

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



**Dissertação de Mestrado**

**Maysa Lorena Figueiredo Martins**

**SUBPRODUTOS DA FABRICAÇÃO DE MAGNÉSIO METALICO E  
REFINO DA BAUXITA COMO SUBSTITUINTES AO CIMENTO  
PORTLAND**

Belo Horizonte

Agosto de 2019

Maysa Lorena Figueiredo Martins

**Subprodutos da fabricação de magnésio metálico e refino da  
bauxita como substituintes ao cimento Portland.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientador: Msc. Paulo Roberto Ribeiro Soares Junior

**Belo Horizonte**

**2019**

Martins, Maysa Lorena Figueiredo.  
M386s Subprodutos da fabricação de magnésio metálico e refino da bauxita como substituintes ao cimento Portland / Maysa Lorena Figueiredo Martins. – 2019.  
89 f. : il.  
Orientadora: Ivete Peixoto Pinheiro  
Coorientador: Paulo Roberto Ribeiro Soares Junior

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.  
Bibliografia.

1. Materiais aglutinantes. 2. Cimento Portland. 3. Resíduos industriais. 4. Caracterização de materiais. I. Pinheiro, Ivete Peixoto. II. Soares Junior, Paulo Roberto Ribeiro. III. Título.

CDD: 620.135



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“SUBPRODUTOS DA FABRICAÇÃO DE MAGNÉSIO*  
*METÁLICO E REFINO DA BAUXITA EM SUBSTITUIÇÃO*  
*AO CIMENTO PORTLAND”*

Autora: Maysa Lorena Figueiredo Martins

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro Silva (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Guimarães Cesar  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 30 de Agosto de 2019.

Dedico este trabalho à minha família,  
aos meus pais e irmãos,  
a base da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradecer é o momento em que temos gratidão pelo que nos foi concedido, e não chegaria a esse momento se não tivesse sido abençoada por Deus, O agradeço pela minha vida e sabedoria concedida.

Agradeço a todos os professores que me ajudaram nessa jornada, professora Ivete Pinheiro minha orientadora por acreditar em mim, professor Sidney Nicodemos por auxiliar-me quanto aos materiais e ensaios necessários e a todos os professores que contribuíram para minha formação. Meu agradecimento em especial ao professor Augusto Bezerra pelos acessos ao Laboratório de Transportes do DET e ao conhecimento, ensinando-me e mostrando-me em exemplo o significado da docência, agradeço-o imensamente pela generosidade e por ser um professor amigo.

A gratidão pelos familiares e amigos é eterna, agradeço aos meus pais por me apoiarem sempre e estarem presentes em todos os momentos, não medindo esforços para me ajudar a alcançar meus objetivos. Agradeço aos meus irmãos Milza e Matheus pela parceria, carinho e por estarmos juntos em todas as fases de nossas vidas. Agradeço também aos meus avôs, tios, tias e primos que sempre me apoiaram e a todos os meus amigos que de longe ou perto se fizeram presentes.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, não apenas por me proporcionar o conhecimento, mas também pelas amizades que construí. Agradeço a todos os amigos que fiz nesse período de pesquisa e que proporcionaram troca de experiências e companheirismo. Em especial ao Richard que me ajudou em todo o processo de moldagem e ensaios para realização deste trabalho. Agradeço ao Paulo Soares Junior que de colega de mestrado virou amigo e hoje meu coorientador, sou imensamente grata pelo incomensurável apoio que me deu desde o início deste projeto.

## RESUMO

O cimento Portland está entre os materiais mais utilizados no mundo, portanto, melhorias quanto ao custo, qualidade e eficiência são importantes. Partindo desse propósito, vários materiais são estudados com o objetivo de substituir parcialmente o clínquer utilizado na produção do cimento. Em particular, dois rejeitos industriais podem promover essa substituição, sendo eles, a mistura exaurida proveniente da fabricação do magnésio metálico, como fonte de óxidos e silicatos de cálcio, e a lama vermelha, um resíduo proveniente do refino da bauxita, em virtude da sua composição indicar propriedades pozolânicas. O presente trabalho abordou a caracterização química e física dos materiais em estudo, por meio dos ensaios de fluorescência de raios X (FRX), análise granulométrica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Luxan, Chapelle e análise termogravimétrica. O percentual total de substituição do cimento Portland pelos dois rejeitos foi 25 %, com variações da quantidade individual de mistura exaurida e lama vermelha. Foram moldados corpos de prova cilíndricos e prismáticos para avaliar a resistência mecânica e porosidade nas idades de 7, 28 e 91 dias, por meio de ensaios de compressão e flexão e ensaio de absorção de água. A granulometria fina dos rejeitos (inferior a 45  $\mu\text{m}$ ) e menor absorção de água pelo compósito com substituição indicam efeito filer do material em estudo. Os ensaios Luxan e Chapelle mostram que os subprodutos possuem atividade pozolânica. Os ensaios mecânicos foram favoráveis, apresentando resultados de resistência à compressão maiores que o estabelecido em norma NBR 16697. A resistência à tração na flexão foi compatível à referência, o traço sem substituição. A utilização dos rejeitos como substituintes ao cimento Portland mostrou-se eficaz, à medida que contribui para um menor gasto energético, redução das emissões de CO<sub>2</sub> e destinação sustentável de resíduos industriais.

