com o PAE contendo 24,06% de Zn e o RFC com 51,66% de Ca, para cada 1g de PAE deveria ser adicionado 0,11g de RFC.

3.2.2.2 Condições gerais de preparo das pastas de cimento

As pastas de cimento, com as respectivas substituições, foram preparadas a partir da mistura dos materiais na argamassadeira instalada na sala climatizada do Laboratório de Materiais de Construção (LMC) – UNISINOS. A temperatura da sala estava controlada em $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, e umidade relativa do ar mantida em $60\% \pm 10\%$.

A pesagem dos materiais ocorreu em balança analítica com precisão de 0,01 grama. As massas de RFC e PAE foram pesadas utilizando-se copos plásticos descartáveis, o cimento foi pesado em embalagens plásticas flexíveis (sacos) e a água pesada diretamente na cuba utilizada na argamassadeira.

A mistura dos materiais ocorreu de acordo com a quantidade, ordem e tempos determinados pela NBR NM 43 (ABNT, 2003a). Os materiais secos foram homogeneizados antes da adição de água. O PAE e a RFC foram incorporados ao cimento e homogeneizados na embalagem plástica flexível com movimentos circulares, durante 30 segundos.

As pastas de cimento foram produzidas utilizando a referência de 500g de materiais secos, mantendo-se constante a referida massa em todos os ensaios.

3.2.2.3 Produção das pastas para ensaio em estado fresco

A quantidade de água utilizada para as amostras indicadas na Tabela 12 foi determinada conforme a NBR NM 43 (ABNT, 2003a), que define o montante de água necessária à obtenção da consistência normal da pasta de cimento. O ensaio definido na NBR NM 43 (ABNT, 2003a) foi realizado para as amostras REF e PR (1%, 2%, 3%, 5% e 10% de PAE). Para as amostras P foi utilizada a relação a/c verificada nas amostras PR. Para os testes de início e fim de pega, aplicou-se uma fina camada de óleo mineral sobre a placa de base e a superfície interna do molde, de forma a facilitar a desmoldagem ao fim do ensaio.

Estas condições foram utilizadas nos ensaios 3.2.3.1 e 3.2.3.2.

3.2.2.4 Produção das pastas para ensaio em estado endurecido

A relação água/cimento foi fixada em 0,4 ($a/c=0,4$) em massa e os corpos de prova moldados em forma cilíndrica de material rígido não absorvente com dimensão interna de 16 x 32mm.

Após a moldagem, os corpos de prova foram acondicionados em câmara úmida e mantidos nos moldes até as idades de 1, 4 e 7 dias. Quando atingiram as idades, para interromper a hidratação, os corpos de prova foram retirados da câmara úmida, desmoldados e imersos em álcool isopropílico por no mínimo 24h. Passado este tempo, os corpos de prova foram mantidos em estufa a 60° C até a preparação e realização dos ensaios.

De acordo com Scrivener et al. (2016), a paralisação da hidratação consiste na remoção da água presente nos poros, mantendo a água existente nos produtos da hidratação, evitando alteração nos hidratos e preservando a microestrutura. A água livre geralmente é

removida pela secagem direta, estufa ou liofilização, ou ainda pela substituição da água por um solvente orgânico miscível com água, como álcool isopropílico ou acetona, que é evaporado.

As condições acima referidas foram utilizadas nos ensaios 3.2.3.3 e 3.2.3.4.

3.2.3 Etapa 3 - Avaliação das propriedades das pastas de cimento

As pastas de cimento produzidas, conforme descrito no item 3.2.2, serão caracterizadas de acordo com os ensaios a seguir definidos.

3.2.3.1 Tempo de pega

A influência dos resíduos no tempo de pega (TP) da pasta de cimento foi determinada pela NBR NM 65 (ABNT, 2003b). O ensaio foi realizado na sala climatizada do Laboratório de Materiais de Construção (LMC) – UNISINOS, utilizando o aparelho de Vicat, conforme indicado na Figura 13.

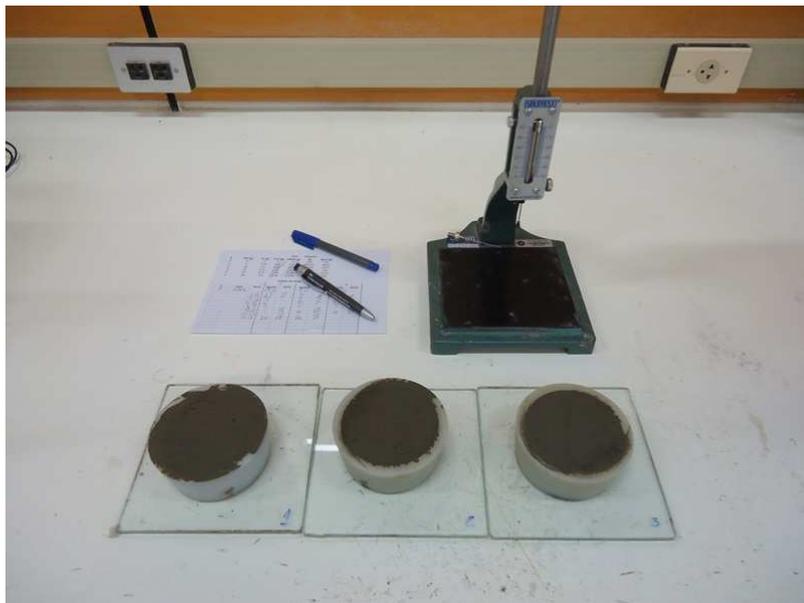


Figura 13 – Ensaio de início e fim de pega no aparelho de Vicat.

Fonte: registrado pelo autor.

Para evitar a perda de água por evaporação, os moldes contendo a pasta de cimento foram cobertos com pano úmido, sendo destapados apenas para realização do ensaio no aparelho de Vicat. Para cada composição indicada na Tabela 12 foram realizados ensaios em triplicada, sendo que os resultados apresentados indicam a média dos mesmos.

3.2.3.2 Evolução da temperatura semi-adiabática

O calor resultante das reações exotérmicas da hidratação dos compostos do cimento Portland pode ser medido e utilizado para caracterizar comportamentos da pega e

endurecimento dos cimentos (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O monitoramento da evolução da temperatura semi-adiabática (ETSA) ao longo do tempo foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) – UNISINOS, por meio de amostras inseridas em câmara com isolamento térmico semi-adiabático. O ensaio foi denominado desta forma porque não foi obtida a capacidade calorífica do recipiente de ensaio.

As pastas de cimento foram inseridas em recipientes cilíndricos de alumínio com volume de 300 ml, massa de 400 g (± 10 g), e conectadas ao software de aquisição de dados Pico Log através de termopares tipo K inseridos até a metade do volume da amostra. Foram monitoradas 6 amostras simultaneamente a cada medição, sem que fosse estabelecida ordem na medição das amostras.

A Figura 14 apresenta a câmara contendo as amostras e os termopares ligados aos equipamentos de aquisição dos dados.



Figura 14 – Amostras na câmara semi-adiabática conectadas aos equipamentos de aquisição de dados.

Fonte: registrado pelo autor.

Para cada composição indicada na Tabela 12 foram realizados ensaios em triplicata, sendo que os resultados apresentados indicam a média dos mesmos.

3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Assim como realizado com os resíduos, a MEV foi utilizada nas pastas de cimento endurecidas para avaliação morfológica das fases formadas durante a hidratação do cimento e para análise química qualitativa (EDS).

As amostras com dimensão de aproximadamente 1cm^3 foram cortadas em serra de corte microcontrolado instalado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) –

UNISINOS. Foi empregado álcool isopropílico para resfriamento do disco de corte. Após o corte, as amostras foram dispostas em estufa até a realização do ensaio.

Para realização do ensaio as amostras foram rompidas axialmente, separando-as em duas partes. A eletrodeposição de ouro (Au) foi realizada na superfície fraturada das amostras. Foram analisadas as combinações REF, 10PR e 10P com idades de 4 e 7 dias.

As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, modelo EV0 LS15. Para a obtenção das imagens foram utilizados os detectores SE (elétrons secundários) e para as análises químicas qualitativas foi utilizado o detector EDS (espectrometria de raios X por energia dispersiva), instalado no Laboratório do ITT Fuse – UNISINOS.

3.2.3.4 Difração de raios X

A DRX foi utilizada para a determinação dos principais compostos cristalinos formados a partir da incorporação de resíduos a pasta de cimento, e com isto verificar a reatividade dos mesmos na matriz cimentícia. O intervalo analisado foi de 10° a $70^\circ 2\theta$, sendo que os demais parâmetros do ensaio foram os mesmos descritos no item 3.2.1.6.

Os ensaios de DRX foram realizadas nas amostras REF, 1P, 1PR, 10P e 10PR com idades de 1, 4 e 7 dias no laboratório da empresa PANalytical localizado no município de São Paulo, conforme informado no item 3.2.1.6.

3.2.3.5 Método de Rietveld

O MR é uma ferramenta utilizada no estudo de materiais policristalinos. Aliado à DRX, mostra-se eficaz no estudo qualitativo e quantitativo das estruturas cristalinas presentes na amostra. O refinamento pelo MR foi realizado nas amostras REF, 1P, 1PR, 10P e 10PR com idades de 1, 4 e 7 dias.

Esta técnica foi realizada por assessoria técnica externa, conforme descrito no item 3.2.1.7.

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da metodologia proposta.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PAE E DO RFC (ETAPA 1)

Os resultados da caracterização dos resíduos PAE e RFC são apresentados nos itens a seguir.

4.1.1 Distribuição granulométrica

O resultado da DG das partículas do PAE, cimento e RFC é apresentado na Tabela 13 e na Figura 15.

Tabela 13 – Tamanho das partículas de PAE, cimento e RFC.

Diâmetro equivalente	PAE	Cimento	RFC
D10 (μm)	0,22	4,42	9,86
D50 (μm)	0,51	15,69	24,6
D90 (μm)	1,76	37,55	63,73
Dmédio (μm)	0,69	17,53	29,06

D10: diâmetro equivalente a 10% da massa acumulada; D50: diâmetro equivalente a 50% da massa acumulada (mediana); D90: diâmetro equivalente a 90% da massa acumulada; Dmédio: diâmetro médio.

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme pode ser observado na Tabela 13, o diâmetro médio do PAE foi de 0,69 μm , inferior ao do cimento que apresenta um tamanho médio de partícula de 17,53 μm . Com tamanho médio de 29,06 μm , o RFC apresenta um diâmetro superior ao do cimento.

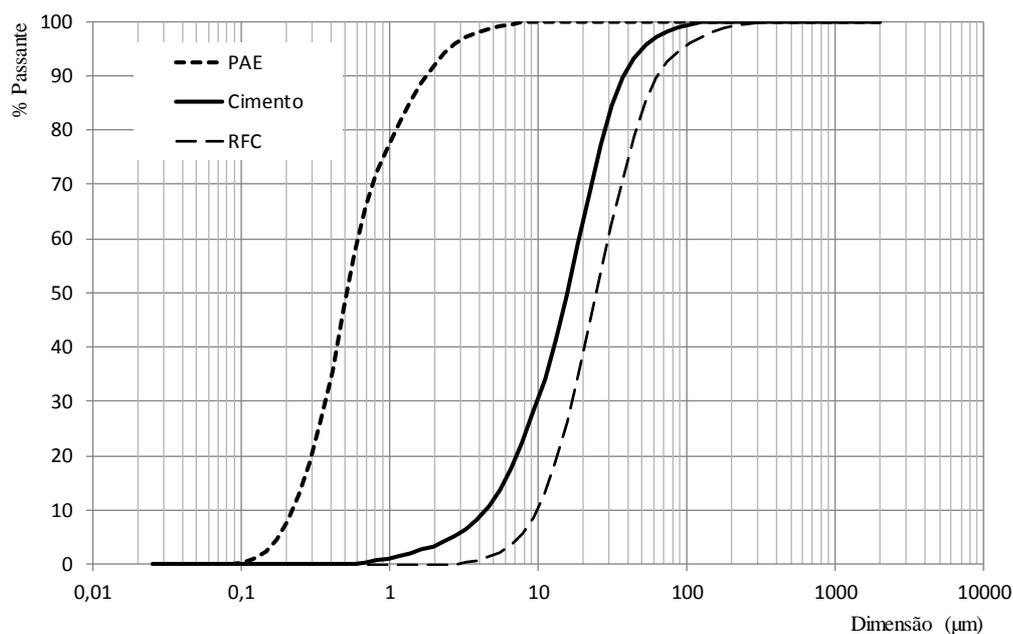


Figura 15 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de PAE, cimento e RFC.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 15 pode-se observar as curvas de distribuição granulométrica, onde o PAE apresenta partículas com tamanhos variando entre 0,1 a 9 μm , cimento entre 0,6 e 125 μm e o RFC entre 3 e 300 μm .

O tamanho médio das partículas do PAE está de acordo com o resultado dos trabalhos de Vargas, Masuero e Vilela (2006), que encontraram diâmetro médio de 0,83 μm e 90% das partículas inferiores a 3,6 μm . Brehm (2004) também verificou diâmetro médio de 0,83 μm para o PAE, enquanto Fares et al. (2016) identificaram tamanho médio de 3 μm .

Para o RFC foi verificado tamanho médio de 29,06 μm , superior aos 17,53 μm do cimento. Knop e Peled (2016) avaliaram pastas de cimento com substituição por filler calcário com diversos tamanhos de partículas e verificaram que as pastas com partículas superiores a granulometria do cimento apresentaram menor porosidade em relação aquelas com partículas menores que o cimento. Esta é uma característica que pode ser verificada para o RFC, pois, além de apresentar granulometria superior ao cimento, apresenta 18,97% de calcita (Tabela 17), principal mineral constituinte do calcário.

O tamanho das partículas incorporadas a pasta de cimento pode interferir na porosidade, empacotamento, taxa de hidratação e consumo de água. (AIQIN et al., 1999; KNOP e PELED, 2016). A incorporação combinada dos resíduos na pasta de cimento proporciona maior distribuição granulométrica das partículas, pois o PAE apresenta granulometria média

(0,69 μm) inferior ao cimento (17,53 μm), e o RFC exibe granulometria média (29,06 μm) superior ao cimento, favorecendo o efeito de empacotamento, a redução de porosidade e o menor consumo de água.

4.1.2 Massa específica, Área superficial específica e Potencial hidrogeniônico

A Tabela 14 apresenta os resultados de massa específica e da área superficial específica das amostras de PAE, cimento e RFC.

Tabela 14 – Massa específica e área superficial específica.

Amostra	Massa específica (g/cm^3)	Área superficial específica (m^2/g)
PAE	4,21	3,75
Cimento	3,06	1,20
RFC	2,37	1,26

Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com os dados da Tabela 14, o PAE apresenta a maior massa específica (4,21 g/cm^3) entre os materiais analisados, enquanto o RFC o menor (2,37 g/cm^3). O valor verificado para o PAE foi semelhante aos 4,44 g/cm^3 verificados por Brehm (2004). A incorporação de PAE implica no aumento da massa específica dos artefatos de cimento produzidos, enquanto o RFC, com massa específica menor, proporciona a redução da mesma. Considerando o resultado verificado na evolução de temperatura semi-adiabática, o teor de incorporação de PAE com potencial de aplicação comercial é baixo, próximo de 1%, e nesta quantidade não afetaria de forma significativa a massa específica dos artefatos produzidos.

A área superficial específica compreende a área de superfície total das partículas e seus poros. No cimento é reconhecida como uma característica que impacta na sua reatividade, assim como nas propriedades físicas e mecânicas do concreto fresco e endurecido, como a reologia, a cinética da hidratação e o desenvolvimento da resistência. (MANTELLATO et al., 2015).

Como pode ser verificado na Tabela 14, com 3,75 m^2/g o PAE apresentou a maior área superficial específica, seguido pelo RFC com 1,26 m^2/g e pelo cimento com 1,20 m^2/g . A área superficial específica está relacionada ao tamanho das partículas e a sua porosidade, o que pode ser verificado no caso do PAE, cujo tamanho médio das partículas é relativamente inferior aos demais materiais.

Quanto ao RFC, mesmo apresentando um tamanho médio de partículas superior ao cimento, a área superficial específica é ligeiramente superior ao cimento. Neste caso, a área

superficial específica pode estar associada a porosidade do material. As micrografias do RFC, apresentadas no item 4.1.5, demonstram partículas com formas irregulares e superfície rugosa, que é um dos elementos que contribuem para o aumento da área superficial específica.

4.1.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, Teor de umidade e Perda ao fogo

O resultado da caracterização química quantitativa das amostras de PAE e RFC são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição química elementar do PAE e do RFC.

Elemento	PAE (% massa)	RFC (% massa)	Elemento	PAE (% massa)	RFC (% massa)
Fe	31,30	0,07	Cr	0,29	<0,0008
Zn	24,06	0,15	Cu	0,24	0,00
Ca	1,82	51,66	Sr	0,01	0,21
Cl	2,60	0,14	P	<0,00001	0,13
Na	1,21	0,89	Ti	0,05	0,01
Mn	1,71	0,00	Ni	0,03	<0,0009
Mg	1,17	0,27	Sn	0,03	<0,001
K	0,99	0,03	Mo	0,01	<0,0003
Pb	0,98	0,0014	Co	0,00	<0,0001
Cd	0,01	<0,0002	Perda a 105 ^o C	1,63	2,85
S	0,42	0,09	Perda a 550 ^o C	2,78	12,65
Al	0,38	0,13	Perda a 950 ^o C	4,21	13,81
Si	0,10	0,31			

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme descrito na literatura (Al-Zaid et al. 1997; Machado et al., 2006; Al Mutlaq e Page, 2013), os elementos majoritários presentes no PAE são Fe e Zn. A composição química elementar por ICP-OES do PAE utilizado neste trabalho reforça os resultados apurados nos demais estudos. Com Fe representando 31,30% da massa do PAE e Zn 24,06%, a composição química é semelhante a verificada por Arnold e Vargas (2015), que identificaram 30,39% de Fe e 25,63% Zn. Ambos trabalhos caracterizaram PAE de indústrias siderúrgicas instaladas no sul do Brasil.

No que se refere ao teor de Zn, comparando com as quantidades apresentadas na Tabela 3, verifica-se que o PAE utilizado no presente trabalho está acima da média dos trabalhos publicados até 2006 (BREHM et al., 2001; MACHADO et al., 2006; SILVA, 2006; DUTRA, PAIVA E TAVARES, 2006). A não ser por Sobrinho (2012), que identificou 11,7% de Zn, poderia-se sugerir que a partir do trabalho de Martins (2008) há uma tendência de maiores teores de Zn no PAE, associado a quantidade de aço galvanizado presente na sucata utilizada na produção de aço em FEA.

Quanto ao Ca presente no PAE, a quantidade de 1,82% foi superior apenas aos trabalhos de Martins (2008) com 1,73% e Arnold e Vargas (2015) com 1,31%. Estes também foram os trabalhos, que caracterizaram o PAE gerado no Brasil (Tabela 3), com teor de Zn acima de 24%. Na Tabela 2, que apresenta a composição química do PAE gerado no exterior, todos os trabalhos indicaram Ca superior a 1,82%, se mantendo entre 3,1% (SUETENS et al., 2015) e 9,39% (AL-ZAID et al., 1997).

Os elementos Cd, Pb e Cr, que classificam o PAE como resíduo classe I – perigoso (ABNT, 2004a) estão presentes nas quantidades de 0,01%, 0,98% e 0,29% (Tabela 15), respectivamente. Comparado aos teores de Cd exibidos nas Tabelas 2 e 3, apenas Al-Zaid et al. (1997), com 0,0004%, foi inferior ao PAE do presente trabalho. Quanto ao Pb, apenas Niubó et al. (2009), com 0,14%, foi inferior. O Cr, com concentração de 0,29%, apresentou quantidade intermediária comparado aos autores apresentados nas Tabelas 2 (0,149% e 0,88%) e 3 (0% e 2,1%).

Os demais elementos estão em quantidades inferiores a 3% no PAE, com 2,6% de Cl, 1,82% Ca, 1,71% Mn, 1,21% Na, 1,17% Mg e outros com teores inferiores a 1% como K, S, Al, Si e Cu.

O teor de umidade do PAE a 105° C foi de 1,63%. A perda ao fogo em base seca, foi de 2,78% na temperatura de 550° C. Ao atingir 950° C, a perda ao fogo foi de 4,21%, totalizando 6,99%.

Quanto a composição química do RFC, o elemento Ca é predominante, correspondendo a 51,66% da massa. Por ser oriunda do processo de calcinação da lama de carbonato de cálcio, que é composta principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3) e pequena quantidade de carbonato de magnésio e outros minerais (MODOLO et al., 2014), a composição química qualitativa do RFC é semelhante à lama de carbonato de cálcio.