**Palavras-chave:** Materiais aglutinantes, Cimento Portland, Resíduos industriais, Caracterização de materiais.

## ABSTRACT

Portland cement is among the most widely used material in the world, so improvements in cost, quality and efficiency are important. Based on this purpose, several materials are studied with the objective of partially replacing the clinker used in cement production. In particular, two industrial tailings can promote this substitution, namely, the exhausted mixture from the manufacture of metallic magnesium as a source of calcium oxides and silicates, and red sludge, a residue from bauxite refining, due to its composition indicate pozzolanic properties. The present work addressed the chemical and physical characterization of the materials under study through X-ray fluorescence (FRX), particle size analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Luxan, Chapelle and thermogravimetric analysis. The total percentage of Portland cement replacement by the two tailings was 25%, with variations in the individual amount of exhaust mix and red mud. Cylindrical and prismatic specimens were molded to evaluate the mechanical strength and porosity at the ages of 7, 28 and 91 days, by means of the compression and flexure tests and water absorption tests. The fine particle size of the tailings (less than 45  $\mu\text{m}$ ) and lower water absorption by the substitute composite indicate the filler effect of the material under study. Luxan and Chapelle tests show that the byproducts have pozzolanic activity. Mechanical tests were favorable, presenting higher compressive strength results than the norm NBR 16697. Flexural tensile strength was consistent with the reference, the trace without substitution. Use of tailings as a substitute for Portland cement proved to be effective as it contributes to lower energy expenditure, reduction of CO<sub>2</sub> emissions and sustainable disposal of industrial waste.

**Keywords:** Cement Materials, Portland Cement, Industrial waste, Characterization of materials.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Processo produtivo do Cimento Portland .....  | 19 |
| Figura 2 – Percentual de filer calcário utilizado em cada país.....  | 26 |
| Figura 3 – Esquema associado a emissões causadas pela produção do concreto. .  | 27 |
| Figura 4 – Emissões de gases do efeito estufa por setores da economia.....   | 28 |
| Figura 5 – Evolução dos substituintes ao clínquer. ....  | 29 |
| Figura 6 – Esquema do processo Bayer .....   | 33 |
| Figura 7 – Processo de homogeneização e secagem da LV .....  | 38 |
| Figura 8 – Moldes usados nos ensaios de compressão, flexão e absorção de água.<br>.....                                    | 39 |
| Figura 9 – Processo de moldagem dos CPs .....  | 40 |
| Figura 10 – Difração de raios X da Mistura Exaurida .....  | 47 |
| Figura 11 – Difração de raios X da Lama Vermelha.....  | 47 |
| Figura 12 – Distribuição granulométrica da mistura exaurida.....   | 49 |
| Figura 13 – Distribuição granulométrica da lama vermelha.....  | 49 |
| Figura 14 – Resultados da microscopia da mistura exaurida .....  | 50 |
| Figura 15 – Resultados da microscopia da lama vermelha .....   | 51 |
| Figura 16 – Análise termogravimétrica da mistura exaurida.....   | 52 |
| Figura 17 – Análise termogravimétrica da lama vermelha.....  | 53 |
| Figura 18 – Gráfico tipo <i>box plot</i> para resistência à compressão em função (a) da<br>composição e (b) da idade. .... | 56 |
| Figura 19 – Resultados do ensaio de compressão aos 7 dias .....  | 57 |
| Figura 20 – Resultados do ensaio de compressão aos 28 dias .....   | 58 |
| Figura 21 – Resultados do ensaio de compressão aos 91 dias .....   | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22 – Comportamento da resistência à compressão em função (a) da composição e (b) da idade. ....            | 60 |
| Figura 23 – Gráfico tipo <i>box plot</i> para resistência à flexão em função da composição. ....                  | 61 |
| Figura 24 – Resultados do ensaio de flexão aos 28 dias .....  | 62 |
| Figura 25 – Comportamento da resistência à flexão em função da composição. ....                                   | 62 |
| Figura 26 – Gráfico tipo <i>box plot</i> para absorção em função em função (a) da composição e (b) da idade. .... | 63 |
| Figura 27 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 7 dias .....  | 64 |
| Figura 28 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 28 dias .....   | 65 |
| Figura 29 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 91 dias .....   | 65 |
| Figura 30 – Comportamento da absorção em função (a) da composição e (b) da idade. ....                            | 66 |
| Figura 31 – Espalhamento das argamassas .....   | 67 |
| Figura 32 – Micrografia da argamassa sem e com adição aos 7 dias .....  | 69 |
| Figura 33 – Microscopia da pasta sem e com adição aos 28 dias .....   | 70 |
| Figura 34 – Microscopia da pasta sem e com adição aos 91 dias .....   | 71 |
| Figura 35 – Análise termogravimétrica da pasta de cimento sem substituição .....                                  | 72 |
| Figura 36 – Análise termogravimétrica da pasta de cimento com substituição .....                                  | 73 |
| Figura 37 – Gráfico comparativo da análise termogravimétrica da pasta sem e com substituição .....                | 73 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição dos cimentos Portland comuns e compostos .....   | 20 |
| Tabela 2 – Exigências químicas para materiais pozolânicos .....  | 25 |
| Tabela 3 – Comparativo do percentual de óxidos presentes na Lama Vermelha extraída do processo Bayer em períodos e lugares distintos ..... | 34 |
| Tabela 4 – Requisitos físicos e químicos da areia normalizada.....   | 36 |
| Tabela 5 – Traços definidos para moldagem .....  | 40 |
| Tabela 6 – Planejamento Experimental.....  | 41 |
| Tabela 7 – Classificação de pozolanicidade proposta por Luxan.....   | 42 |
| Tabela 8 – Principais óxidos presentes na mistura exaurida .....   | 45 |
| Tabela 9 – Principais óxidos presentes na lama vermelha .....  | 46 |
| Tabela 10 – Variação da condutividade elétrica dos subprodutos .....   | 54 |
| Tabela 11 – Resultados do ensaio Chapelle.....   | 54 |
| Tabela 12 – Resultados da análise de variância (ANOVA) .....   | 56 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland  
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM - *American Society for Testing and Materials*(Sociedade Americana de Ensaio e Materiais)  
CEFET-MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais  
COPASA - Companhia de Saneamento de Minas Gerais  
CP - Corpo de prova  
CPC - Cimento Portland comum  
DRX - Difração de raios X  
FRX - Fluorescência de raios X  
GEE - Gases de efeito estufa  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database  
IEA - International Energy Agency  
INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
LV - Lama Vermelha  
ME - Mistura Exaurida  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
MSC - Materiais Cimentícios Suplementares  
NBR - Norma Brasileira  
NBR - Norma Brasileira Regulamentadora  
RPM – Rotações por minuto  
TGA - Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1.INTRODUÇÃO .....</b>                                    | <b>15</b> |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>                                     | <b>17</b> |
| 2.1 Objetivo geral .....                                     | 17        |
| 2.2 Objetivos Específicos .....                              | 17        |
| <b>3.REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>                          | <b>18</b> |
| 3.1 Materiais cimentícios .....                              | 18        |
| 3.1.2 Cimento Portland.....                                  | 19        |
| 3.2 Clínquer.....  | 21        |
| 3.3 Reações de hidratação do cimento .....                   | 22        |
| 3.4 Pozolanas.....   | 24        |
| 3.5 Filer .....  | 26        |
| 3.6 Questões Ambientais .....                                | 27        |
| 3.7 Materiais cimentícios suplementares.....                 | 30        |
| 3.7.1 Mistura Exaurida.....                                  | 32        |
| 3.7.2 Lama Vermelha .....                                    | 33        |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                          | <b>35</b> |
| 4.1 Materiais.....   | 35        |
| 4.1.1 Mistura Exaurida e Lama Vermelha .....                 | 35        |
| 4.1.2 Cimento Portland.....                                  | 35        |
| 4.1.3 Areia normalizada.....                                 | 35        |
| 4.2 Métodos.....   | 36        |
| 4.2.1 Caracterização dos rejeitos .....                      | 36        |
| 4.2.2 Caracterização por fluorescência de raios X (FRX)..... | 36        |
| 4.2.3 Caracterização por difração de raios X (DRX) .....     | 37        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.2.4     | Caracterização por granulometria a laser.....                      | 37        |
| 4.2.5     | Caracterização pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 37        |
| 4.2.6     | Caracterização por termogravimétrie .....                          | 37        |
| 4.2.7     | Processos de preparação da Lama Vermelha .....                     | 38        |
| 4.2.8     | Moldagem dos CPs .....   | 39        |
| 4.2.9     | Ensaio Mecânicos.....  | 41        |
| 4.2.10    | Ensaio de Absorção de água .....                                   | 41        |
| 4.2.11    | Ensaio Chapelle .....  | 42        |
| 4.2.12    | Consistência das Argamassas .....                                  | 43        |
| 4.2.13    | Moldagem das pastas .....  | 43        |
| 4.2.14    | Análise estatística.....   | 43        |
| <b>5.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                               | <b>45</b> |
| 5.1       | Caracterização química dos subprodutos industriais .....           | 45        |
| 5.2       | Difração de raios X dos subprodutos.....                           | 47        |
| 5.3       | Granulometria a laser .....  | 48        |
| 5.4       | Microscopia eletrônica de varredura dos subprodutos .....          | 50        |
| 5.5       | Análise termogravimétrica dos subprodutos.....                     | 52        |
| 5.6       | Pozolanicidade .....   | 54        |
| 5.6.1     | Resultado do ensaio Luxan .....                                    | 54        |
| 5.6.2     | Resultado do ensaio Chapelle.....                                  | 54        |
| 5.7       | Comportamento mecânico das argamassas .....                        | 55        |
| 5.7.1     | Resistência à compressão .....                                     | 55        |
| 5.7.2     | Resistência à tração na flexão .....                               | 61        |
| 5.8       | Absorção de água e índice de vazios.....                           | 63        |
| 5.9       | Consistência das argamassas.....                                   | 67        |