Além do Ca, o RFC apresenta pequenas quantidades de Mg de 0,27%, 0,89% Na, 0,13% Al, 0,31% Si, entre outros com teores inferiores a 0,5% da massa. O teor de umidade do RFC a 105° C foi de 2,85%. A perda ao fogo a 550° C foi de 12,65%, enquanto de 550° C a 950° C foi de 13,81%. A perda ao fogo total de 26,46% da massa em base seca do RFC pode ser associada desidroxilação de portlandita (hidróxido de cálcio), que ocorre em temperaturas entre 450 e 550° C, e a decomposição da calcita (carbonato de cálcio) que se dá entre 700 e 900° C. (ALARCON-RUIZ et al., 2005). Tanto a portlandita quanto a calcita foram identificadas na DRX (item 4.1.4) do RFC.

4.1.4 Difração de raios X e quantificação de fases pelo Método de Rietveld

Os resultados da identificação dos principais compostos cristalinos dos resíduos PAE e RFC, com quantificação de fases pelo Método de Rietveld (MR), são apresentados na Figuras 16 e 17 e Tabelas 16 e 17.

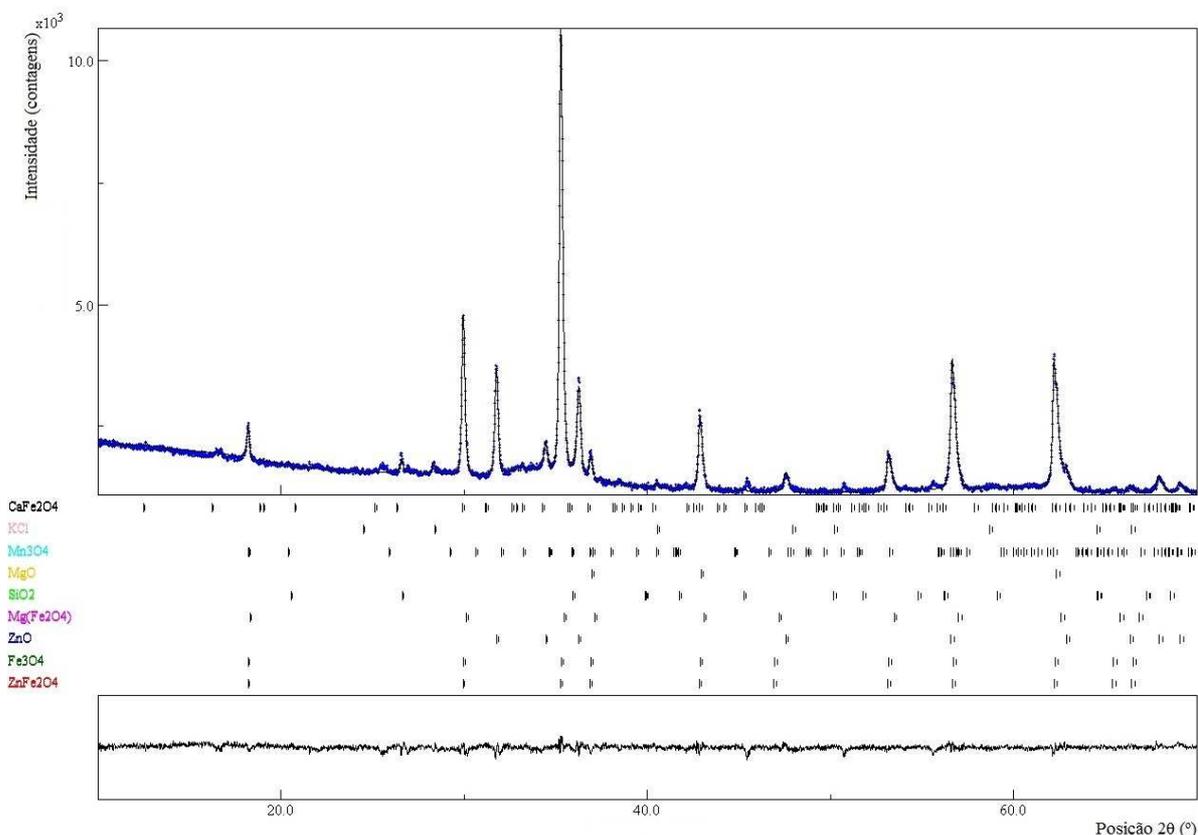


Figura 16 – Difratograma com quantificação de fases pelo Método de Rietveld da amostra de PAE.

Fonte: elaborado pelo autor

O difratograma da amostra de PAE apresentado na Figura 16 exibe picos de difração com alta e baixa intensidade, além de sobreposição dos picos entre as fases indexadas. O refinamento pelo MR indicou a presença de 9 fases cristalinas, confirmando a característica policristalina do PAE verificados por Brehm (2004), Bruckard et al. (2005) e Machado et al. (2006). O difratograma sinaliza a presença das fases $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , ZnO , $CaFe_2O_4$, $Mg(Fe_2O_4)$, SiO_2 , KCl , MgO e Mn_3O_4 , que estão quantificadas na Tabela 16.

Os resultados obtidos através da técnica de DRX para materiais policristalinos podem apresentar sobreposição nos picos dos compostos, refletindo nas informações contidas na intensidade, podendo dificultar a análise de um material contendo excessivos compostos cristalinos. (GOBBO, 2009). Neste sentido, o refinamento pelo Método de Rietveld dos difratogramas resultantes deste estudo revelou que todas as amostras analisadas apresentam

uma quantidade significativa de sobreposição de picos, dificultando a interpretação dos mesmos.

Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os fatores de qualidade do refinamento pelo MR (R_w , R_{exp} e GOF), onde $R_w^2/R_{exp}^2 < 4$ indica uma boa qualidade do refinamento. (TOBY, 2006).

Tabela 16 – Quantificação das fases presentes na amostra de PAE.

Fases	Fichas cristalográficas	% (massa)
ZnFe ₂ O ₄ - Franklinita	ICSD: 75097	17,86
Fe ₃ O ₄ - Magnetita	COD: 1010369	16,48
ZnO - Zinco	ICSD: 31052	16,22
CaFe ₂ O ₄	ICSD: 158770	13,33
Mg(Fe ₂ O ₄) - Magnésio ferrita	ICSD: 152467	12,26
SiO ₂ - Quartzo	COD: 5000035	7,84
KCl - Silvina	ICSD: 165593	7,43
MgO - Periclásio	COD: 9000500	7,05
Mn ₃ O ₄ - Óxido de manganês	ICSD: 30005	1,5
$R_w = 2,81$; $R_{exp} = 2,52$; GOF = 1,11		

ICSD= Inorganic Crystal Structure Database; COD= Crystallography Open Database;
 R_w = índice ponderal; R_{exp} =índice esperado; GOF=goodness-of-fit.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na quantificação das fases da amostra de PAE da Tabela 16 verifica-se a presença majoritária das fases ZnFe₂O₄ (17,86%), Fe₃O₄ (16,48%) e ZnO (16,22%), compostas por Fe e Zn, elementos dominantes da composição química elementar do PAE (Tabela 15). As fases majoritárias existentes na amostra analisada estão de acordo com os resultados verificados por todos os autores relacionados na Tabela 4.

A fase contendo Ca (CaFe₂O₄) com 13,33%, foi identificada com sobreposição de picos (Figura 16). Brehm (2004), Machado et al. (2006) e Vargas, Masuero e Vilela (2006) também identificaram uma fase contendo Ca, mas com uma estequiometria diferente Ca_{0,15}Fe_{2,82}O₄.

O Mg foi verificado nas fases Mg(Fe₂O₄) com 12,26% e MgO com 7,05%. A análise elementar indicou 1,17% de Mg no PAE (Tabela 15). Ambas fases foram identificadas em posições 2 θ com sobreposição de picos de outras fases. Confrontando com os resultados dos demais autores (Tabela 4), Mg(Fe₂O₄) foi detectado por Brehm (2004), Machado et al.

(2006), Silva (2006) e Fares et al. (2016), enquanto MgO foi constatado por Brehm (2004) e Machado et al. (2006).

A fase SiO_2 com 7,82% foi identificada em posições 2θ onde ocorreram sobreposição de picos e outros sem sobreposição. Não foi possível verificar o pico entre as posições 28° e $29^\circ 2\theta$ observado por Brehm (2004), que reforçou a presença de SiO_2 na amostra de PAE caracterizada pela autora. No entanto, analisando a Tabela 4 pode-se verificar que a fase SiO_2 foi registrada em todos os trabalhos, com exceção de Fares et al. (2016), sugerindo a presença dessa fase no PAE.

A Figura 17 apresenta o difratograma da amostra de RFC.

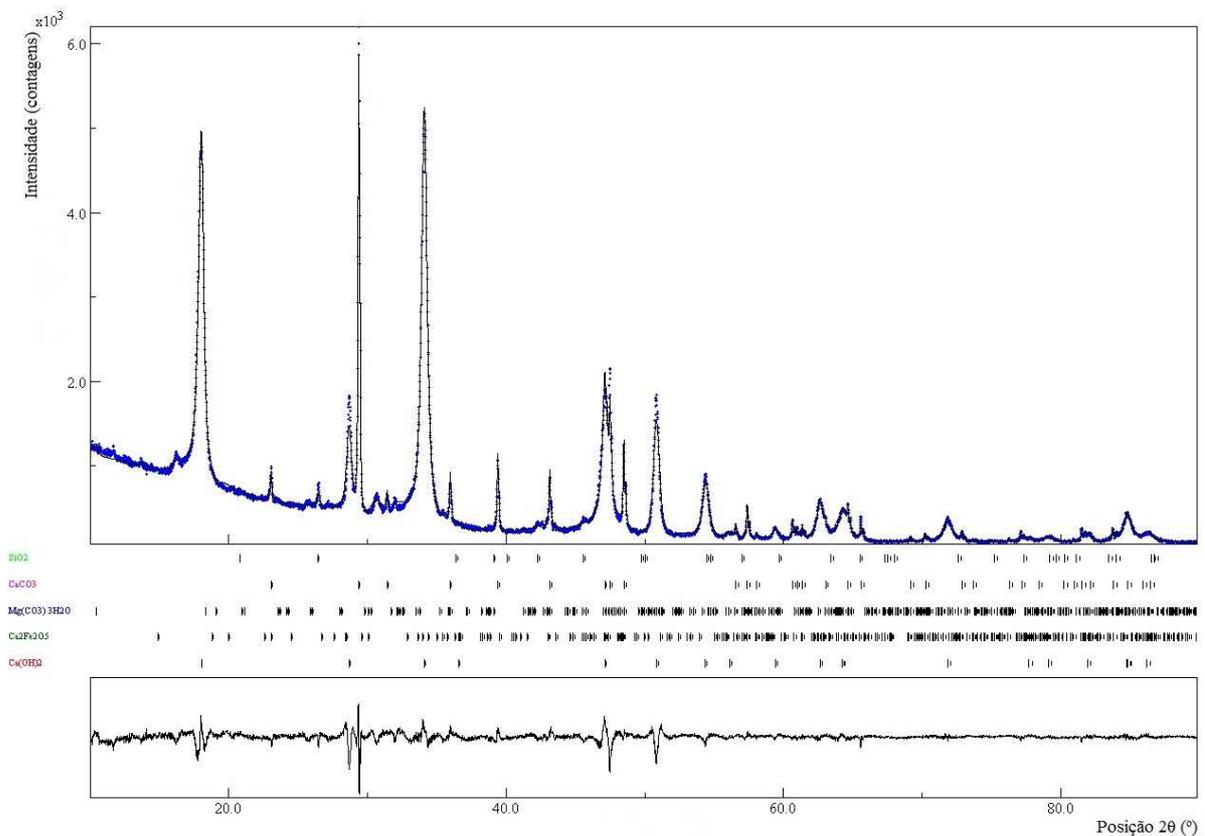


Figura 17 – Difratograma com quantificação de fases pelo Método de Rietveld da amostra de RFC.

Fonte: elaborado pelo autor.

O difratograma da Figura 17 exhibe picos de difração com alta e baixa intensidade, além de sobreposição dos picos entre as fases indexadas. O difratograma sinaliza a presença de 5 fases cristalinas para amostra de RFC: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , SiO_2 , $\text{Mg}(\text{CO})_3\text{3H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, cujas quantidades estão informadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Quantificação das fases presentes na amostra de RFC.

Fases	Fichas cristalográficas	% (massa)
Ca(OH) ₂ - Portlandita	ICSD: 15471	59,18
CaCO ₃ - Calcita	ICSD: 18164	18,97
SiO ₂ - Quartzo	COD: 5000035	15,61
Mg(CO) ₃ ·3H ₂ O	ICSD: 91710	5,27
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	ICSD: 14296	0,93
R _w = 8,09; R _{exp} = 4,19; GOF= 1,92		

ICSD= Inorganic Crystal Structure Database; COD= Crystallography Open Database;
R_w= índice ponderal; R_{exp}=índice esperado; GOF=goodness-of-fit.

Fonte: elaborado pelo autor.

A quantificação de fases da amostra de RFC apresentada na Tabela 17 destaca a predominância de fases compostas por Ca, com 59,18% de Ca(OH)₂ e 18,97% de CaCO₃. O resultado condiz com a composição química elementar apresentada na Tabela 15, onde Ca representa 51,66% da massa, e a perda ao fogo verificada nas temperaturas de 550° C e 950° C, que correspondem, respectivamente, a desidroxilação de Ca(OH)₂ e a decomposição do CaCO₃.

A ausência da fase CaO na amostra de RFC analisada pode ser atribuída a condição de armazenamento do resíduo. Conforme informado no item 2.3.3, a geração do RFC está associada a interrupções na operação do forno de cal, onde ocorre a conversão de CaCO₃ em CaO + CO₂ através do processo de calcinação. Sendo o CaO produto do forno de cal, esperava-se que entre os compostos presentes na amostra estaria a fase CaO. No entanto, a amostra de resíduo utilizada neste trabalho não foi coletada imediatamente após a sua geração, sendo recolhida em período posterior em área de armazenamento sem cobertura, exposto as intempéries. Como CaO é um composto reativo, em contato com a água e a atmosfera, pode ter reagido e formado Ca(OH)₂ e CaCO₃ respectivamente.

A fase SiO₂, representando 15,61% da massa da amostra, foi identificada em posições 2θ em picos isolados e outros com sobreposição. A sua presença na amostra pode ser oriunda de contaminação do resíduo, pois conforme informado acima, a área de armazenamento não apresentava cobertura e próxima estradas sem pavimentação com circulação de veículos pesados.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 18, 19, 20 e 21 apresentam as micrografias e mapeamentos por raios X característicos obtidos pelo ensaio de MEV nas amostras de PAE e RFC.

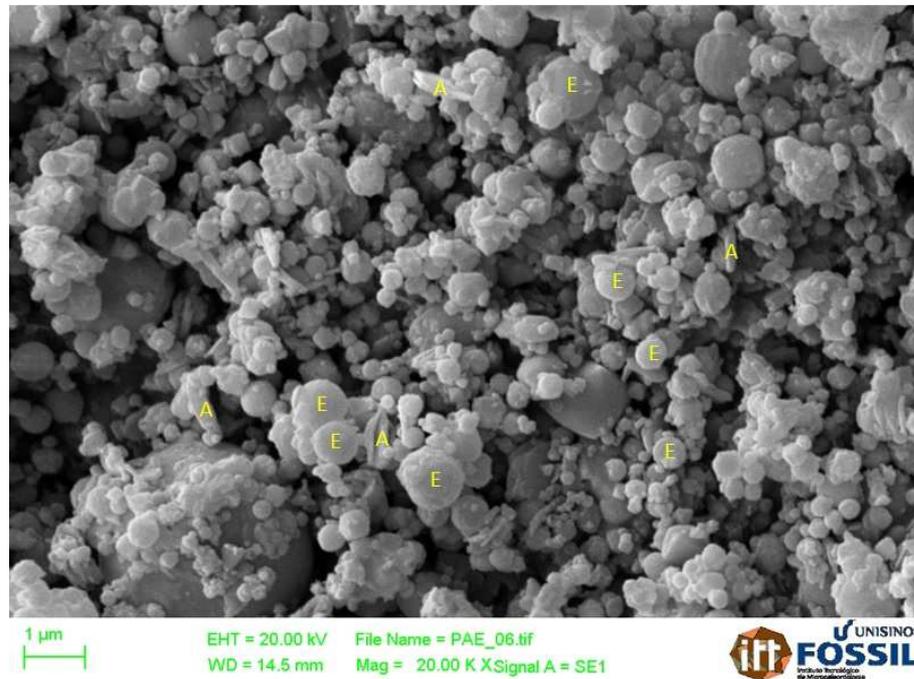


Figura 18 – MEV por elétrons secundários da amostra de PAE com aumento de 20.000x com indicação de exemplos de partículas com forma esférica (E) e angular (A).

Fonte: elaborado pelo autor.

Através da análise da Figura 18 é possível verificar a morfologia das partículas que compõem o PAE, onde a forma predominante é esférica (E), com a presença de partículas com formas angulares (A). Fares et al. (2016) também verificaram duas formas de partículas no PAE: esféricas e angulares, sendo que as esféricas são a forma predominante e as formas angulares representavam a menor parte.

Além da forma das partículas, a Figura 18 permite a visualização da distribuição das partículas do resíduo PAE incluindo o seu respectivo tamanho. É possível visualizar partículas com tamanho inferior a $1\ \mu\text{m}$, uma vez que o tamanho médio é de $0,69\ \mu\text{m}$, e uma menor parcela de partículas com diâmetro superior a $1,76\ \mu\text{m}$, que equivale ao D90 apresentado na Tabela 13.

A Figura 19 apresenta o mapeamento por raios X característicos para avaliação da distribuição dos elementos que compõem a amostra de PAE.

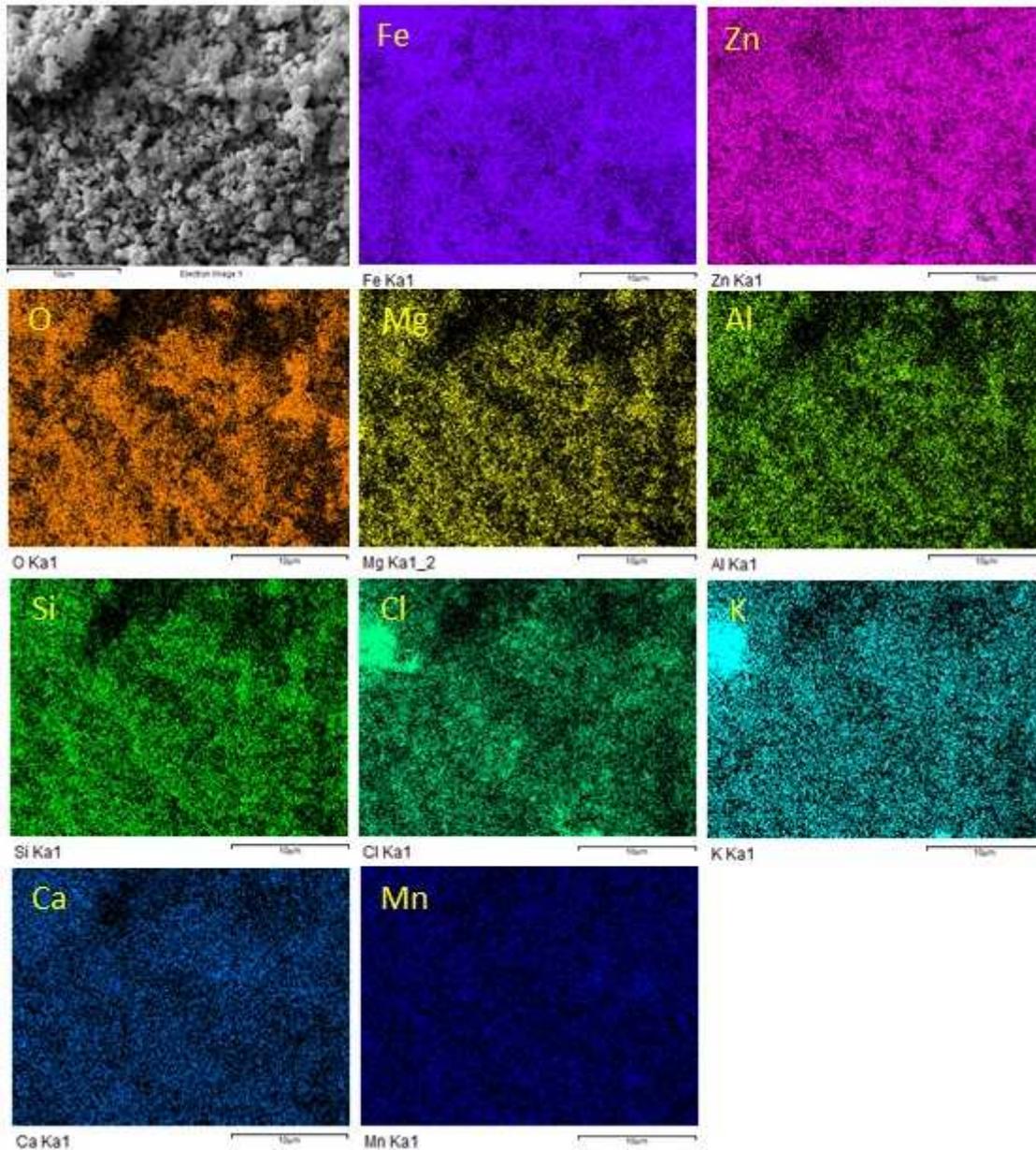


Figura 19 – Mapeamento de raios X característicos do PAE.