|   |           |
|---|-----------|
| 5.10 Investigação microestrutural das argamassas .....      | 68        |
| 5.11 Análise termogravimétrica das pastas de cimento .....  | 71        |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>                                   | <b>74</b> |
| <b>APÊNDICE A – RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b> | <b>81</b> |

## 1.INTRODUÇÃO

Desde o início do acompanhamento e registro das temperaturas da superfície da terra iniciada em 1880, dos 16 anos mais quentes já registrados 15 deles ocorreram após o ano de 2001. Sendo que em 2015 teve a maior temperatura média de todos os tempos(LENSSEN et al., 2019). O aumento da temperatura está correlacionado à concentração de gases causadores do efeito estufa, que são produzidos pelo homem. Por consequência, a mudança climática atual é considerada um dos maiores problemas da humanidade no século atual, que tem como resultado efeitos que comprometem os recursos naturais e até mesmo a humanidade (SILVA; GULARTE; OLIVEIRA, 2007).

A metade das emissões de CO<sub>2</sub> ocorreu entre 1750 e 2011, ocasionadas pelo aumento populacional e crescimento econômico. Sendo que cerca de 78% das emissões são provenientes da combustão de combustíveis fósseis e processos industriais. Acredita-se que a produção de cimento seja responsável por cerca de 5 a 7% da emissão global de CO<sub>2</sub>, sendo assim, considerada uma das maiores indústrias emissoras do dióxido de carbono. O aumento da produção de cimento está diretamente relacionado com o aumento da população, que demanda maior produção de concreto (BENHELAL et al., 2013).

As estimativas mostram que no ano de 2016, o mercado global referente à fabricação de cimento foi estimado em US\$395 bilhões, e a produção girou em torno de 3.392 milhões de toneladas(USGS, 2018). Estima-se que até 2050, a produção de cimento chegue em torno de 3,7 a 4,4 bilhões de toneladas. Por conseguinte, ocorrerá um aumento na emissão de CO<sub>2</sub>(IDB, 2010).

Factualmente a indústria cimenteira tem grandes desafios quanto às emissões de CO<sub>2</sub> para a produção do clínquer. A redução da demanda energética para a produção do cimento é algo a ser estudado. Devido às imprecisões nas previsões quanto ao desenvolvimento social, econômico e tecnológico humano, é relevante um planejamento para redução de emissões de gases, tendo por consequência menor gasto energético (MAHASANAN; SMITH; HUMPHREYS, 2003).

A demanda por cimento cresce exponencialmente com o passar dos anos, o que motiva a busca por soluções tecnológicas ou técnicas para minimizar as emissões,

que contribuem para o efeito estufa. Uma estratégia para melhor eficiência é a utilização de substitutos para o clínquer, como cinzas, escórias, e resíduos que possuem propriedades favoráveis(KAJASTE; HURME, 2016).

Atualmente existem algumas alternativas a fim de reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> pelas indústrias cimenteiras. Aquelas de maior relevância são: (i) mudança no combustível utilizado, isto é, utilizar um combustível com menor teor de carbono durante a calcinação; (ii) adsorção do CO<sub>2</sub>; (iii) otimização no processo de obtenção do clínquer, moagem e conversão eficiente de processo úmido para seco; (iv) utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS), como as escórias de alto forno, cinza volante, sílica ativa, entre outros materiais. Entre as alternativas destacadas, a adição de MCS é o método que apresenta maior praticidade e menor custo, além de ter vantagens ambientais, pois reaproveita e imobiliza subprodutos industriais (YANG et al., 2015).

Os materiais cimentícios suplementares são utilizados relativamente em pequenas quantidades cerca de 5 a 20% de substituição de clínquer. O aumento gradativo do seu uso está relacionado à economia e melhoria ou manutenção de propriedades físicas, mecânicas e durabilidade do concreto e compósitos cimentícios. O principal impulso para substituir porcentagens crescentes de clínquer por MCS está relacionado à necessidade de diminuir o consumo de CO<sub>2</sub>. Entretanto, as substituições de alto volume resultam em perda de desempenho. Dessa forma é necessário ampliar o conhecimento sobre o tema para equilibrar os conceitos de sustentabilidade e desempenho (ARVANITI et al., 2015; JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Nos dias atuais existe uma busca por materiais que possam substituir o cimento de forma eficiente, reduzindo o gasto energético e impulsionando a mitigação do CO<sub>2</sub> emitido pelas indústrias cimentícias, com vistas ao desenvolvimento sustentável. Considerando esse cenário, o presente trabalho investigou o potencial de uso de rejeitos industriais específicos (mistura exaurida e lama vermelha) como materiais cimentícios suplementares. A abordagem se deu pela caracterização física, química e microestrutural dos resíduos, estudo do desempenho de compósitos resultantes e investigação da presença de pozolanidade e de efeito filler.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de uso dos rejeitos industriais mistura exaurida (indústria de magnésio metálico) e lama vermelha (indústria de refino da bauxita) como materiais cimentícios suplementares ao cimento Portland.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar os rejeitos por meio de análises físicas, químicas e estruturais;
- Investigar a influência do teor de substituição de cimento Portland pelos rejeitos industriais, separadamente e em conjunto.
- Avaliar o desempenho de compósitos cimentícios com substituição parcial de cimento Portland pelos rejeitos, por meio de ensaios físicos, mecânicos e térmicos.
- Avaliar a atividade pozolânica e efeito filer dos resíduos.

### 3.REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 Materiais cimentícios

A denominação cimento é dada aos materiais aglutinantes, desde tempos remotos construtores utilizavam ligantes em conjunto com pedra a fim de formar estruturas estáveis. A lama simples foi bastante usada, e ainda está em uso em algumas partes do mundo, como aglutinante. As primeiras civilizações obtiveram o cimento por meio da queima do calcário, e quando em contato com a água formava-se uma pasta, que endurecia lentamente ao reagir com o dióxido de carbono do ar, formando o carbonato de cálcio. Com o passar do tempo as civilizações descobriram que ao misturar um material vulcânico (pozolana) e tijolos queimados com cal viva, o cimento apresentava propriedades melhores quando comparadas às argamassas de cal simples (GAGG, 2014).

O cimento é um ligante hidráulico, material inorgânico finamente moído, que reage na presença de água e forma uma espécie de cola, que ao endurecer apresenta força e estabilidade. Ao ser misturado com agregados (areia, brita, cascalho entre outros) e água, tem a capacidade de produzir concreto ou argamassa, que após o tempo de secagem e longos períodos mantém a resistência mecânica e volume constante em longo prazo (BRITISH STANDARDS INSTITUTION (BSI), 2011).

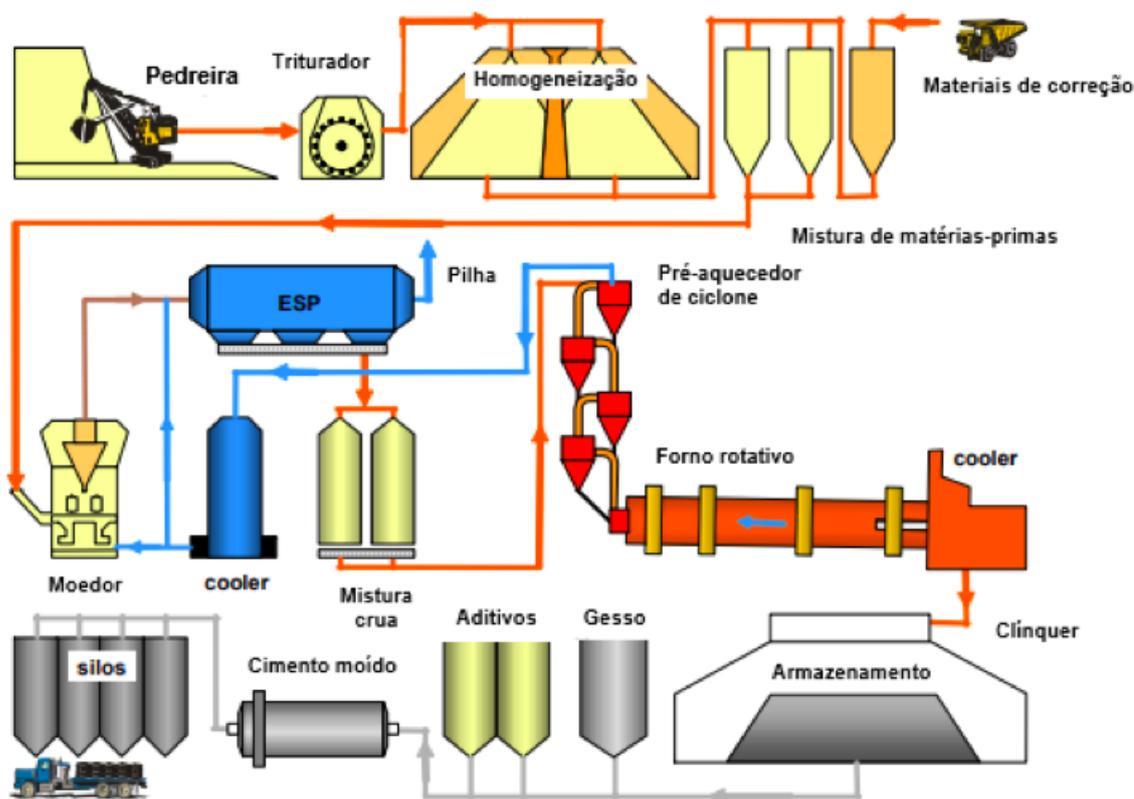
Outra definição dada aos cimentos é de substâncias adesivas capazes de unir fragmentos ou massas de matéria sólida a um todo compacto. Deste modo, a definição dada abrange um extenso número de substâncias, contudo, a diferença principal é a presença de compostos de cal como constituintes principais do cimento, o que se faz necessário a denominação cimento calcário. O motivo que faz com que o cimento calcário seja utilizado em grande escala é a propriedade de hidraulicidade superior em relação a outros materiais de ligação, o que o torna a melhor opção para os trabalhos de construção (NIDHEESH; KUMAR, 2019).