Fonte: elaborado pelo autor.

O mapeamento de raios X característicos da amostra de PAE apresentado na Figura 19 permite verificar a ampla distribuição de Fe e Zn por toda a matriz. Observa-se a concentração de K e Cl no mesmo ponto da matriz, que pode estar associada a fase Silvina (KCl), identificada na análise de DRX (Tabela 16). Os elementos O, Mg, Al, Si, Ca e Mn, em quantidades inferiores ao Fe e Zn, apresentam distribuição uniforme por toda matriz.

A Figura 20 apresenta a micrografia da amostra de RFC obtida por MEV.

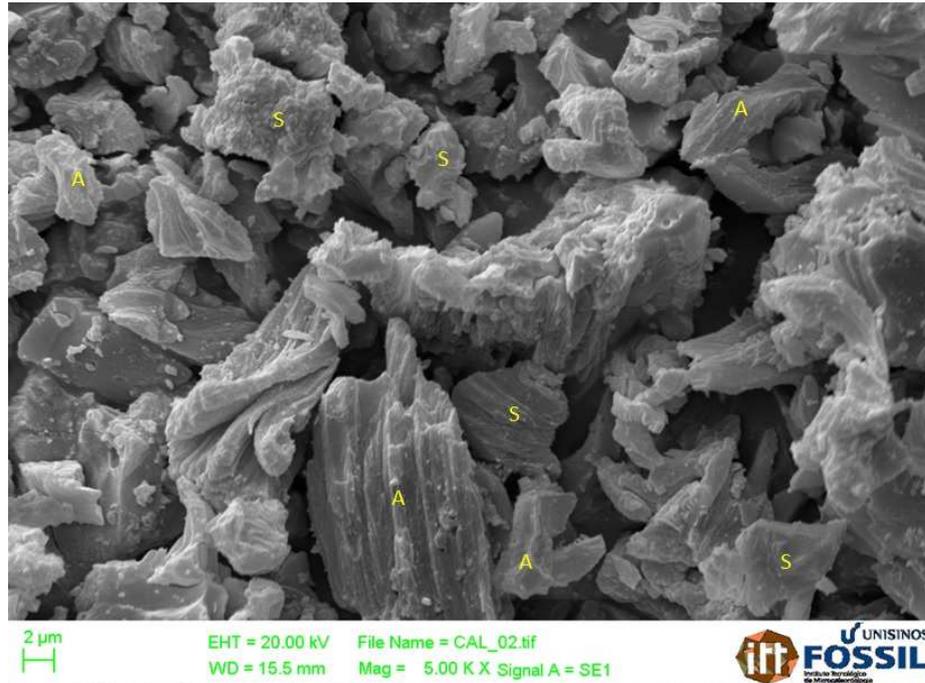


Figura 20 – MEV por elétrons secundários da amostra de RFC com aumento de 5.000x com indicação de exemplos de partículas com forma angular (A) e subangular (S).

Fonte: elaborado pelo autor.

A imagem apresentada na Figura 20 (micrografia do RFC) permite verificar a morfologia das partículas, com presença de formas angulares (A) e subangulares (S). Quanto a textura superficial das partículas, é possível identificar a predominância de estruturas rugosas e uma menor quantidade de superfícies lisas.

A Figura 21 apresenta o mapeamento por raios X característicos para avaliação da distribuição dos elementos que compõem a amostra de RFC.

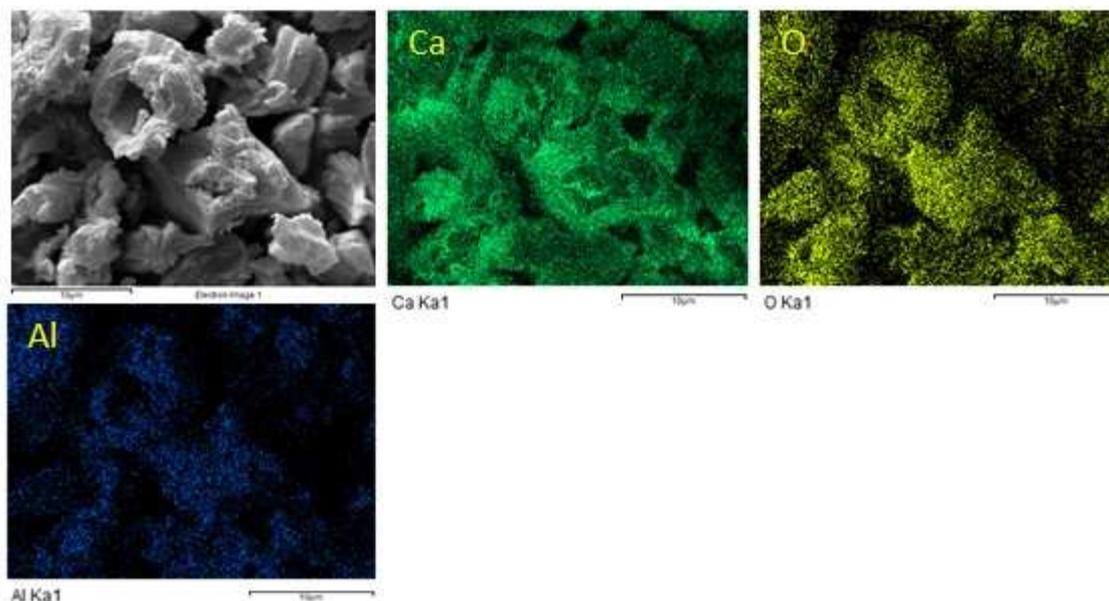


Figura 21 – Mapeamento de raios X característicos do RFC.

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 21 apresenta o mapeamento de raios X característicos do RFC. Pode ser observada a maior quantidade de Ca, elemento predominante no resíduo. Os elementos Al e O apresentam distribuição uniforme, sendo que o Al está presente em menor quantidade. A predominância do Ca está de acordo com a composição química elementar apresentado na Tabela 15. No mapeamento não foram identificados os elementos Na, Si, Mg e Sr, que de acordo com a análise química elementar (Tabela 15), apresentam teores superiores ao Al. A ausência destes elementos pode estar relacionada ao tamanho da área analisada e a análise semiquantitativa realizada pelo mapeamento de raios X característicos, motivando as diferenças verificadas.

4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO (ETAPA 3)

Os resultados da avaliação das propriedades física e química das pastas de cimento com e sem incorporação de resíduos são apresentados nos itens a seguir.

4.2.1 Tempo de pega

A água de consistência normal necessária para a produção das pastas de cimento, de acordo com a NBR NM 43 (ABNT, 2003a), está indicada na Tabela 18.

Tabela 18 – Relação água/cimento das pastas REF e PR (PAE + RFC).

Amostra	Cimento % (massa)	PAE % (massa)	RFC % (massa)	Relação a/c
REF	100	0	0	1:0,29
1PR	98,94	1	0,06	1:0,29
2PR	97,86	2	0,14	1:0,30
3PR	96,80	3	0,20	1:0,30
5PR	94,66	5	0,34	1:0,29
10PR	89,32	10	0,68	1:0,30

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados observados na Tabela 18 mostram que a relação a/c ficou entre 1:0,29 e 1:0,30, ou seja, o aumento da quantidade de PAE e RFC na pasta de cimento manteve o consumo de água estável para consistência normal definida pela NBR NM 43 (ABNT, 2003a). A incorporação dos resíduos não implicou em significativo aumento no consumo de água, fato este que favorece a questão ambiental relacionada a utilização do recurso natural.

A relação a/c indicada na Tabela 18, obtida a partir de amostras contendo RFC (PR), foi aplicada nos ensaios de tempo de pega (TP) e evolução da temperatura semi-adiabática das amostras sem RFC (P).

Os tempos de início e fim de pega das pastas de cimento com diferentes teores de PAE e RFC foram determinados de acordo com NBR NM 65 (ABNT, 2003b). Na Figura 22 são apresentados os tempos médios de 3 amostras para cada composição de pasta de cimento, juntamente com o respectivo desvio padrão do tempo de fim de pega.

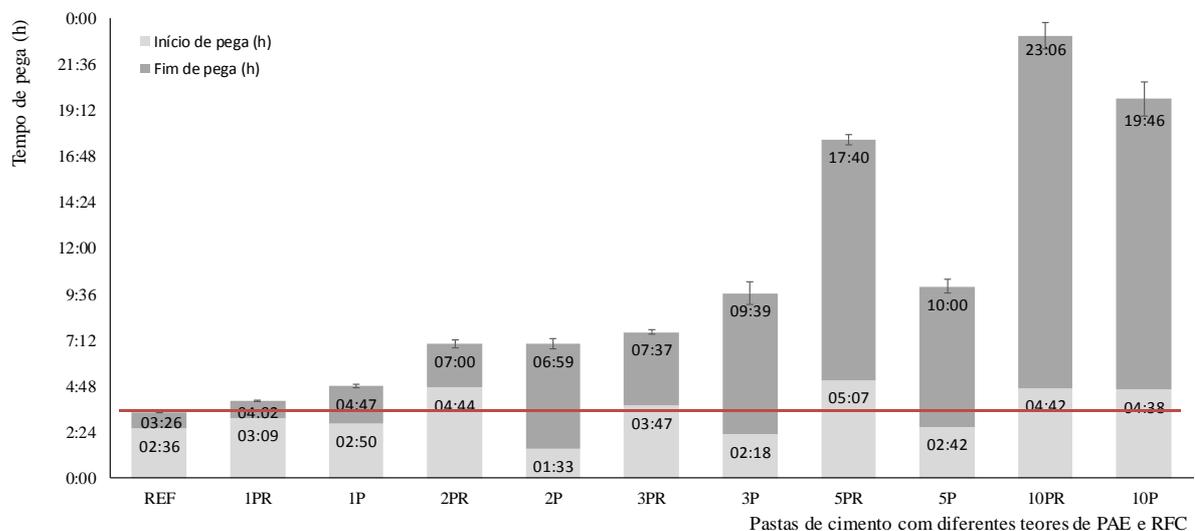


Figura 22 – Resultados do ensaio de tempos de início e fim de pega; Linha vermelha: fim do tempo de pega da amostra REF.

Fonte: elaborado pelo autor.

A análise da Figura 22 permite verificar o efeito de retardo no TP ocasionado pela incorporação do PAE. O acréscimo nos TP ocorre com o aumento no teor de PAE nas pastas de cimento, confirmando os resultados divulgados por Al-Zaid et al. (1997), Vargas, Masuero e Vilela (2006) e Fares et al. (2016). A pasta referência (REF) apresentou fim de pega de 3h26min, próximo das 3h14min (194 min) indicadas pelo fabricante do cimento na Tabela 9.

A composição 1PR, com substituição de 1% de PAE e 0,06% de RFC, apresentou fim de pega de 4h02min, ou seja, 36 minutos (17,5%) superior ao tempo verificado para pasta referência (REF). A pasta 1PR apresentou o menor tempo de fim de pega entre as pastas com incorporação de resíduos. Comparando a composição REF (3h26min) com 1P (4h47min), na qual não foi utilizado RFC, observa-se um aumento de 1h21min (39%) no TP da pasta 1P.

Na Figura 22 é possível verificar que os tempos de início de pega apresentaram variação, sendo o menor registrado com 1h33min (2P) e o maior ocorrendo em 5h7min (5PR). Mesmo que a presença do PAE implique no retardo do TP, a pasta 2P, com tempo de 1h33min, exibiu início de pega com tempo 1h inferior a pasta referência.

Todas as composições de pastas de cimento que continham RFC apresentaram tempos de início de pega superiores àquelas com teor de PAE equivalente, mas sem o RFC. A presença deste resíduo está influenciando o tempo de início de pega, o que pode ser uma característica desejável nas aplicações que exigem maior tempo de trabalhabilidade do cimento, permitindo prazo superior até o início do endurecimento. Por outro lado, a presença de RFC nas pastas contendo 5% e 10% de PAE (5PR e 10PR) apresentaram tempos de fim de pega superiores aos verificados nas amostras sem RFC (5P e 10P).

Quanto a comparação entre os resultados das pastas que continham a combinação PAE + RFC (PR) com as pastas de cimento somente com PAE (P), é possível formar 2 grupos: no grupo (i), composto pelas pastas com substituição de 1% até 3% de PAE, a incorporação de RFC resultou em tempos de pega inferiores àquelas que continham apenas PAE. Já no grupo (ii), composto pelas pastas com substituição de 5% e 10% de PAE, verificou-se que a incorporação de RFC não apresentou redução nos TP, mas o contrário, implicou no aumento do retardo da pega. A diferença verificada nos tempos de pega entre os grupos (i e ii) pode ser associada a defasagem na quantidade (massa) de RFC incorporado com objetivo de formar hidrozincato de cálcio. Conforme informado no item 3.2.2.1, a quantidade de RFC foi determinada por cálculo estequiométrico, para o qual foram estimados tanto o teor de Zn no PAE, quanto o teor de Ca presente no RFC. Assim, as pastas com maiores teores de PAE (5% e 10%) apresentaram maiores diferenças entre a quantidade (massa) de RFC utilizada nas pastas

de cimento, e a quantidade (massa) que deveria ser incorporada para a formação do hidrozincato de cálcio.

Também sobre o tempo de fim de pega, o grupo (i) e a amostra 5P ficaram dentro do prazo de 10h estabelecidas na NBR 5733 (ABNT, 1991), permitindo, por norma, a sua aplicação. A amostra 5P está no limite do tempo estabelecido na norma, pois o tempo de fim de pega foi de exatamente 10h. As amostras 5PR com 17h40min, 10P com 19h46min e 10PR com 23h6min ficaram acima do tempo de fim de pega preconizado pela norma, não sendo possível sua utilização comercial.

Os resultados do ensaio de TP com aparelho de Vicat apresentaram, de forma geral, desempenho coerente com os resultados da bibliografia consultada. O PAE utilizado no presente trabalho contém 24,06% de Zn (Tabela 15), superior a média de Zn avaliada em outros trabalhos nacionais (Tabela 3), o que, de acordo com a bibliografia, implicaria em maior retardo no TP pelo elevado teor de Zn. No entanto, os tempos de fim de pega das incorporações do grupo (i) com 1%, 2% e 3% de PAE sinalizaram tempos inferiores a literatura. O tempo de fim de pega da pasta 2P (2% PAE) foi de 6h59min, enquanto para Al Zaid et al. (1997) foi 14h30min e para Maslehuddin et al. (2011) foi de 22h57min a 25h57min. Utilizando 3% de PAE, a pasta 3P indicou fim de pega com 9h39min e Al Zaid et al. (1997) verificou 33h53min. Tanto Al Zaid et al. (1997) quanto Maslehuddin et al. (2011) realizaram o ensaio de TP de acordo com a norma ASTM C403 – Teste de resistência a penetração, que não utiliza o aparelho de Vicat.

4.2.2 Evolução da temperatura semi-adiabática

O ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática (ETSA) foi realizado para complementar os resultados verificados no ensaio de TP realizados com aparelho de Vicat. Em seu trabalho, Vargas (2002) fez uso do ensaio de calorimetria para determinar o calor de hidratação, como técnica suplementar ao TP com aparelho de Vicat.

Na Figura 23 são apresentados os resultados obtidos para as diferentes composições de pasta de cimento.

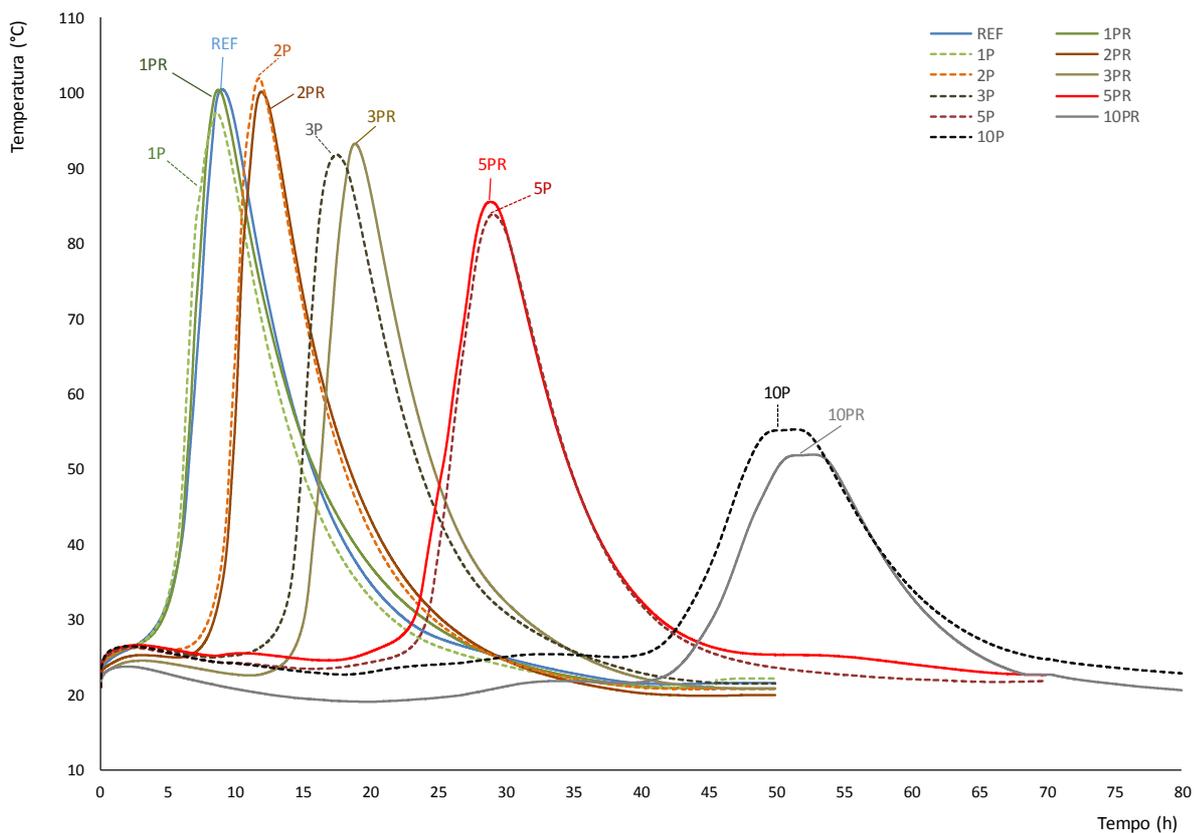


Figura 23 – Resultados do ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática das pastas de cimento.

Fonte: elaborado pelo autor.

Assim como verificado no ensaio de TP (Figura 22), no resultado do ensaio de ETSA apresentado na Figura 23 é possível verificar o efeito retardador de TP ocasionado pelo PAE incorporado às pastas de cimento. O acréscimo do teor de PAE demonstra influência direta na evolução da temperatura, promovendo o deslocamento da curva para tempos maiores na medida em que se aumenta a quantidade de PAE.

Na comparação entre as pastas contendo PAE + RFC (PR) e aquelas sem RFC (P), pode-se verificar que não há uniformidade nas curvas de evolução da temperatura. O descolamento das curvas é perceptível nas amostras 3PR e 3P, onde 3P iniciou o período de aceleração antes de 3PR, mas com formato de curva e temperaturas máximas equivalentes. Nas amostras 10PR e 10P percebe-se a maior distância entre as curvas dentre as pastas analisadas. A pasta 10P apresentou início do período de aceleração anterior a pasta 10PR, além de atingir maior temperatura. Tanto para as amostras 3PR e 3P quanto 10PR e 10P, as amostras sem RFC (P) iniciaram o período de aceleração antes daquelas com RFC (PR), sinalizando que a incorporação de RFC, com estes teores de PAE, resultam em maior retardo no TP. Conforme Mehta e Monteiro (2008), o desenvolvimento da pega do cimento ocorre no período de aceleração.

A substituição de PAE também influenciou na temperatura máxima alcançada e no tempo do período de indução – etapa anterior a porção ascendente da curva de evolução da temperatura. As pastas REF, 1PR, 1P, 2PR e 2P apresentaram resultados semelhantes, com temperaturas máximas próximas a 100° C e tempos do período de aceleração em torno de 4h. A partir da incorporação de 3% de PAE, as temperaturas máximas foram menores, chegando a 51,9° C na pasta 10PR. O tempo do período de aceleração foi de 5h37min para 5PR e 8h20min para 10P.

A Figura 24 apresenta o detalhe dos resultados de ETSA para as pastas REF, 1PR e 1P, que apresentaram sobreposição na curva de evolução da temperatura.