### 3.1.2 Cimento Portland

O cimento Portland é classificado como hidráulico, fabricado por meio da pulverização de clínqueres constituídos principalmente por silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos. Deste modo, o cimento deve ter em sua composição cálcio e sílica em proporções adequadas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A produção do cimento Portland inicia-se com a extração da matéria-prima, o calcário que é o principal insumo é misturado com outros componentes, como a argila, ferro, silício e alumínio. A mistura segue para moagem e depois para o forno onde é aquecida a temperaturas na faixa 1200°C a 1500°C, o que provoca a fusão parcial do material e formação de grânulos de clínquer. Por fim o material é resfriado, misturado com pequenas porções de outros elementos, como gesso e escórias do alto-forno, e moído, originando o cimento Portland. O processo relatado pode ser observado na Figura 1, por meio da representação esquemática da produção de cimento (ACHTERNBOSCH et al., 2003).

Figura 1 – Processo produtivo do Cimento Portland



Fonte: Adaptado de Achternbosch et al. (2003)

A indústria cimenteira é caracterizada pelo uso intensivo de energia, seja na forma de calor, usado em fornos rotativos para fabricação do clínquer, ou seja, na forma de eletricidade consumida para movimentar máquinas de processos industriais (gitar fornos e moinhos). O consumo maior se dá na produção do clínquer, que corresponde cerca de 63% da energia consumida (LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013).

O cimento Portland pode ser classificado como comuns e compostos. Segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), o cimento Portland Comum é aquele sem quaisquer adições além do gesso, e a partir do mesmo que se fez possível desenvolver outros tipos de cimento e a denominação Composto é dada ao cimento comum com adições. A Tabela 1 destaca as proporções estabelecidas. Também é intitulado como cimentos Portland de alto forno e pozolânicos, quando é composto por frações de escórias granuladas de alto forno e materiais pozolânicos, respectivamente.

Tabela 1 – Composição dos cimentos Portland comuns e compostos

| Designação normalizada  | Sigla             | Classe de resistência | Sufixo   | Clinquer + sulfatos de cálcio | Escoria granulada de alto-forno | Material pozolânico | Material Carbonático |
|---|-------------------|-----------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| Cimento Portland Comum  | CP I              | 25,32 ou 40           | RS ou BC | 95 - 100                      | 0 - 5                           |                     |                      |
|   | CP I-S            |                       |          | 90 - 94                       | 0                               | 0                   | 6 - 10               |
| Cimento Portland composto com escoria granulada de alto-forno | CP II-E           |                       |          | 51 - 94                       | 6 - 34                          | 0                   | 0 - 15               |
| Cimento Portland composto com material pozolânico             | CP II-Z           |                       |          | 71 - 94                       | 0                               | 6 - 14              | 0 - 15               |
| Cimento Portland composto com material carbonático            | CP II-F           |                       |          | 75 - 89                       | 0                               | 0                   | 11 - 25              |
| Cimento Portland de alto forno                                | CP III            |                       |          | 25 - 65                       | 35 - 75                         | 0                   | 0 - 10               |
| Cimento Portland pozolânico                                   | CP IV             |                       |          | 45 - 85                       | 0                               | 15 - 50             | 0 - 10               |
| Cimento Portland de alta resistência inicial                  | CP V <sup>a</sup> |                       |          | ARI                           |                                 | 90 - 100            | 0                    |
| Cimento Portland branco                                       | Estrutural        | 25, 32 ou 40          |          | 75 - 100                      | -                               | -                   | 0 - 25               |
|   | Não estrutural    | -                     | -        | 50 - 74                       | -                               | -                   | 26 - 50              |