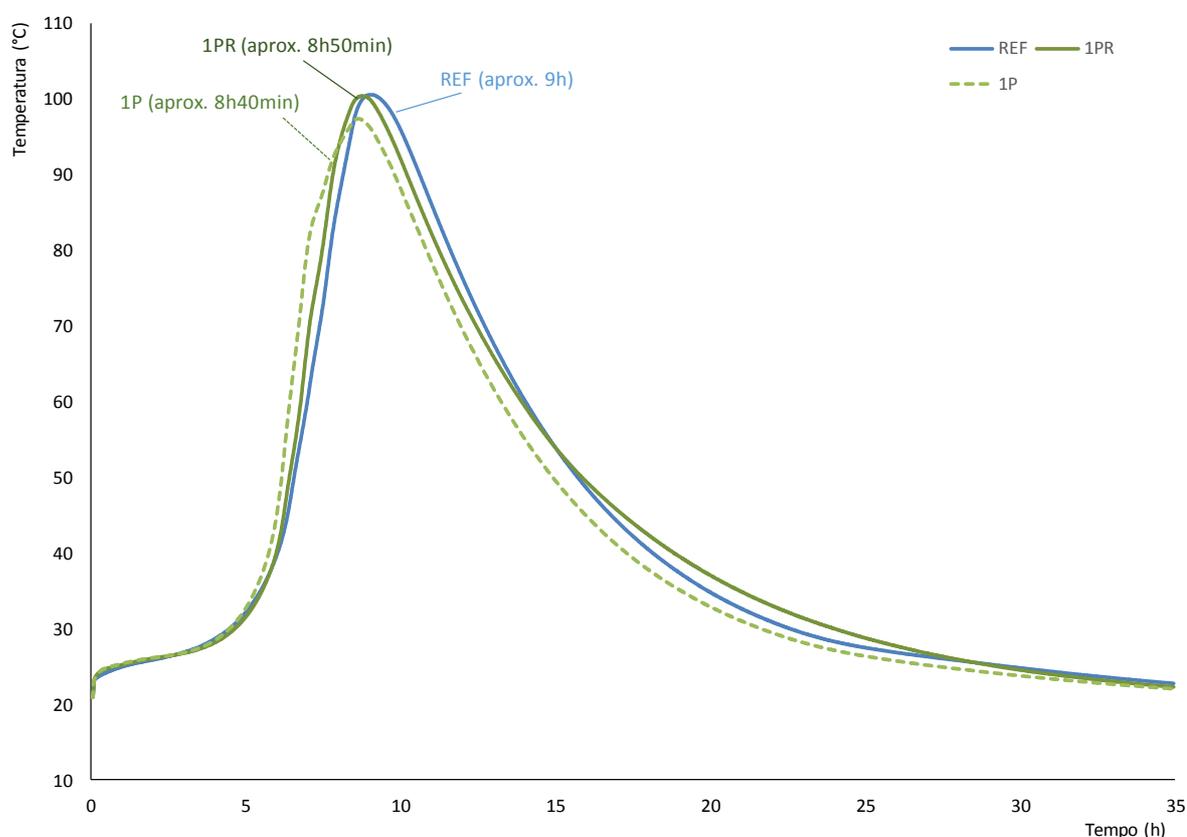


Figura 24 – Resultado do ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática para pastas de cimento REF, 1PR e 1P.

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme observa-se na Figura 24, os valores máximos de temperatura para as pastas REF, 1PR e 1P foram atingidas em 9h, 8h50min e 8h40min, respectivamente. As pastas com substituição de 1% de PAE (1PR e 1P) apresentaram curva de evolução da temperatura próxima à verificada para a pasta REF, tanto no estágio de aceleração quanto de desaceleração.

O resultado verificado para substituição de 1% de PAE em pasta de cimento está de acordo com o trabalho de Al-Zaid et al. (1997), que observaram que a incorporação de 0,5% e

1% de PAE não afetaria o TP, apresentando desempenho semelhante ao constatado para amostra controle (sem PAE). Também na pesquisa de Fares et al. (2016), que avaliou substituições de PAE no cimento com diferentes teores, verificou que a incorporação de até 0,4% de PAE não afetou o tempo de fim de pega.

As tendências verificadas nos resultados do presente trabalho estão de acordo com Vargas, Masuero e Vilela (2006), que utilizando cimento CP II-Z 32, adições de 0%, 5%, 15% e 25% de PAE na pasta de cimento e ensaio de calor de hidratação com garrafas semi-adiabáticas, verificaram o efeito retardador proporcionado para o PAE. Os picos do período de aceleração ocorreram aproximadamente com 10h (0%), 22h (5%), 46h (15%) e 78h (25%). Os autores também verificaram que o aumento do teor de PAE na pasta de cimento resultaram na redução das temperaturas máximas do pico do período de aceleração.

É possível verificar diferença entre os resultados do ensaio de TP e de ETSA. Os tempos verificados na ETSA são superiores aos tempos apresentados no ensaio de TP. Na pasta REF, o tempo de fim de pega ocorreu com 3h26min, enquanto que na ETSA, o final do período de aceleração ocorreu em 9h aproximadamente. Nas pastas de cimento 10PR, o fim de pega pelo ensaio TP ocorreu com 23h06min, e na ETSA o final do período de aceleração ocorreu com aproximadamente 50h. Estas diferenças também podem ser verificadas no trabalho de Vargas, Masuero e Vilela (2006), que utilizaram a norma brasileira para determinação do TP e o ensaio calor de hidratação para a evolução da temperatura no processo de hidratação das pastas de cimento. Para Fares et al. (2006), que utilizaram equipamento de Vicat automático, os resultados de TP e de calor da evolução da temperatura de hidratação foram semelhantes.

Conforme informado no item 3.2.2.1, a determinação da quantidade de RFC na composição das pastas de cimento (PR) foi realizada a partir da estimativa dos teores de Zn no PAE e de Ca no RFC. Com a realização da análise de ICP-OES, ocorrida após a finalização dos ensaios de TP e ETSA, foi possível verificar que 15% de Zn no PAE foi subestimado, uma vez que o resultado da análise (Tabela 15) indicou 24,06% de Zn. Para o RFC o teor de 90% de Ca foi superestimado, pois o ensaio indicou 51,66% (Tabela 15). Além disso, a utilização do RFC buscava a incorporação de um resíduo contendo Ca reativo capaz de formar compostos hidratados, compensando o consumo de Ca para formação do hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sem que houvesse interferência no processo de hidratação do cimento. No entanto, conforme Tabela 17, o Ca está majoritariamente nas formas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , compostos não reativos.

No trabalho desenvolvido por Vargas (2002), os resultados do ensaio de TP das pastas de cimento contendo PAE, realizados com o aparelho de Vicat, não apresentaram resultados coerentes, o que levou o autor a avaliar o comportamento de pega através do ensaio de calor de hidratação. No presente trabalho, os resultados de TP realizados de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003b) não apresentaram um comportamento que permitisse definir uma tendência de comportamento, verificado, por exemplo, nas variações do tempo de início de pega (2P com tempo de início de pega inferior a amostra REF), e na diferença entre os tempos de fim de pega das pastas 5PR (17h40min) e 5P (10h). Estas variações podem estar associadas a variabilidade do ensaio definido na NBR NM 65 (ABNT, 2003b), cuja incerteza do resultado fica mais evidente na forma como é determinado o tempo de fim de pega. Estas questões motivaram a realização do ensaio de ETSA.

4.2.3 Difração de raios X e quantificação de fases pelo Método de Rietveld

As amostras das pastas de cimento apresentaram diversas fases cristalinas com diferentes simetrias e características estruturais complexas, observando-se uma elevada sobreposição dos picos de difração entre as fases indexadas. Esta característica, em específico, permite que os valores quantificados para uma determinada fase apresentem eventuais flutuações. No entanto, estas flutuações não significam que os resultados estejam em desacordo, apenas que os valores não podem ser considerados absolutos. Segundo Gobbo (2009), o cimento Portland é constituído por fases de composição química similar e padrão difratométrico complexo, apresentando sobreposição de picos difratados, elevando a dificuldade na identificação das fases.

Os difratogramas obtidos apresentaram picos que não excederam 6500 contagens. Embora apresentem resolução satisfatórias, não possuíam contagens suficientes para uma adequada relação sinal/ruído. Este fato mostrou-se especialmente prejudicial para a indexação e refinamento/ajuste dos picos de difração com baixa intensidade, próximos ao ruído de base. As Figuras dos difratogramas correspondentes aos resultados são apresentados no apêndice (Figuras 27 a 39).

A identificação das fases presentes nas pastas de cimento REF, PR e P foram realizadas através de DRX com refinamento pelo Método de Rietveld. A Tabela 19 apresenta as fases detectadas nas pastas, com diferentes combinações cimento e resíduos, nas idades de 1, 4 e 7 dias. Optou-se por apresentar os resultados através de escala: massa<5%, massa entre 5% e 30% e massa>30%, porque os resultados em porcentagem mássica, que se encontram no apêndice (Tabela 21), apresentaram variações não verificadas na bibliografia consultada,

sugerindo novas análises para aperfeiçoamento dos dados. Acredita-se que através da escala proposta seja possível visualizar tendências de comportamento e relacionar estes resultados com aqueles verificados na ETSA.

Tabela 19 – Fases detectadas nas amostras de pasta de cimento pelo Método de Rietveld.

Fases	Fichas cristalográficas	REF			1PR			1P			10PR		10P	
		1 dia	4 dias	7 dias	1 dia	4 dias	7 dias	1 dia	4 dias	7 dias	4 dias	7 dias	4 dias	7 dias
Ca(OH) ₂	ICSD: 15471	34,9	65,1	44,67	10,91	24,08	32,76	40,25	38,18	42,36	13,32	21,34	14,1	7,05
CaCO ₃	ICSD: 18164	10,44	2,21	nd	nd	0,56	4,6	1,67	5,49	3,41	0,004	0,57	3,76	1,44
CaO	ICSD: 51409	0,59	0,63	0,28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ca ₂ SiO ₄	COD: 9012792	nd	nd	nd	0,65	22,87	0,23	6,21	0,63	5,45	23,07	7,79	9,97	13,02
Ca ₃ SiO ₅	COD: 9015421	24,92	25,42	48,14	66,56	29,94	41,76	31,53	32,18	24,9	44,62	18,02	30,16	0,89
Ca ₃ Si ₂ O ₇	COD: 9012094	6,05	0,067	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Al ₂ O ₃ ·3CaO	ICSD: 151369	0,98	0,93	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂	ICSD: 80127	4,37	0,003	2,03	4,58	1,47	4,26	nd	1,71	7,1	1,33	19,2	4,14	48,12
CaZn ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	ICSD: 50178	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	2,64	6,73	6,41
ZnFe ₂ O ₄	ICSD: 75097	nd	nd	nd	0,65	nd	0,53	0,61	2,77	0,71	1,52	2,84	6,1	5,81
ZnO	ICSD: 31052	nd	nd	nd	nd	0,11	2,64	nd	nd	nd	0,85	8,28	3,41	2,1
Fe ₃ O ₄	COD: 1010369	nd	nd	nd	nd	6,47	nd	nd	nd	nd	4,78	10,53	2,1	0,03
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	ICSD: 14296	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,96	0,89	3,99	1,23
Ca ₂ (FeAl)O ₅	ICSD: 9197	11,79	0,02	0,28	6,91	4,95	5,12	8,15	7,73	5,69	nd	nd	nd	nd
Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₃ ·26H ₂ O	ICSD: 155395	0,28	0,005	0,03	nd	1,08	0,73	3,3	0,6	nd	4,87	nd	4,58	0,39
CaSO ₄ ·2H ₂ O	ICSD: 2058	nd	nd	nd	0,81	nd	1,19	0,001	1,68	nd	nd	nd	nd	nd
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	ICSD: 69060	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,72	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MgO	COD: 9000500	4,46	5,53	3,89	4,01	5,15	5,68	3,64	7,55	4,44	0,53	6,19	2,98	9,92
SiO ₂	COD: 5000035	1,16	0,04	0,26	0,003	nd	0,4	0,82	nd	nd	0,3	1,44	1,97	1,42
CaAl ₂ O ₄	ICSD: 157457	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	2,75	nd	nd	nd	nd
Al ₂ SiO ₅	ICSD: 30679	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K ₂ SO ₄	ICSD: 2408	nd	nd	nd	4,51	3,26	0,01	0,79	1,22	0,65	nd	nd	nd	nd
K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	ICSD: 100420	nd	nd	nd	0,36	nd	0,01	2,07	nd	2,47	nd	nd	nd	nd
CaMgSi ₂ O ₆	ICSD: 5205	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,75	0,21	5,95	2,1
R _w		5,54	5,91	4,7	4,36	6,37	4,6	5,54	5,59	4,82	5,32	4,55	4,02	5,89
R _{exp}		3,93	3,84	3,87	3,63	3,75	3,74	3,91	3,77	3,93	3,48	3,69	3,73	3,61
GOF		1,4	1,53	1,21	1,2	1,69	1,23	1,41	1,48	1,22	1,52	1,23	1,07	1,63

*= massa<5%; **= massa entre 5% e 30%; ***= massa>30%;

nd= não detectada;

ICSD= Inorganic Crystal Structure Database; COD= Crystallography Open Database;

R_w= índice ponderal; R_{exp}= índice esperado; GOF= goodness-of-fit.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 19 estão relacionadas as fases identificadas nas pastas de cimento com diferentes combinações e idades. As pastas de cimento com incorporação de resíduos apresentaram, além das fases verificadas para o cimento anidro e hidratado, os compostos característicos do PAE, tais como ZnFe₂O₄, ZnO e Fe₃O₄.

Abaixo seguem considerações sobre as fases cristalinas presentes em cada composição de pasta de cimento (Tabela 19), assim como a relação das mesmas com os resultados verificados no ensaio ETSA (item 4.2.2):

Pastas REF

Nas pastas REF foram identificadas as mesmas fases nas idades de 1 e 4 dias, sendo que na pasta com 7 dias não foi encontrado CaCO_3 . Os picos com as maiores contagens apresentaram sobreposição de fases, com exceção das fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na posição $17,89^\circ 2\theta$, e CaCO_3 na posição $29,41^\circ 2\theta$, que estavam isolados, sem sobreposição.

Nas amostras REF foram identificadas fases características do cimento anidro e hidratado nas 3 idades: Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. As fases com massa >30% foram $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas idades de 1, 4 e 7 dias e Ca_3SiO_5 na amostra com 7 dias. No entanto as fases $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca_2SiO_4 , presentes no cimento anidro, não foram evidenciadas.

Em quantidades de massa <5% foram identificados CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}$, $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ e SiO_2 nas idades de 1, 4 e 7 dias, $\text{Ca}_2(\text{FeAl})\text{O}_5$ e $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ aos 4 e 7 dias, MgO nas idades de 1 e 7 dias e CaCO_3 aos 4 dias.

A presença do CaCO_3 nas idades de 1 e 4 dias pode ser atribuída ao material carbonático presente no cimento CP V – ARI, que permite até 5% de adição mineral conforme NBR 5733 (ABNT, 1991).

Pastas 1PR e 1P

Nas pastas P verificou-se a redução do número de fases com a evolução da hidratação, com ausência das fases $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 e $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ aos 4 dias e as fases $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aos 7 dias. Já nas pastas PR ocorreu o aumento no número de fases na medida em que o tempo de hidratação avançava, com a identificação de CaCO_3 , ZnO e $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ aos 4 e 7 dias

Entre as fases que motivaram o aumento de compostos com a evolução da hidratação nas pastas 1PR está $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, detectada nas idades de 4 e 7 dias. A formação da referida fase ocorre nos estágios iniciais da hidratação do cimento e é característica do período de aceleração. (MEHTA e MONTEIRO, 2008; QUARCIONI, 2008; BULLARD et al., 2011; RIDI et al., 2011; HU et al., 2014). A ausência da mesma na idade de 1 dia possivelmente não tenha afetado a hidratação, pois os resultados da ETSA (4.2.2), indicaram pequena diferença quando as pastas 1PR e 1P foram comparadas com a pasta REF.

Já na pasta 1P, a fase $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ foi detectada nas idades de 1 e 4 dias, mas não foi identificada aos 7 dias.

A fase CaCO_3 , verificada nas pastas REF, também foi detectada nas pastas 1PR e 1P. As pastas 1PR, que contém RFC, foram detectadas em quantidade inferior às pastas 1P, que contém apenas a incorporação de PAE. Como quantidade de RFC presente na amostra é relativamente baixa, em torno de 0,06% em massa, não foi possível associar a formação de algum composto a presença deste resíduo.

Quanto às fases oriundas do PAE, as pastas 1PR e 1P apresentaram massa <5% para ZnFe_2O_4 nas amostras 1PR com 1 e 7 dias e 1P com 1, 4, e 7 dias. O ZnO também foi verificado em massa <5% nas amostras 1PR com 4 e 7 dias. Já Fe_3O_4 foi detectado apenas na amostra 1PR com 4 dias, cuja massa ficou entre 5% e 30%.

No entanto, não foi possível verificar a formação do hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nas pastas PR e P, que continham 1% de PAE incorporado. De acordo com o resultado de ICP que indicou 24,06% de Zn no PAE (Tabela 15), a massa de Zn presente nestas pastas de cimento é de aproximadamente 0,24%. Avaliando quantidade de 0,1% de Zn em amostra de C_3S com idade de 28 dias, Mellado et al. (2013) verificaram que a pasta de cimento apresentava traços de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com picos de reduzida intensidade. Na mesma idade a pasta contendo 1% de Zn, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ desapareceu e a quantidade de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainda foi classificada como traço. Desta forma, a ausência de hidrozincato de cálcio nas pastas 1PR e 1P pode estar associada a performance das mesmas no ensaio de ETSA, no qual REF, 1PR e 1P apresentaram desempenho semelhante.

Comparadas às fases das pastas REF com 1PR e 1P, verifica-se que os compostos da hidratação, e por consequência da solidificação e desenvolvimento da resistência mecânica, estão presentes em quantidades semelhantes. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que de acordo com Weeks et al. (2008) e Mellado et al. (2013) teria sua formação atrasada nas idades iniciais de pastas contendo Zn em razão da formação de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentaram quantidade de massa >30% nas amostras 1PR com 7 dias e 1P nas 3 idades, semelhante ao verificado para a pasta REF nas 3 idades.

Para a fase $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, as quantidades verificadas nas pastas REF e 1PR apresentaram massa <5% nas 3 idades. Já nas pastas 1P, a fase não foi detectada na idade de 1 dia, com massa <5% aos 4 dias e massa entre 5% e 30% aos 7 dias.

A presença de PAE nas pastas de cimento 1PR e 1P ocasionou a redução na quantidade dos compostos da hidratação (Ca(OH)_2 , $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), mas em quantidade tal que não afetou de forma significativa a ETSA (4.2.2) quando estas foram comparadas a pasta REF.

Pastas 10PR e 10P

Para as pastas 10PR e 10P não foram apresentados os resultados do refinamento pelo Método de Rietvel das amostras com 1 dia de idade, pois as contagens dos picos de difração foram insuficientes para a realização do refinamento.

As pastas 10PR com 4 dias e 10P com 4 e 7 dias apresentaram 14 fases distintas: Ca(OH)_2 , CaCO_3 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnFe_2O_4 , ZnO , Fe_3O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, MgO , SiO_2 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Foram detectadas 13 fases para amostra 10PR com 7 dias, que não continha apenas a fase $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Considerando que foi a única diferença entre as 4 pastas com 10% de PAE, a ausência da fase $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ em 10PR com 7 dias pode ser explicada pela sobreposição de picos, dificultando a identificação desta fase. No que se refere as diferenças nas quantidades presentes nas amostras, 8 fases apresentam resultados distintos: Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnFe_2O_4 , ZnO , Fe_3O_4 , MgO e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

As fases procedentes do PAE e presentes nas pastas de cimento 10PR e 10P são as mesmas verificadas nas pastas 1PR e 1P, mas em quantidade superior, o que era de se esperar pela diferença no teor de PAE, que nas pastas 10PR e 10P é de 10% em massa. A fase ZnFe_2O_4 esteve presente em massa < 5% nas pastas 10PR e em massa entre 5% e 30% na pasta 10P. As fases ZnO e Fe_3O_4 foram detectadas com massa < 5% nas amostras 10PR com idade de 4 dias e 10P com idades de 4 e 7 dias. Na amostra 10PR com idade de 7 dias a massa das fases ZnO e Fe_3O_4 ficou entre 5% e 30%. Vargas, Masuero e Vilela (2006) também detectaram ZnFe_2O_4 e Fe_3O_4 nas pastas de cimento contendo 5%, 15% e 25% de PAE (13,3% de Zn em massa) aos 7 e 28 dias de idade, mas não verificaram ZnO . A presença da fase ZnO não corrobora com os resultados encontrados por Vargas, Masuero e Vilela (2006), que não identificaram ZnO nas pastas de cimento. Este fato pode estar associado ao teor de Zn no PAE, uma vez que neste trabalho a quantidade de Zn foi superior (24,06%) ao verificado pelos autores citados (13,3%).

O hidrozincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi detectado nas pastas 10PR e 10P em quantidades diferentes. Enquanto nas pastas 10PR foi identificado com massa < 5%, nas

pastas 10P apresentou massa entre 5% e 30%. A presença do $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está associado a existência de Zn na pasta de cimento. Brehm (2004), Vargas, Masuero e Vilela (2006) e Mellado (2013) também identificaram o hidrozincato de cálcio nas pastas na presença de Zn. A presença do $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas amostras 10PR e 10P e a ausência do mesmo nas pastas 1PR e 1P pode ser apontada como um dos fatores que influenciaram as diferenças verificadas na ETSA.

Mesmo em quantidades inferiores às verificadas para as pastas REF, 1PR e 1P, a fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ também estava presente nas pastas 10PR e 10P. Enquanto nas primeiras predominavam quantidades de massa >30%, para 10PR e 10P foram detectadas massas entre 5% e 10%. De acordo com Mellado et al., 2013, quando a quantidade de PAE presente na pasta de cimento aumenta, é possível observar crescimento na quantidade de fases contendo Zn, e redução na quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, indicando o efeito do Zn na formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e na hidratação das pastas de cimento. (MELLADO et al., 2013).

O $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ também foi detectado nas pastas 10PR e 10P, em quantidade superior a verificada nas demais pastas de cimento. Em razão da quantidade de PAE presente nestas pastas, e do retardo verificado na ETSA, esperava-se que este composto da hidratação do cimento estivesse em quantidade inferior às demais pastas. O resultado verificado para a amostra 10P com idade de 7 dias sinalizou massa >30% e elevada sobreposição dos picos de difração, podendo colocar em dúvida a quantidade identificada para esta amostra.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para observar de forma mais clara o efeito do PAE na pasta de cimento, optou-se por apresentar as micrografias com 10% de substituição de PAE, onde as modificações promovidas pelos componentes do resíduo são mais pronunciadas, permitindo maior entendimento sobre efeito da incorporação do PAE na hidratação do cimento. A Figura 25 apresenta as micrografias com análise via EDS das pastas de cimento obtidas pelo ensaio de MEV.

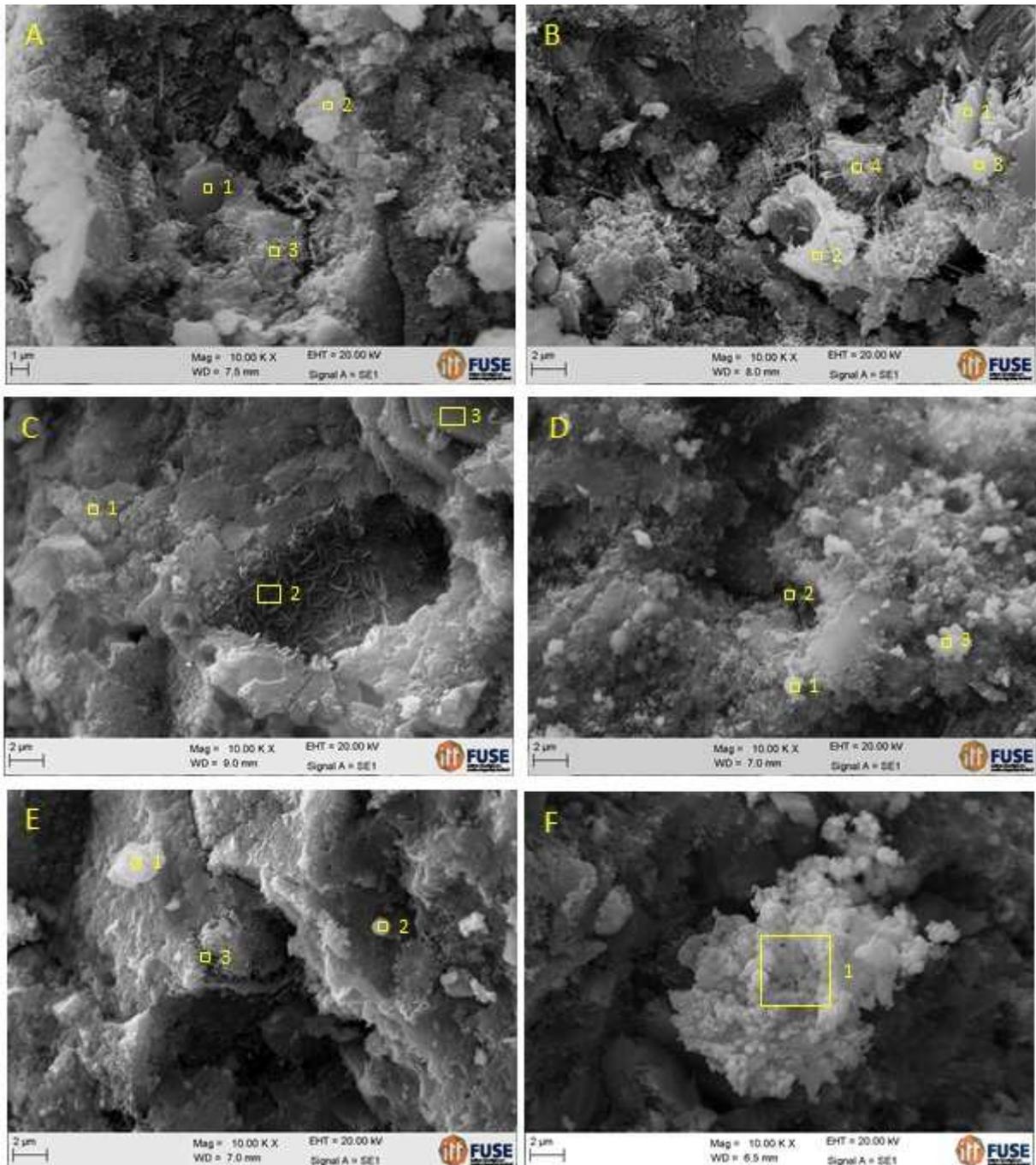


Figura 25 – Micrografias com EDS das pastas de cimento com aumento de 10.000x: (A) REF aos 4 dias, (B) REF aos 7 dias, (C) 10PR aos 4 dias, (D) 10PR aos 7 dias, (E) 10P aos 4 dias e (F) 10P aos 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias das pastas de cimento REF, 10PR e 10P nas idades de 4 e 7 dias, com a sinalização dos pontos nos quais foi realizada análise química qualitativa via EDS. A porcentagem em massa dos elementos nos pontos sinalizados é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 – EDS dos pontos identificados nas pastas de cimento da Figura 25.

Elemento	Figura - Ponto (% massa)																
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	B-4	C-1	C-2	C-3	D-1	D-2	D-3	E-1	E-2	E-3	F-1
O	46,22	59,02	36,67	61,7	52,65	62,23	49,27	47,6	35,33	60,72	42,98	48,64	40,12	60,16	50,53	50,96	35,82
Ca	41,35	26,04	39,81	28,87	32,62	27,09	35,79	17,43	36,14	24,43	9,02	31,71	12,51	23,61	25,3	34,62	6,92
Si	7,13	10	12,88	4,77	12,28	7,9	12,29	8,45	10,27	3,31	5,33	7,41	4,17	8,07	8,48	11,14	3,92
Fe	1,37	1,07	nd	nd	1,11	nd	nd	14,43	3,98	1,66	29,37	6,78	26,09	2,77	11,01	nd	33,81
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,62	5,43	nd	9,12	nd	17,11	2,48	2,38	nd	17,37
Al	1,11	2,08	1,57	3,95	0,88	1,89	1,75	1,32	1,89	6,49	nd	nd	nd	1,58	1,48	1,68	nd
K	1,04	0,87	1,31	0,71	0,45	0,88	0,91	nd	1,5	0,48	1,06	1,81	nd	nd	0,81	1,6	nd
Mg	1,79	0,92	7,76	nd	nd	nd	nd	1,52	2,91	1,29	3,11	nd	nd	1,32	nd	nd	nd
Mn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,63	nd	2,16							
Cl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,79	1,64	nd						
Na	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,99	nd							
S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,79	nd							
Br	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,66	nd	nd	nd	nd	nd
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

nd: não detectado.

Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando as imagens da Figura 25 juntamente com o resultado do EDS apresentado na Tabela 20 é possível verificar o que segue:

Nas Figuras 25A e 25B, que apresentam as pastas de cimento REF, pode-se verificar fases anidras e produtos do processo de hidratação. Com 4 dias de idade (26A), a morfologia e a composição química indicam a presença de portlandita (1), C-S-H (2) e C₃S (3). Com 7 dias de idade (26B) também são verificados portlandita (1) e C-S-H (2 e 4). Mesmo sem o mapeamento por EDS, na matriz também são visualizadas estruturas em formato de agulhas, sugerindo a presença de etringita.

As Figuras 25C e 25D, que apresentam as pastas de cimento 10PR, exibem pontos com a presença de Zn, Fe, além de quantidades menores de Cl, Na e S, evidenciando a presença do PAE nas amostras. A forma e a composição química do ponto 26C-3 sugere tratar-se de CH. O ponto 26C-2, que visualmente apresenta estruturas semelhantes as agulhas de etringita, contém Ca (36,14%), Si (10,27%), Fe (3,98%), Zn (5,43%), Mg (2,91%) e Al (1,89%). Mesmo que o mapeamento por EDS tenha identificado Fe e Zn no ponto 26C-2, que pode estar associado ao efeito pera de ionização¹, a análise de DRX identificou etringita

¹ É preciso considerar que o resultado do espectro de EDS recebe contribuição do efeito denominado “pera de ionização”, no qual o ponto da amostra atingida pelos raios X forma um volume de interação. O volume pode atingir diâmetros de vários micrômetros e o tamanho depende da composição da amostra e da energia do feixe. (HINRICHS, 2014).

($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) na pasta 10PR com 4 dias. A estrutura esférica do ponto 26D-1 apresenta Fe (29,37%) e Zn (9,12%), podendo se tratar de uma partícula de PAE.

Nas Figuras 25E e 25F, que apresentam as pastas de cimento 10P nas idades de 4 e 7 dias, respectivamente, também podem ser verificados os elementos Fe e Zn, indicando a presença de PAE nas amostras. O ponto 26F-1 apresenta elevada quantidade de Fe (33,81%) e Zn (17,37%), sugerindo que sejam partículas de PAE aglomeradas.

A análise de MEV de Fares et al. (2016) nas pastas contendo PAE (2,5% e 3%) com idade de 28 dias, não identificou cristais de etringita. No entanto, a análise de DRX indica a presença de etringita nas pastas 10PR com 4 dias, 10P com 4 dias e 10P com 7 dias. A análise visual das micrografias indica a presença de etringita nos pontos 26C-2, 26D-2 e 26E-3, mas o mapeamento por EDS identificou Fe e Zn nos pontos 26C-2 (Fe 3,98% e Zn 5,43%) e 6,78% de Fe no ponto 26D-2. Em 26E-3 estão presentes: O (50,53%), Ca (34,62%), Si (11,14%), Al (1,68%) e K (1,6%).

O hidrozincato de cálcio foi identificado pela técnica de DRX nas pastas 10PR e 10P, e no mapeamento por EDS foi possível verificar pontos contendo Zn e Ca (26C-1, 26C-3, 26D-3, mas na presença de Fe e Si, o que não permite afirmar tratar-se de hidrozincato de cálcio.

Com o objetivo de avaliar a distribuição dos elementos na pasta de cimento, a Figura 26 apresenta o mapeamento por raios X característico da amostra 10P aos 7 dias.

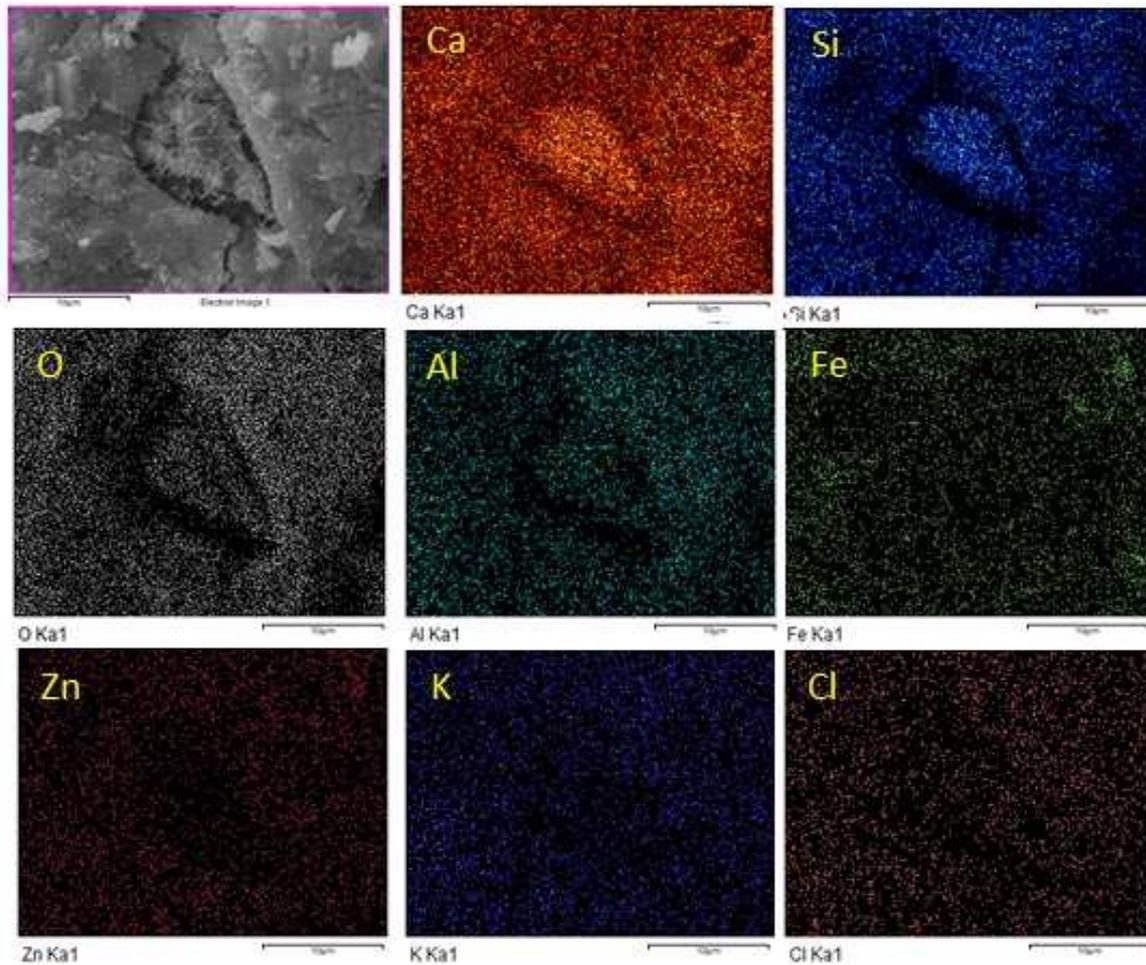


Figura 26 – Mapeamento de raios X característicos da amostra de pasta de cimento 10P aos 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 26 é possível verificar a ampla distribuição do Ca e Si, elementos majoritários do cimento, por toda matriz. Os elementos Fe, Zn e Cl, presentes no PAE, também apresentam ampla distribuição, sendo que o Zn e o Cl em menor quantidade que os demais.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais sobre os resultados desta pesquisa, e as sugestões para trabalhos futuros a serem desenvolvidos em complementação a este trabalho.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais referem-se aos materiais e métodos empregados no desenvolvido deste trabalho, e aos resultados verificados na caracterização dos resíduos, do tempo de pega das pastas de cimento com substituição de resíduos e das análises das pastas em estado endurecido.

Quanto à caracterização física, química e microestrutural das amostras de PAE e RFC:

O tamanho médio das partículas do PAE é de 0,69 μm e de 29,06 μm para o RFC.

Quanto a massa específica, o PAE com 4,21 g/cm^3 apresenta maior massa que o RFC com 2,37 g/cm^3 . Também na análise de área superficial específica, o PAE com 3,75 m^2/g apresentou área superior ao RFC com 1,26 m^2/g .

A caracterização química elementar do PAE indicou 24,06% de Zn, sinalizando teor superior as caracterizações do resíduo realizadas até 2006. Para o RFC, o Ca com 51,66% foi o elemento predominante.

A DRX com quantificação de fases pelo Método de Rietveld do PAE indicou um resíduo policristalino, com ZnFe_2O_4 , ZnO, Fe_3O_4 e CaFe_2O_4 como fases predominantes. O RFC também apresenta estrutura policristalina com destaque para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 .

As micrografias do MEV demonstraram o PAE com morfologia predominante na forma esférica, com a presença de partículas com formas angulares. Para o RFC verificou-se a presença de formas angulares e subangulares.

Quanto à avaliação da influência da incorporação combinada dos resíduos no tempo de pega e na evolução da temperatura das pastas de cimento obtidas:

O aumento do teor de PAE e RFC nas pastas de cimento não implicou em aumento no consumo de água para a obtenção da água de consistência definida pela NBR NM 43 (ABNT, 2003a).

Quanto ao tempo de pega realizado de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003b), constatou-se uma relação direta entre o aumento dos teores de PAE e o tempo de fim de pega.

A pasta de cimento com 1% de substituição de PAE e 0,06% de RFC (1PR) apresentou tempo de fim de pega 17,5% superior ao verificado para a pasta REF. Entre as composições com incorporação de resíduos, esta exibiu o melhor desempenho de tempo de pega.

A evolução da temperatura semi-adiabática confirmou a tendência de aumento no retardo do tempo de pega com o aumento da incorporação de resíduos verificada no ensaio de tempo de pega. As pastas com substituição de 1% de PAE (1PR e 1P) apresentaram curvas de evolução da temperatura próximas à verificada para a pasta REF.

As temperaturas máximas também foram influenciadas pela incorporação de PAE. A partir de 3% de substituição de PAE verificou-se redução nas temperaturas máximas no ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática. Esta característica torna o uso do PAE interessante nas situações em que se deseja diminuir o calor de hidratação do cimento, como em grandes blocos de fundação e barragens.

A presença de RFC nas pastas de cimento influenciou no formato das curvas de evolução da temperatura nas amostras com 3% de PAE (3PR e 3P) e com 10% de PAE (10PR e 10P). Nestas pode-se verificar que as amostras sem RFC (P) iniciaram o período de aceleração antes daquelas com RFC (PR), sinalizando que a incorporação de RFC, com estes teores de PAE, resultaram em maior retardo no TP.

A DRX com quantificação de fases pelo Método de Rietveld detectou ao todo 24 fases cristalinas considerando as pastas REF, 1PR, 1P, 10PR e 10P nas idades de 1, 4 e 7 dias. As amostras 1PR e 1P apresentaram as fases presentes no PAE ($ZnFe_2O_4$, ZnO e Fe_3O_4), mas também os compostos da hidratação do cimento ($Ca(OH)_2$, $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$ e $Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ em quantidade próxima a verificada para as pastas REF. Nas amostras 10PR e 10P foram identificados hidrozincado de cálcio ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$), além de maior quantidade das fases presentes no PAE comparado as pastas 1PR e 1P.

As pastas de cimento 1PR e 1P (substituição de 1% por PAE) apresentaram evolução da temperatura semelhante a verificada para a pasta REF, sugerindo que nesta quantidade a incorporação do PAE não afetaria de forma significativa as reações de hidratação do cimento.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento e os resultados desta pesquisa permitem sugerir outras abordagens sobre incorporação de PAE e RFC na produção de artefatos de cimento:

- Mensurar o calor de hidratação do cimento através de calorímetro isotérmico;
- Realizar ensaios de análise térmica (TG/DTA) a fim de verificar as alterações na hidratação das pastas com a incorporação dos resíduos.
- Testar outros parâmetros para obtenção dos difratogramas de DRX, com o objetivo de obter maior intensidade (contagens) dos picos de difração.
- Realizar ensaios mecânicos de resistência à compressão e resistência à flexão;
- Realizar a caracterização ambiental dos produtos obtidos de acordo com as normas NBR 10005 e NBR 10006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) n. 120: Materiais para Fundição – Determinação da Perda ao Fogo. São Paulo, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR NM 43**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003a.

_____. **NBR NM 65**: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003b.

_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

_____. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

ACHTERNBOSCH, Matthias; BRÄUTIGAM, Klaus-Rainer; HARTLIEB, Nicola; KUPSCH, Christel; RICHERS, Ulf; STEMMERMANN, Peter. Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete. **Waste Manage & Research**. n. 23, p. 328–337, 2005.

AIQIN, Wang; CHENGZHI, Zhang; NINGSHENG, Zhang. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. **Cement and Concrete Research**. n 29, p. 1721-1726, 1999.