<sup>a</sup> No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

Fonte: Adaptado de NBR 16697 (ABNT,2018)

### 3.2 Clínquer

O clínquer é obtido por meio de um processo no qual o óxido de cálcio reage a uma temperatura elevada com sílica e alumina, tendo como produto os silicatos, aluminatos e ferritas de cálcio. Originando deste modo o clínquer, que passa por um processo de moagem juntamente com gesso e outras adições. A produção do clínquer é a etapa mais importante da produção do cimento, em termos de emissões, de qualidade e custo. No processo são necessárias altas temperaturas para conversão dos materiais em clínquer de cimento, o que demanda o uso de energia (combustíveis), para aquecer os fornos rotativos entre 1200 – 1500°C. É necessário que o clínquer seja queimado sob condições oxidantes, e dependendo da composição (matéria-prima), a temperatura pode ser bastante elevada (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A queima do clínquer que tem em sua composição a rocha calcária e argila, com altos teores de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é responsável pela formação das fases alita, belita, ferrítica e o aluminato no cimento Portland (TAYLOR, 1997).

Segundo Ludwig e Zhang(2015), os íons presentes nas matérias primas do clínquer, tais como  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , presentes na formação da fase alita, apresentam efeitos individuais, que alteram a quantidade de líquido formado, aparência, temperatura, viscosidade e tensão superficial. Apesar da presença de íons influenciar diretamente na reatividade, esse efeito depende fortemente do nível de incorporação, também se sabe que componentes em menores proporções, ou combustíveis afetam na formação do clínquer.

Nas últimas décadas devido à grande preocupação com a emissão de  $\text{CO}_2$ , novos tipos de diferentes ligantes alternativos foram propostos, a fim de substituir parcialmente o clínquer. Os que têm maior destaque são: ligantes ativados por álcalis, ligantes baseados em silicatos de cálcio reativos produzidos por processamento hidrotérmico, ligantes a base de  $\text{MgO}$  derivados de magnesita, ligantes baseados principalmente em carbonatos de cálcio precipitados e os ligantes a base de fosfatos. Outro ponto importante é que a maior parte do concreto convencional deve ser produzida usando ligantes hidráulicos, isto é, deve haver a reação clínquer e água, que permita o ganho de resistência necessária até o endurecimento (GARTNER; SUI, 2018;LUDWIG; ZHANG, 2015).

### 3.3 Reações de hidratação do cimento

A hidratação do cimento consiste em uma sequência de reações individuais dos minerais presentes no clínquer, onde o sulfato de cálcio e água reagem simultaneamente, mas com velocidades diferentes. Os principais óxidos que participam desse processo são: os óxidos de cálcio, silício e alumínio, pois apresentam reatividade em contato com água. O processo de hidratação depende significativamente das taxas de dissolução das fases envolvidas, nucleação e crescimentos de cristais dos hidratos que serão formados, e por fim, da taxa de difusão de água e íons dissolvidos no material hidratado (HEWLETT; LISKA; TROUT, 2019). O mecanismo da hidratação pode ocorrer pela dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, e verifica-se a formação de hidratos em solução, sendo denominado como mecanismo de hidratação por dissolução-precipitação, predominante nas fases iniciais de hidratação do cimento e posteriormente quando a mobilização iônica na solução é reduzida. O cimento apresenta uma composição heterogênea, isto é, há vários componentes em sua mistura, assim o processo de hidratação ocorre com reações simultâneas dos compostos anidros com a água. O que confere características quanto ao enrijecimento e solidificação da pasta de cimento Portland está diretamente relacionado à quantidade de aluminatos e silicatos presentes, o que determina as taxas de desenvolvimento da resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O processo de hidratação do cimento Portland pode ser descrito em fases que se iniciam quando o cimento Portland é hidratado, ligações químicas são criadas, certa quantidade de calor é liberada, e por fim o volume absoluto da pasta de cimento diminui. A hidratação do Cimento Portland promove a formação de grande quantidade de portlandita cerca de 20-30% da massa hidratada de cimento de acordo com as quantidades de  $C_3S$  e  $C_2S$  (silicato de cálcio) no clínquer. Durante o processo de hidratação devem-se tomar medidas para evitar a futura carbonatação total da cal com o  $CO_2$  presente no ar, transformando a cal em CSH secundário, reagindo com materiais pozolânicos (AÏTCIN, 2016).