ALARCON-RUIZ, Lucia; PLATRET, Gerard; MASSIEU, Etienne; EHRLARCHER, Alain. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**. n 35, p. 609–613, 2005.

ALMEIDA, Henrique Cesar; SILVEIRA, Cristian Berto da; ERNANI, Paulo Roberto; CAMPOS, Mari Lucia; ALMEIDA, Denice. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (*DREGS*). **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.

ALMUTLAQ, Fahad M. **Aspects of the use of electric arc furnace dust in concrete**. 2011. 301 f. Thesis (Doctor of Philosophy in the School of Civil Engineering) College of Engineering and Physical Sciences. The University of Birmingham, Birmingham-UK, 2011.

AL MUTLAQ, F. M.; PAGE, C.L. Effects of electric arc furnace dust on susceptibility of steel to corrosion in chloride-contaminated concrete. **Construction and Building Materials**. n. 39, p. 60–64, 2013.

AL-ZAID, Rajeh Z.; AL-SUGAIR, Faisal H.; AL-NEGHEIMISH, Abdulaziz I. Investigation of potential uses of electric-arc furnace dust (EAFD) in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 27, n. 2, p. 267-278, 1997.

ARNOLD, Morgana Cristina; VARGAS, Alexandre Silva de. Estudo da viabilidade técnica do uso do pó de aciaria elétrica em geopolímeros. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 70., 2015, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** São Paulo: Associação

Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2015. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/anais>>. Acesso em: 17 set. 2015.

ASAVAPISIT, Suwimol; NAKSRICHUM, Siripat; HARNWAJANAWONG, Naraporn. Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. **Cement and Concrete Research**. n. 35, p. 1042–1049, 2005.

BARBOSA, Raquel Chamone. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para produção de cal e captura de dióxido de carbono**. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste Management**. n. 26, p. 689–698, 2006.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**, v.1, 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232.

BAZZONI, Amélie; MA, Suhua; WANG, Qianqian; SHEN, Xiadong; CANTONI, Marco; SCRIVENER, Karen L. The Effect of Magnesium and Zinc Ions on the Hydration Kinetics of C₃S. **Journal of the American Ceramic Society**. n. 97(11), p. 3684-3693, 2014.

BERGAMIN, F. N.; ZINI, C. A.; GONZAGA, J. V.; BORTOLAS, E. Resíduo de fábrica de celulose e papel: lixo ou produto. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS EM FLORESTAS, Botucatu, 1994. **Anais...** Botucatu: FEPAF, 1994. p. 97-120.

BRASIL. **Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 09 fev. 2015.

BREHM, F. A.; GRAFFITTI, D. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F.; MAFALDO, I. A. Caracterização química, térmica e estrutural de pós de aciaria elétrica. In: XXXII Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais, 2001, Salvador. **Anais...** Salvador: Divisão técnica de fusão, refino e solidificação dos metais, 2001. p. 67-75.

BREHM, Feliciane Andrade. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

BRUCKARD, W. J.; DAVEY, K. J.; RODOPOULOS, T.; WOODCOCK, J. T.; ITALIANO, J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. **Int. J. Miner. Process**. n. 75, p. 1 – 20, 2005.

BULLARD, Jeffrey W.; JENNINGS, Hamlin M.; LIVINGSTON, Richard A.; NONAT, Andre; SCHERER, George W.; SCHWEITZER, Jeffrey S.; SCRIVENER, Karen L.; THOMAS,

Jeffrey J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. n. 41, p. 1208-1233, 2011.

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

CALHEIRO, Daiane. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinza de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2011.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO (CBIC). **Consumo mensal de cimento** – por UF, Grandes Regiões e Total Brasil. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>>. Acesso em: 09 set. 2016.

CARRANZA, Francisco; ROMERO, Rafael; MAZUELOS, Alfonso; IGLESIAS, Nieves. Recovery of Zn from acid mine water and electric arc furnace dust in an integrated process. **Journal of Environmental Management**. n. 165, p. 1715-183, 2016.

CINCOTTO, Maria Alba. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**, v.1, 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 381-413.

CINCOTTO, Maria Alba; QUARCIONI, Valdecir Ângelo; JOHN, Vanderley Moacyr. Cal na Construção Civil. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, v.1, 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. p. 695-726.

CUBUKCUOGLU, B.; OUKI, S. K. Solidification/stabilisation of electric arc furnace waste using low grade MgO. **Chemosphere**. n. 86, p. 789–796, 2012.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. Disponível em:< <https://archive.org/stream/elementsofxraydi030864mbp#page/n9/mode/2up>> Acesso em: 23 jul. 2015.

DAVIDSON, Gary. **Waste Management Practices: Literature Review**. Dalhousie University - Office of Sustainability, 2011. Disponível em: <<https://www.dal.ca/content/dam/dalhousie/pdf/sustainability/Waste%20Management%20Literature%20Review%20Final%20June%202011%20%281.49%20MB%29.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2015.

DEMIRBAS, Ayhan. Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. **Energy Conversion and Management**. n. 52, p. 1280–1287, 2011.

DORES, A. M. B. das; CHAGAS, F. B. das; MATTOS, R. L. G. de; GONÇALVES, R. M. **Papel e Celulose. Panorama Setorial: Setor Florestal, Celulose e Papel**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Rio de Janeiro, p. 109 - 134. 2007.

DUTRA, A. J. B.; PAIVA, P. R. P.; TAVARES, L. M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. **Minerals Engineering**. n. 19, p. 478–485, 2006.

ELGALHUD, Abdurrahman A.; DHIR, Ravindra K.; GHATAORA, Gurmel. Limestone addition effects on concrete porosity. **Cement and Concrete Composites**. n. 76, p. 222-234, 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Method 3015a - Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>>. Acesso em: 15 de junho de 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Solidification/Stabilization Resource Guide**. 1999. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/solidstab_res_guide.pdf>. Acesso em: 02 de junho de 2016.

FARES, Galal; AL-ZAID, Rajeh Z.; FAUZI, Amir; ALHOZAIMY, Abdurrahman M.; AL-NEGHEIMISH, Abdulaziz I.; KHAN, M. Iqbal. Performance of optimized electric arc furnace dust-based cementitious matrix compared to conventional supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**. n. 112, p. 210–221, 2016.

FISCHER, C.; LEHENER, M.; MCKINNON, D.L. **Overview of the use of landfill taxes in Europe**. Disponível em: <http://scp.eionet.europa.eu/publications/WP2012_1/wp/WP2012_1>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2015.

GRILLO, Felipe Fardin. **Recuperação de Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento portland**. 2009. 273 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GUÉZENNEC, Anne-Gwénaëlle; HUBER, Jean-Christophe; PATISSON, Fabrice; SESSIECQ, Philippe; BIRAT, Jean-Pierre; ABLITZER, Denis. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. **Powder Technology**. n. 157, p. 2–11, 2005.

HERNÁNDEZ, José Anzaldo. **Lignina Organosolv de Eucalyptus Dunnii Maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HINRICHS, Ruth. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. Livro eletrônico.

HU, Jiong; GE, Zhi; WANG, Kejin. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**. n. 50, p. 657-663, 2014.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Apresentação – o setor em números**. Disponível em: <<<http://www.bracelpa.org.br/web/pt/institucional/apresentacao.htm>>>. Acesso em: 13 de jul. de 2015.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **O aço – Processo siderúrgico**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--etapas.asp>>. Acesso em: 09 de set. 2015.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2016 – dados 2014/2015**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>>. Acesso em: 04 set. 2016a.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Dezembro 2015 – produção siderúrgica brasileira**. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/arquivos/estatisticas/Preliminar_Dezembro_2015.pdf>. Acesso em: 04 de set. 2016b.

KAVOURAS, P.; KEHAGIAS, T.; TSILIKA, I.; KAIMAKAMIS, G.; CHRISAFIS, K. Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**. n. A139, p. 424–429, 2007.

KNOP, Yaniv; PELED, Alva. Setting behavior of blended cement with limestone: influence of particle size and content. **Materials and Structures**. v. 49, p. 439-452, 2016.

KRAUSMANN, Fridolin; GINGRICH, Simone; EISENMENGER, Nina; ERB, Karl-Heinz; HABERL, Helmut; KOWALSKI, Marina Fischer. Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century. **Ecological Economics journal**. n. 68, p. 2696-2705, 2009.

KUKURUGYA, F.; VINDT, T.; HAVLÍK, T. Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects. **Hydrometallurgy**. n. 154, p. 20-32, 2015.

LAFORREST, Guylaine; DUCHESNE, Josée. Investigation of stabilization/solidification for treatment of electric arc furnace dust: Dynamic leaching of monolithic specimens. **Cement and Concrete Research**. n. 37, p. 1639–1646, 2007.

LEITE, Wellington Claiton. **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

MACHADO, Janaína G. M. S.; BREHM, Feliciane Andrade; MORAES, Carlos Alberto Mendes; SANTOS, Carlos Alberto dos; VILELA, Antônio Cezar Faria; CUNHA, João Batista Marimon da. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**. n. B136, p. 953-960, 2006.

MALA, Kanchan; MULLICK, A. K.; JAIN, K. K.; SINGH, P. K. Effect of relative levels of mineral admixtures on strength of concrete with ternary cement blend. **International Journal of Concrete Structures and Materials**. v. 7, n. 3, p. 239–249, 2013.

MALVIYA, Rachana; CHAUDHARY, Rubina. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. **Journal of Hazardous Materials**. n. B137, p. 267–276, 2006.

MANTELLATO, Sara; PALACIOS, Marta; FLATT, Robert J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**. n. 67, p. 286–291, 2015.

MARTINS, Fernanda Machado; REIS NETO, José Manoel dos; CUNHA, Carlos Jorge da. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**. n. 154, p. 417–425, 2008.

MASLEHUDDIN, M.; AWAN, F. R.; SHAMEEM, M.; IBRAHIM, M.; ALI, M.R. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. **Construction and Building Materials**. n. 25, p. 308–312, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MENAD, N.; AYALA, J. N.; CARCEDO, Fernando Garcia; AYUCAR, E. Ruiz; HERNANDEZ, A. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. **Waste Management**. n. 23, p. 483–491, 2003.

MELLADO, A.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYA, J.; MONZÓ J. Immobilization of Zn(II) in Portland cement paste: determination of microstructure and leaching performance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 112(3), p. 1377–1389, 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano nacional de resíduos sólidos**. Brasília, Agosto de 2012. Disponível em: <http://www.sinir.gov.br/documents/10180/12308/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf/e183f0e7-5255-4544-b9fd-15fc779a3657>. Acesso em: 18 mar. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Reciclagem de Metais no País**. Brasília, Novembro de 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256654/P5_7_RT83_Reciclagem_de_Metais_no_Pais.pdf/5d64a338-f6d7-426b-9f96-323892a5ba57. Acesso em: 18 jun. 2016.

MODOLO, R.; BENTA, A.; FERREIRA, V. M.; MACHADO, L. M. Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes. **Waste Management**. n. 30, p. 685–696, 2010.

MODOLO, R.; FERREIRA, V. M.; MACHADO, L. M.; RODRIGUES, M.; COELHO, I. Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge. **Waste Management**. n. 31, p. 370–377, 2011.

MODOLO, R.; SENFF, L.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M.; TARELHO, L. A. C. Lime mud from cellulose industry as raw material in cement mortars. **Materiales de Construcción**. v. 64, 2014.

MONTE, M. C.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; NEGRO, C. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**. n. 29, p. 293–308, 2009.

MOURÃO, M. B. et al. **Introdução à siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2011.

NEVES, Edney Melo. **Desenvolvimento de composição cerâmica para massas de monoporosa com o uso de resíduo da indústria de papel como fonte de carbonatos**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. Livro eletrônico.

NJEMA, Hela; BOUGHZALA, Khaled; BOUGHZALA, Habib; BOUZOUTA, Khaled. Structural analysis by Rietveld refinement of calcium and lanthanum phosphosilicate apatites. **Journal of Rare Earths**. v. 31, n. 9, p. 897, 2013.

NIUBÓ, M.; FERNÁNDEZ, A. I.; CHIMENOS, J. M.; HAURIE, L. A possible recycling method for high grade steels EAFD in polymer composites. **Journal of Hazardous Materials**. n. 171, p. 1139–1144, 2009.

NOCHAIYA, Thanongsak; SEKINE, Yoshika; CHOOPUN, Supab; CHAIPANICH, Arnon. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. **Journal of Alloys and Compounds**. n. 630, p. 1-10, 2015.

NORGATE, T. E.; JAHANSHAH, S.; RANKIN, W. J. Assessing the environmental impact of metal production processes. **Journal of Cleaner Production**. n. 15, p. 838-848, 2007.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A. The future of construction materials research and the seventh UN Millennium Development Goal: A few insights. **Construction and Building Materials**. n. 40, p. 729–737, 2013

PLATTE, Eduardo Barcelos. **Aplicação da lama de cal em solo de floresta de Pinus taeda e seus efeitos sobre a microbiota do solo e biodegradabilidade da serrapilheira**. 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2002.

QUARCIONI, Valdecir A. **Influência da Cal Hidratada nas Idades Iniciais da Hidratação do Cimento Portland – Estudo em Pasta**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

REIS, Haroldo Marinho dos. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. 2013. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

RIDI, Francesca; FRATINI, Emiliano; LUCIANI, Paola; WINNEFELD, Frank; BAGLIONI, Piero. Hydration kinetics of tricalcium silicate by calorimetric methods. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 364, p. 118–124, 2011.

RIO GRANDE DO SUL. **Lei no 11.520, de 03 de agosto de 2000**. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.al.rs.gov.br/legiscomp/arquivo.asp?idNorma=11&tipo=pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2015.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria de Meio Ambiente. **Código Estadual do Meio Ambiente**. Porto Alegre, p. 107. 2000.

RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos fornos elétricos a arco**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

ROCHA, Lisiane Kleinkauf da. **A simbiose industrial aplicada na interrelação de empresas e seus stakeholders na cadeia produtiva metal-mecânica na bacia do rio dos sinos**. 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2010.

SALIHOGU, G.; PINARLI, V. Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and Portland cement. **Journal of Hazardous Materials**. n. 153, p. 1110–1116, 2008.

SCHORCHT, Frauke; KOURTI, Ioanna; SCALET, Bianca Maria; ROUDIER, Serge; SANCHO, Luis Delgado. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide**. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). European Commission. 2013. Disponível em: <<https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/reference-reports/best-available-techniques-bat-reference-document-production-cement-lime-and-magnesium-oxide>>. Acesso em: 09 de Agosto de 2016.

SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, Ruben; LOTHENBACH, Barbara. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. Livro eletrônico.

SILVA, Anderson Badia da. **Utilização de carepas como componente da carga de um forno elétrico a arco**. 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2012.

SILVA, C. A. R. **Aplicação do conceito de maturidade em concreto com adição de cinza de casca de arroz**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteiras, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

SILVA, Míriam Cooper da. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco**. 2006. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2006.

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

SOBRINHO, Vicente de Paulo Ferreira Marques. **Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro gusa líquido**. 2012. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2012.

SOFILÍC, T.; MIOC, A. R.; STEFANOVIC, S. C.; RADOVID, V. N.; JENKO, M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**. n. B109, p. 59–70, 2004.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. **Journal of Hazardous Materials**. n. B90, p. 169-188, 2002.

STEGEMANN, Julia A.; ROY, Amitava; CALDWELL, Robert J.; SCHILLING, Paul J.; TITTSWORTH, Roland. Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust. **J. Environ. Eng.** n. 126, p. 112-120, 2000.

SUETENS, T.; GUO, M.; VAN ACKER, K.; BLANPAIN, B. Formation of the $ZnFe_2O_4$ phase in an electric arc furnace off-gas treatment system. **Journal of Hazardous Materials**. n. 287, p. 180–187, 2015.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TEIXEIRA, João Ribeiro. **Utilização de resíduos sólidos alcalinos de indústrias de celulose na correção da acidez do solo**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2003.

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**. v. 21, n. 01, p. 67-70, 2006.

TOMÁS, Marcos Rogério. **Cal e Calcário**. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTgz>>. Acesso em: 09 ago. 2016.

TSAKIRIDIS, P. E.; PAPADIMITRIOU, G. D.; TSIVILIS, S.; KORONEOS, C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**. n. 152, p. 805–811, 2008.

VANDECASTEELE, Carlo; SLOOT, Hans Can der. Sustainable management of waste and recycled materials in construction. **Waste Management**. n. 31, p 199–200, 2011.

VARGAS, Alexandre Silva de. **Estudo da viabilidade do uso de PAE a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS), Porto Alegre, 2002.

VARGAS, Alexandre S. de; MASUERO, Ângela B.; VILELA, Antônio C. F. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. **Cement and Concrete Research**. n. 36, p. 1833-1841, 2006.

WEEKS, Caroline; HAND, Russell J.; SHARP, John H. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. **Cement & Concrete Composites**. n. 30, p. 970–978, 2008.

WEN, Lihchy; LIN, Chun-hsu; LEE, Soo-cheol. Review of recycling performance indicators: A study on collection rate in Taiwan. **Waste Management**. n. 29, p. 2248–2256, 2009.

WOLFF, Eliane. **O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2008.

YOUCAI, Zhao; STANFORTH, Robert. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. **Journal of Hazardous Materials**. n. B80, p. 223–240, 2000.

ZAMAN, Atiq Uz. A comprehensive review of the development of zero waste management: lessons learned and guidelines. **Journal of Cleaner Production**. n. 91, p. 12-25, 2015.

APÊNDICES

Tabela 21 – Quantificação de fases nas amostras de pasta de cimento pelo Método de Rietveld.

Fases	REF	REF	REF	1PR	1PR	1PR	1P	1P	1P	10PR	10PR	10P	10P
	1 dia	4 dias	7 dias	1 dia	4 dias	7 dias	1 dia	4 dias	7 dias	4 dias	7 dias	4 dias	7 dias
Ca(OH) ₂	34,9	65,1	44,67	10,91	24,08	32,76	40,25	38,18	42,36	13,32	21,34	14,1	7,05
CaCO ₃	10,44	2,21	nd	nd	0,56	4,6	1,67	5,49	3,41	0,004	0,57	3,76	1,44
CaO	0,59	0,63	0,28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ca ₂ SiO ₄	nd	nd	nd	0,65	22,87	0,23	6,21	0,63	5,45	23,07	7,79	9,97	13,02
Ca ₃ SiO ₅	24,92	25,42	48,14	66,56	29,94	41,76	31,53	32,18	24,9	44,62	18,02	30,16	0,89
Ca ₃ Si ₂ O ₇	6,05	0,067	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Al ₂ O ₃ ·3CaO	0,98	0,93	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂	4,37	0,003	2,03	4,58	1,47	4,26	nd	1,71	7,1	1,33	19,2	4,14	48,12
CaZn ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	2,64	6,73	6,41
ZnFe ₂ O ₄	nd	nd	nd	0,65	nd	0,53	0,61	2,77	0,71	1,52	2,84	6,1	5,81
ZnO	nd	nd	nd	nd	0,11	2,64	nd	nd	nd	0,85	8,28	3,41	2,1
Fe ₃ O ₄	nd	nd	nd	nd	6,47	nd	nd	nd	nd	4,78	10,53	2,1	0,03
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,96	0,89	3,99	1,23
Ca ₂ (FeAl)O ₅	11,79	0,02	0,28	6,91	4,95	5,12	8,15	7,73	5,69	nd	nd	nd	nd
Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₃ ·26H ₂ O	0,28	0,005	0,03	nd	1,08	0,73	3,3	0,6	nd	4,87	nd	4,58	0,39
CaSO ₄ ·2H ₂ O	nd	nd	nd	0,81	nd	1,19	0,001	1,68	nd	nd	nd	nd	nd
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,72	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MgO	4,46	5,53	3,89	4,01	5,15	5,68	3,64	7,55	4,44	0,53	6,19	2,98	9,92
SiO ₂	1,16	0,04	0,26	0,003	nd	0,4	0,82	nd	nd	0,3	1,44	1,97	1,42
CaAl ₂ O ₄	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	2,75	nd	nd	nd	nd
Al ₂ SiO ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K ₂ SO ₄	nd	nd	nd	4,51	3,26	0,01	0,79	1,22	0,65	nd	nd	nd	nd
K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	nd	nd	nd	0,36	nd	0,01	2,07	nd	2,47	nd	nd	nd	nd
CaMgSi ₂ O ₆	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,75	0,21	5,95	2,1
R _w	5,54	5,91	4,7	4,36	6,37	4,6	5,54	5,59	4,82	5,32	4,55	4,02	5,89
R _{exp}	3,93	3,84	3,87	3,63	3,75	3,74	3,91	3,77	3,93	3,48	3,69	3,73	3,61
GOF	1,4	1,53	1,21	1,2	1,69	1,23	1,41	1,48	1,22	1,52	1,23	1,07	1,63

nd= não detectada;

R_w= índice ponderal; R_{exp}= índice esperado; GOF= goodness-of-fit.

Fonte: elaborado pelo autor.

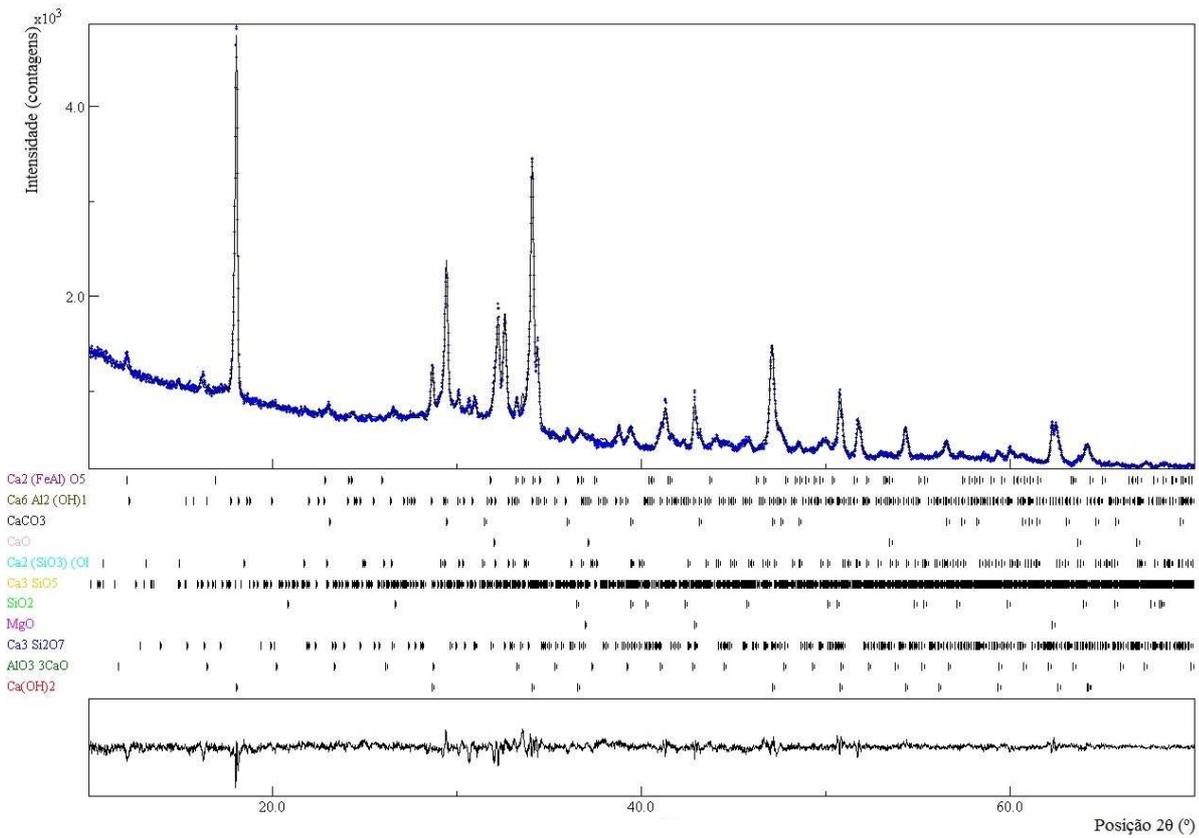


Figura 27 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 1 dia.

Fonte: elaborado pelo autor.

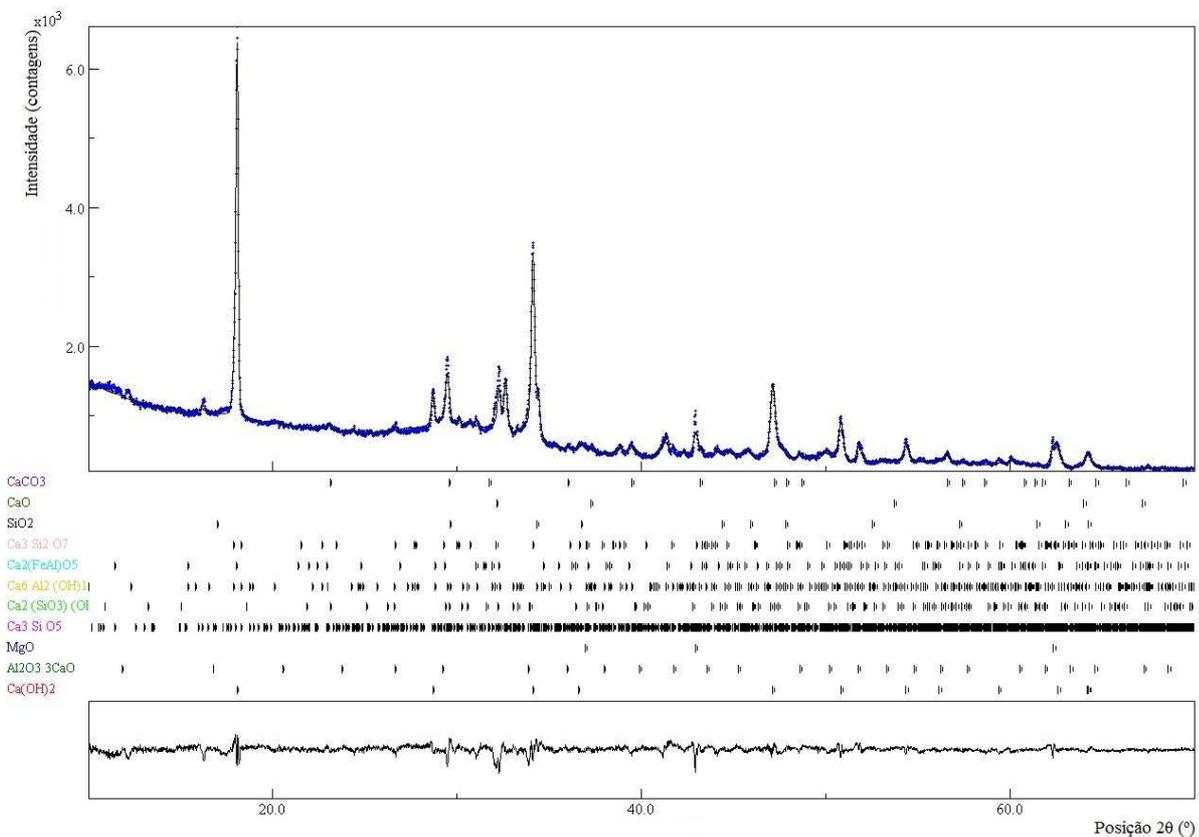


Figura 28 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 4 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

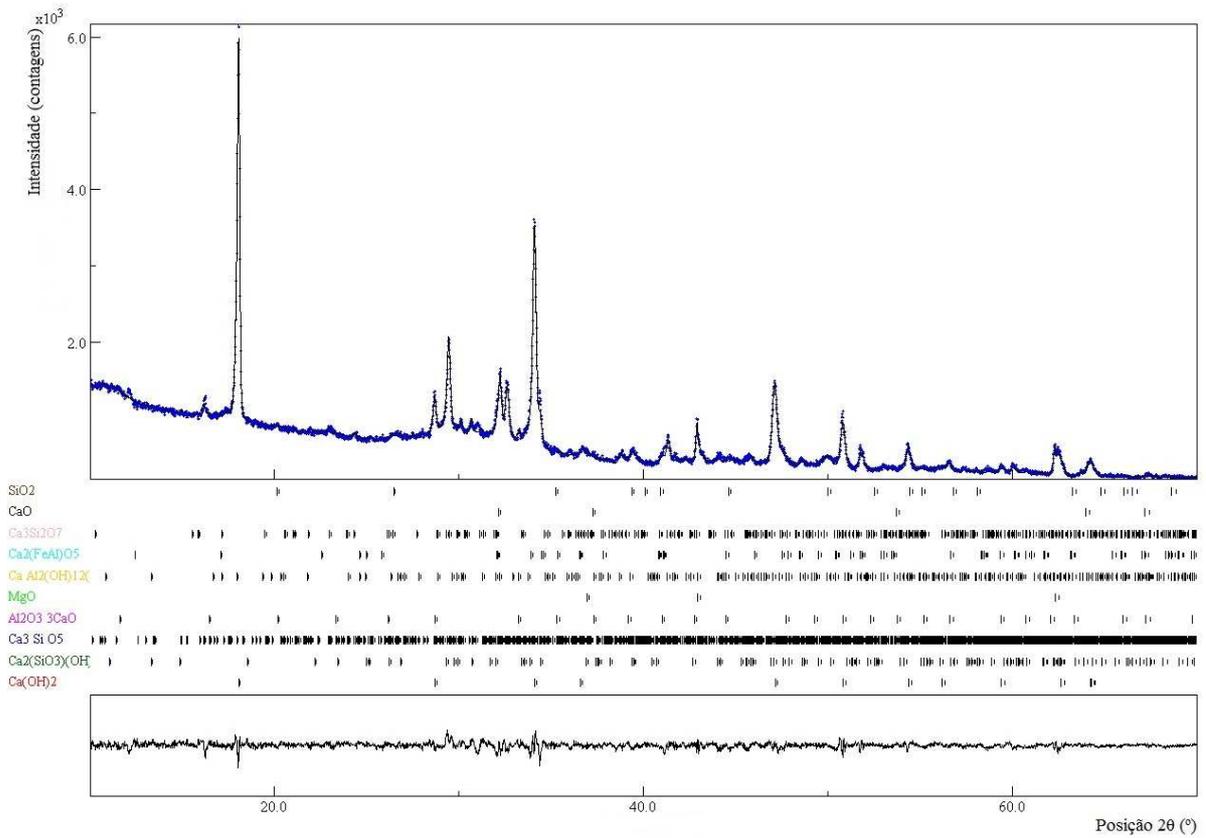


Figura 29 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra REF com idade de 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

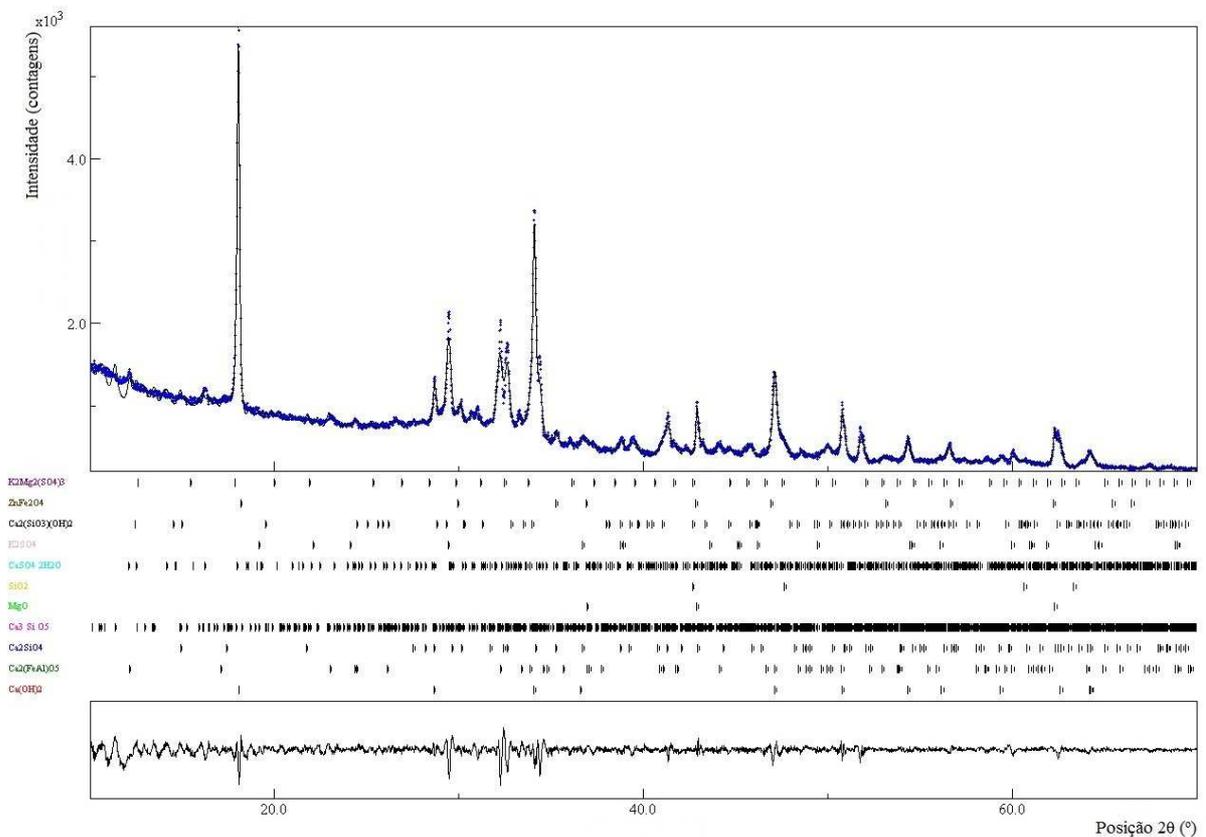


Figura 30 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 1 dia.

Fonte: elaborado pelo autor.

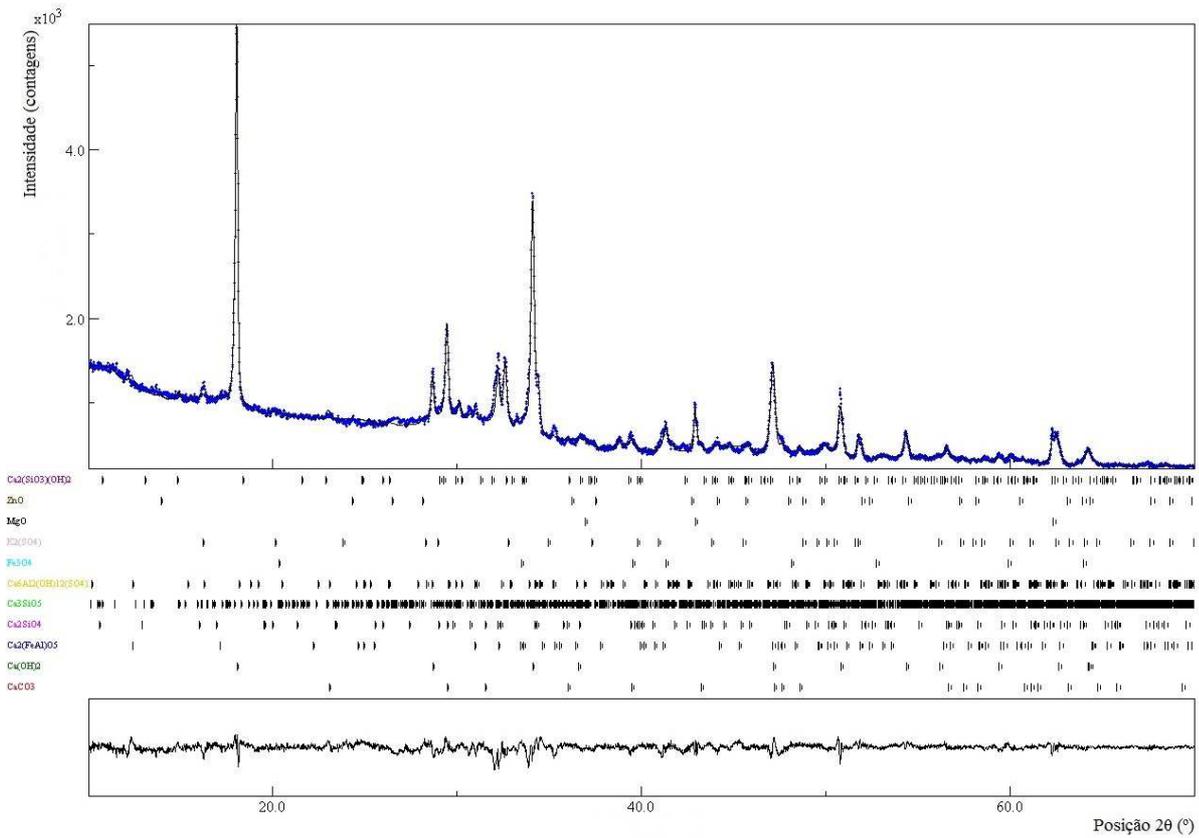


Figura 31 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 4 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

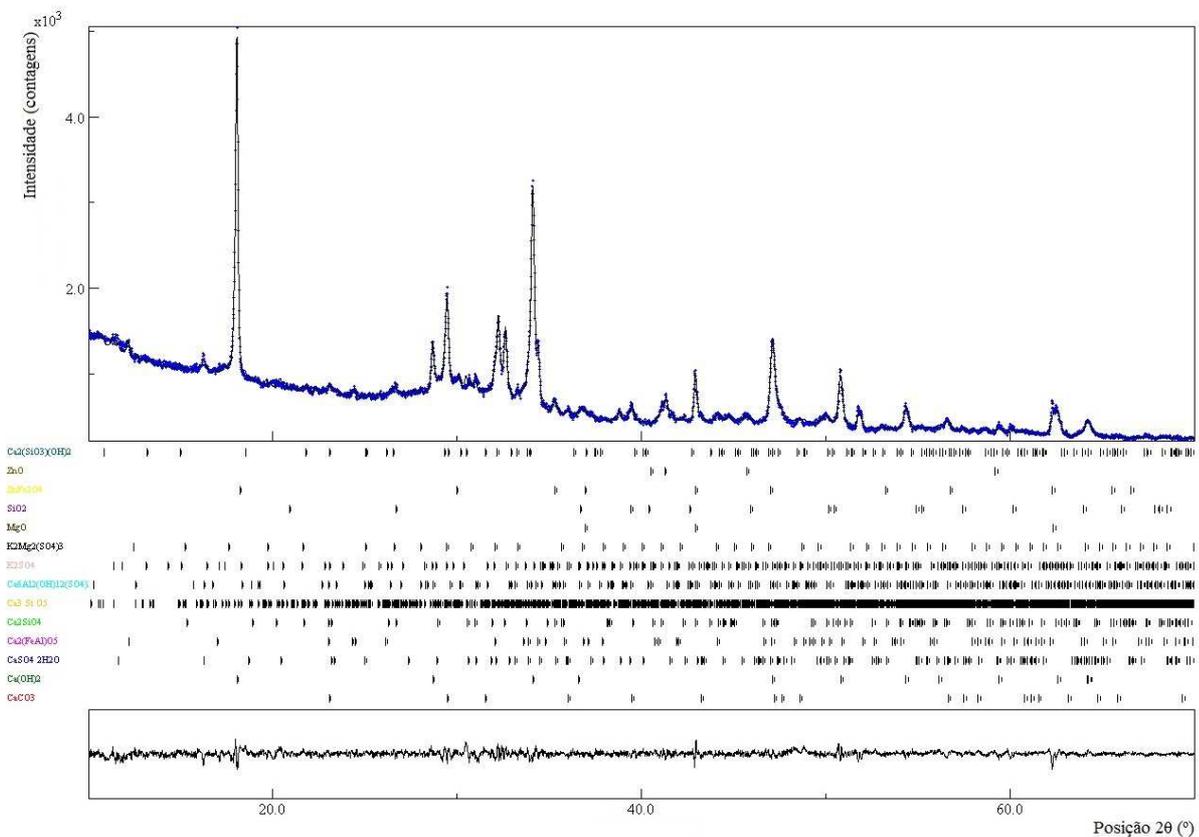


Figura 32 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1PR com idade de 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

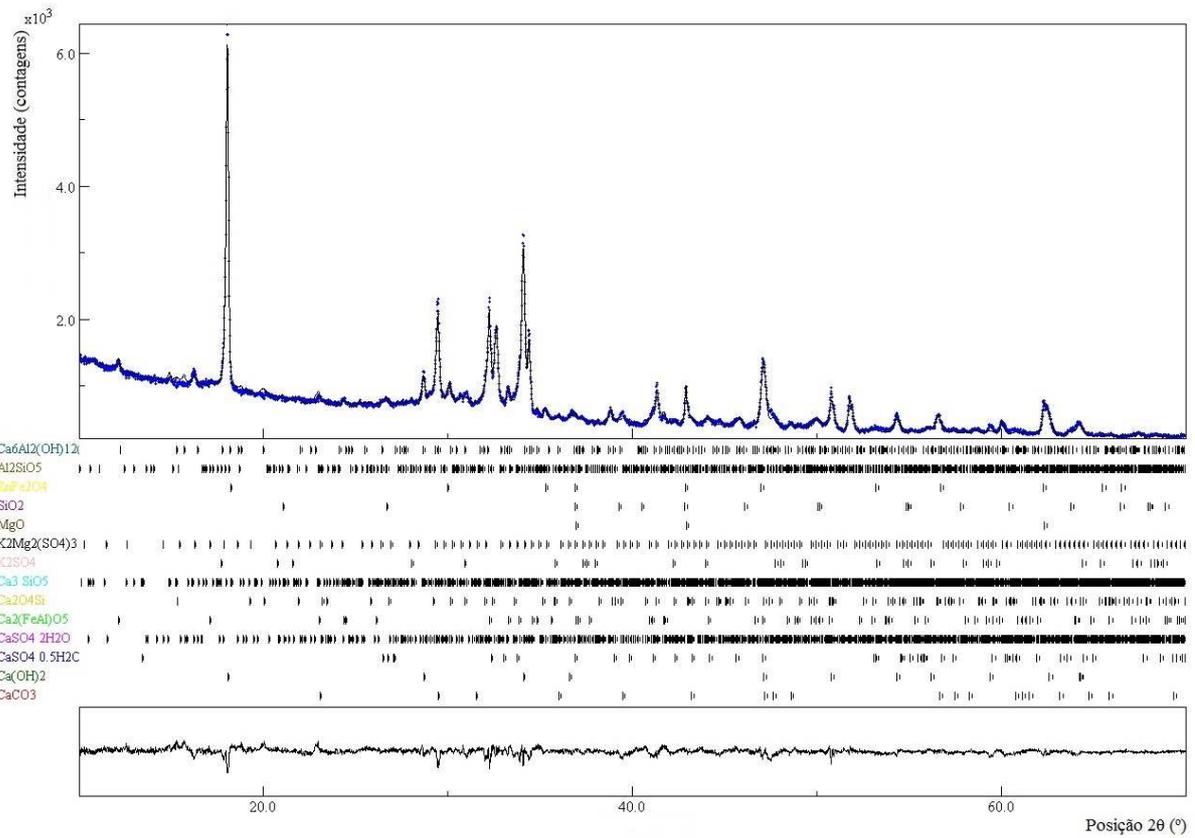


Figura 33 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 1 dia.

Fonte: elaborado pelo autor.

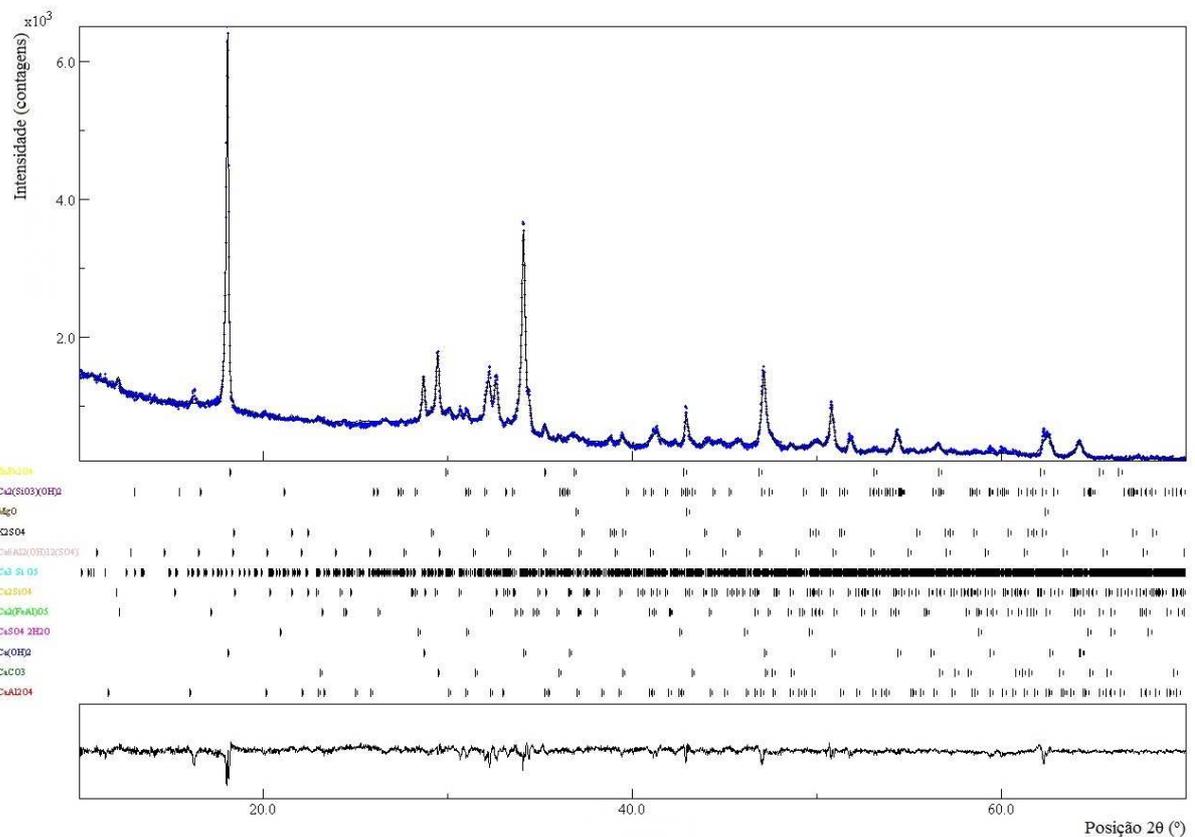


Figura 34 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 4 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

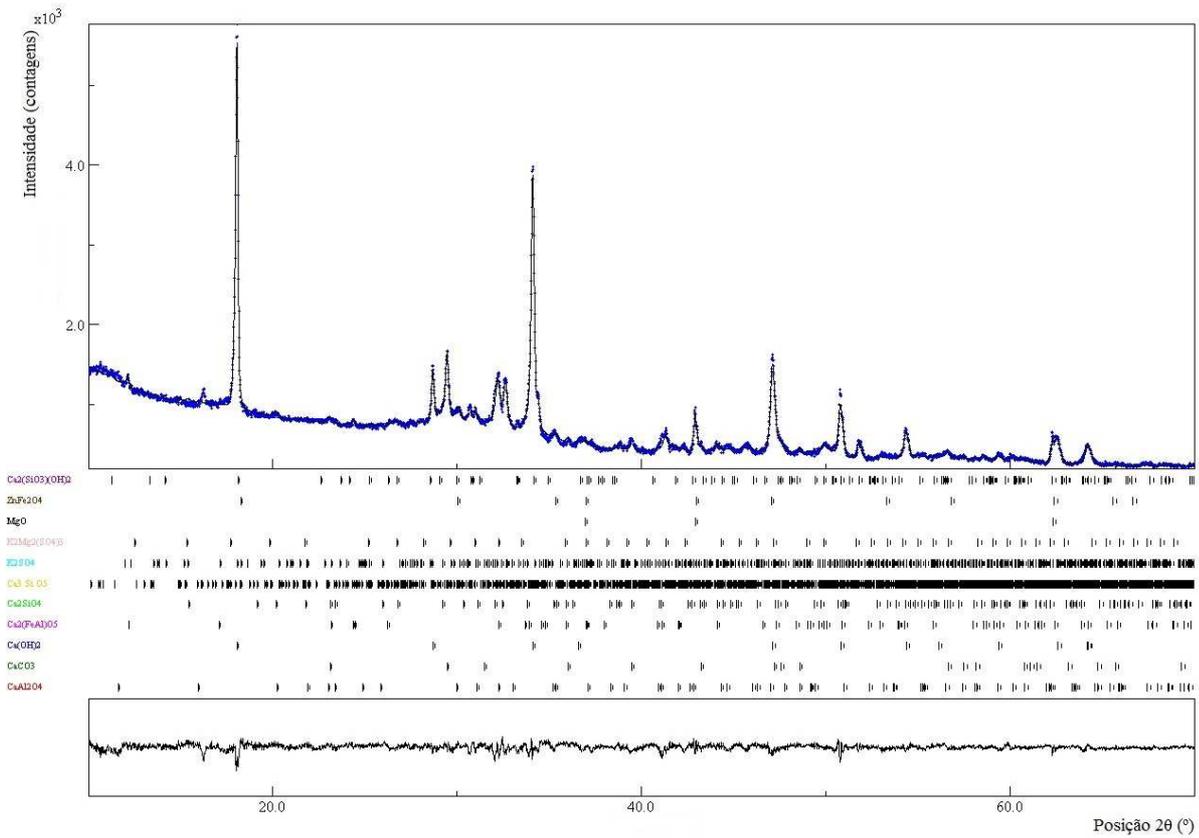


Figura 35 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 1P com idade de 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

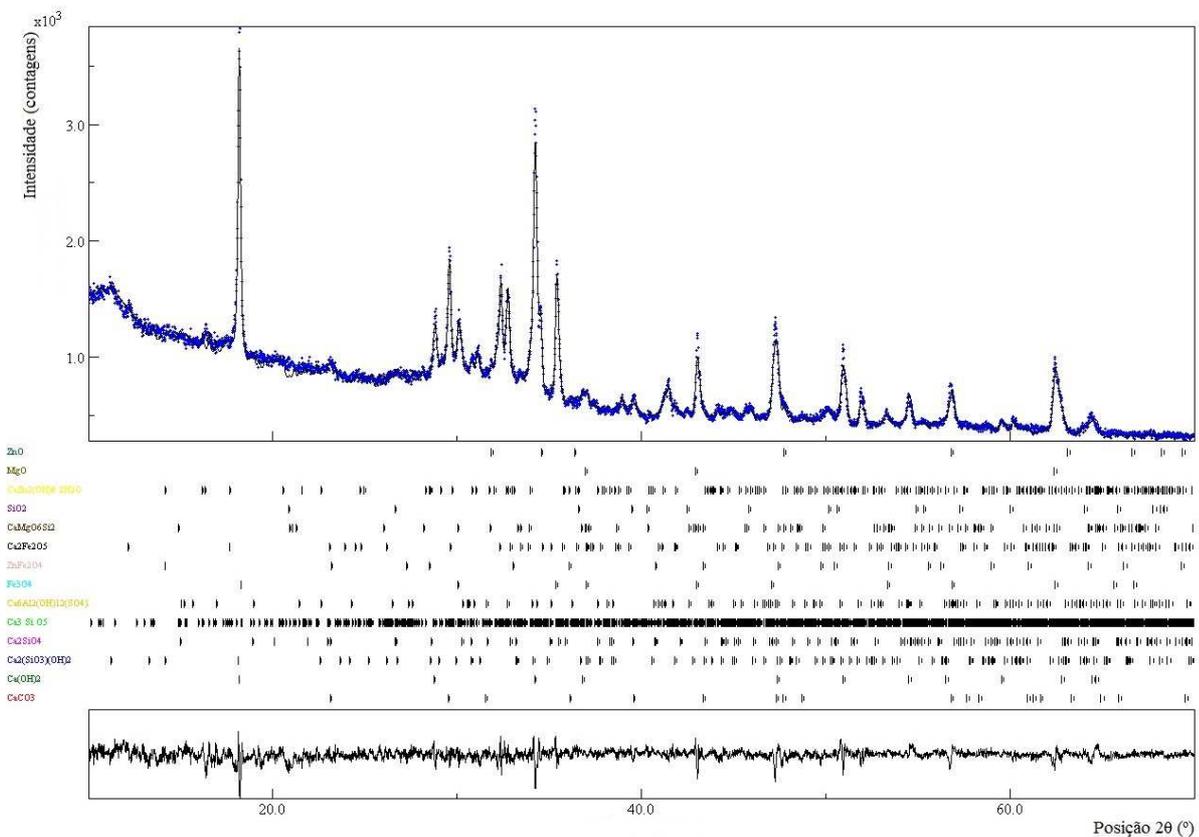


Figura 36 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10PR com idade de 4 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

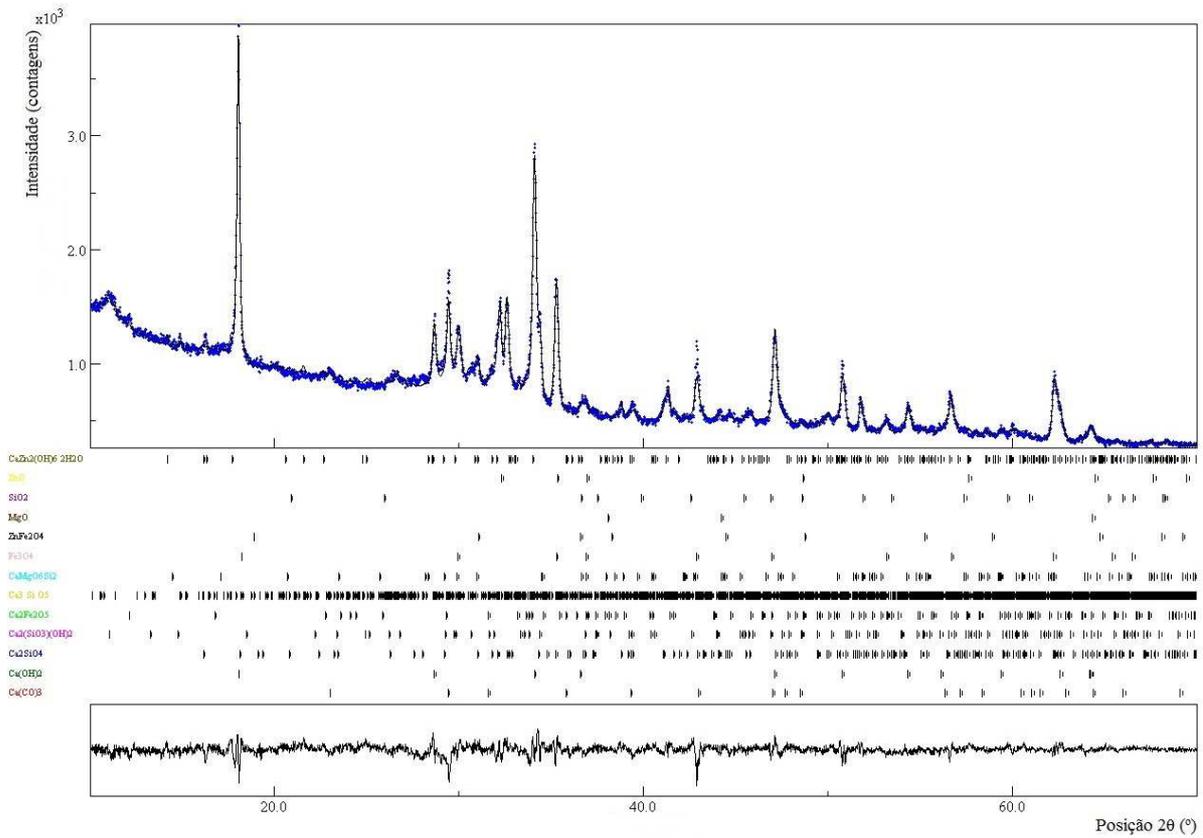


Figura 37 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10PR com idade de 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

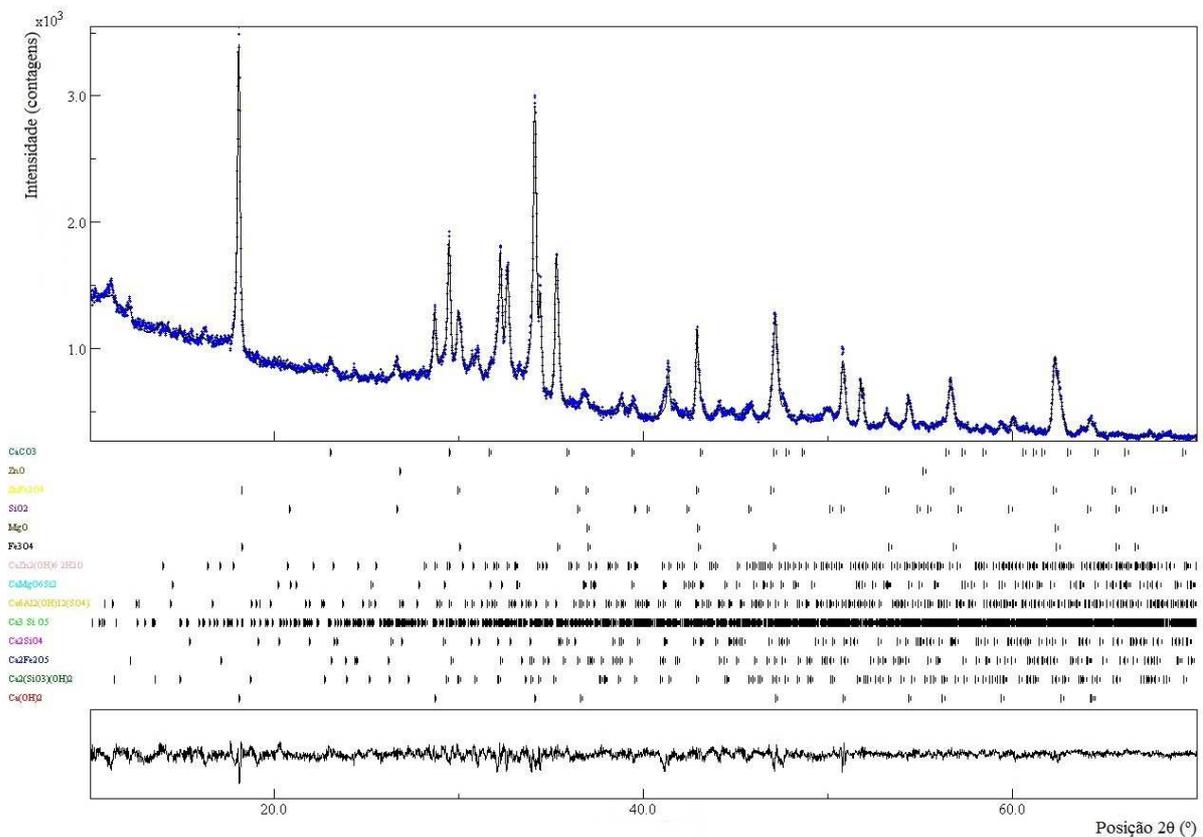


Figura 38 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10P com idade de 4 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.

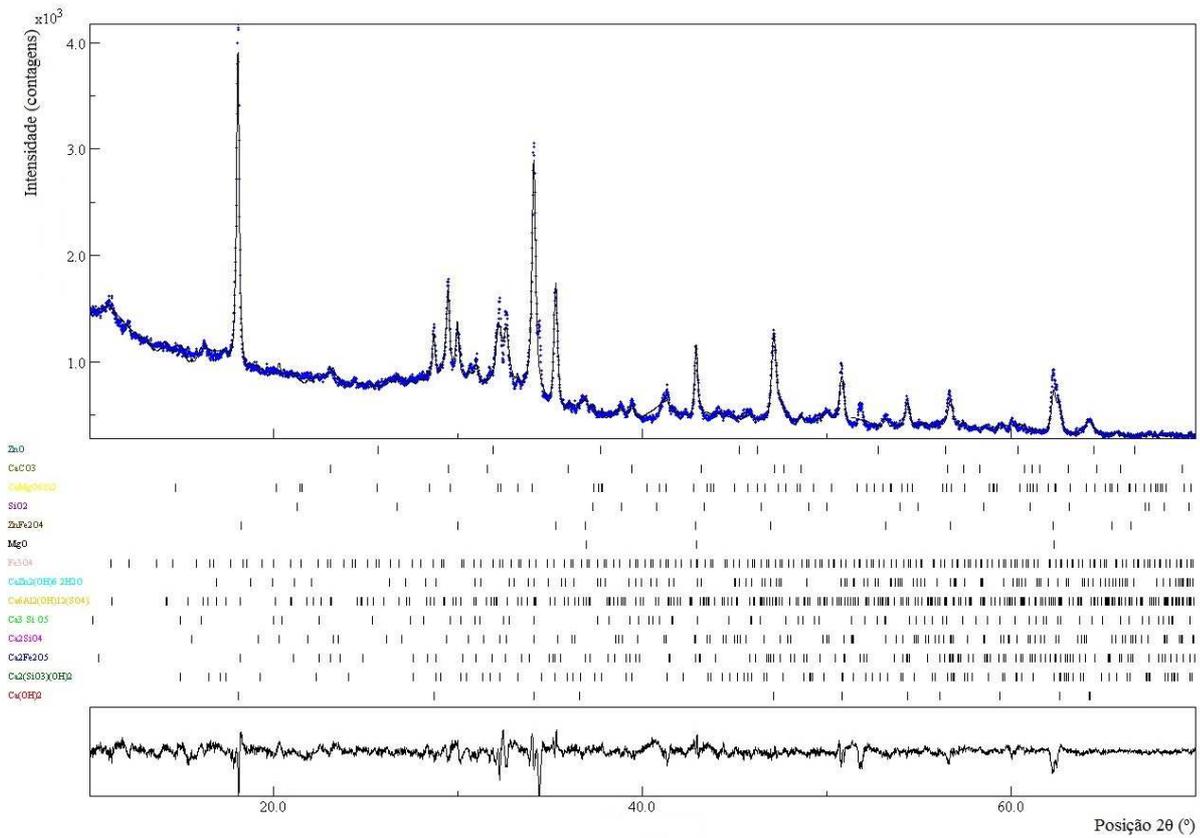


Figura 39 – Difratoograma com quantificação de fases pelo MR da amostra 10P com idade de 7 dias.

Fonte: elaborado pelo autor.