O efeito de nucleação pode ser considerado um fenômeno que acontece quando íons de  $Ca_2^+$  e  $Al(OH)_4^-$  e moléculas de água entram em contato chocando-se em uma

frequência que faz com que a temperatura e a concentração dos compostos formados com esses íons aumentem. A formação de novas ligações pelo choque de moléculas que se tornam estáveis aumentam o seu tamanho e a geração de núcleo estável, que se dá ao processo de nucleação. Esse processo acontece quando os materiais cimentícios e água entram em contato (processo de hidratação) com a superfície de suas partículas (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

A nucleação dos materiais cimentícios é favorecida pelo pó de calcário e agregados leves, pois o pó fino contribui para o preenchimento de vazios, o que proporciona locais de nucleações para os produtos de hidratação, aceleram a reação de hidratação e melhoram o grau de hidratação do cimento. Por conseguinte, tem-se a redução da porosidade devido aos efeitos de enchimento e nucleação (NIE et al., 2017; WANG et al., 2018).

Durante a hidratação ocorre a reação do cimento com água dos espaços de poros, capilares, à medida que reação continua a umidade relativa interna diminui e a auto dessecação ocorre se não tiver água externa para cura. A água residual nos capilares forma um menisco e exerce forças de tensão hidrostática, que podem levar a redução volumétrica denominado encolhimento autógeno. Os materiais em que as relações água cimento são baixas, principalmente em concreto de alta resistência ou de alto desempenho, e que não tiverem a cura adequada, estão mais propensos a contração autógena (TORRALBA et al., 2018).

As reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas deste modo aquecem a pasta de cimento, o calor se desenvolve rapidamente durante o endurecimento inicial, e diminui gradativamente com à medida que a hidratação baixa. O calor é gerado nas primeiras idades, 50% do calor nos 3 primeiros dias e 80% nos 7 primeiros dias, momento onde pode ter o encolhimento e prováveis formação de falhas. A energia liberada depende da quantidade e constituintes da composição do cimento, estudos mostram que o uso de pozolanas no cimento reduz o calor liberado durante a hidratação embora a reação pozolânica também seja uma reação exotérmica. O que explica esse fato seria a quantidade de clínquer (SÁNCHEZ DE ROJAS GÓMEZ; ROJAS, 2013).

### 3.4 Pozolanas

As pozolanas são materiais refratários que estão naturalmente disponíveis e consistem em partículas finas de materiais silicosos e aluminosos que quando na presença de água reagem com hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , originando materiais cimentícios. A atividade pozolânica é avaliada pela reatividade entre a pozolana com o  $\text{Ca(OH)}_2$  e a água, a fina granulometria da sílica e/ou alumina permite uma melhor interação, o que faz com os poros formados no cimento sejam ocupados (SUDARSAN, 2017).

Conhecidas como material suplementar ao cimento, as pozolanas podem ser misturadas com cimento com a finalidade de reduzir custo sem prejudicar a resistência mecânica. Devido à reação com um subproduto da hidratação do cimento, o hidróxido de cálcio, as pozolanas não contribuem para resistência inicial, contudo, após a hidratação geram resistência adicional. Outro ponto em destaque é a pozolana ser oriunda de outros processos industriais, que são considerados rejeitos, o que contribui em questões ambientais. As três pozolanas mais utilizadas e conhecidas são: a cinza volante, a escoria de alto forno, e a micro sílica ou sílica ativa (RAJAPAKSE, 2017).

Os materiais pozolânicos, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), são materiais silicosos ou silicoaluminosos que apresentam pouca ou nenhuma atividade aglomerante, entretanto, quando em presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio a temperatura ambiente originando compostos com características aglomerantes. Os materiais pozolânicos podem ser classificados quanto a sua origem, classificados como pozolanas naturais ou pozolanas artificiais. As naturais geralmente são de origem vulcânica, de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar. As artificiais são os materiais procedentes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividades pozolânicas.

As pozolanas naturais têm sido utilizadas em larga escala como substituintes no cimento Portland em muitas aplicações devido às suas características vantajosas, pois promove a redução de custo de produção, diminuição das emissões de  $\text{CO}_2$ , aumento da impermeabilidade e aumento da resistência química, favorecendo a durabilidade do concreto. (RODRÍGUEZ-CAMACHO; URIBE-AFIF, 2002).

A atividade pozolânica é estabelecida pelo alto teor de sílica reativa, presente em minerais de silicato comuns como o feldspato, mica, hornblenda, piroxena e quartzo ou olivina, que varia de acordo com a composição química da rocha de origem. Os materiais anfibólicos considerados minerais secundários clássicos, que são resultantes da alteração de minerais primários, também apresentam boa atividade pozolânica, sendo eles as argilas, zeólitos, calcita entre outros anfibólicos. E a fim de aumentar a reatividade dos materiais pozolânicos, procedimentos como calcinação, tratamento ácido e moagem prolongada são aplicados (HABERT et al., 2008).

A principal exigência química para um material ser considerado pozolânico é a porcentagem de presença dos seguintes óxidos em sua composição  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como pode ser observado na Tabela 2, ou seja, se faz necessário um percentual mínimo desses compostos para que a classificação como material pozolânico seja aceita. Outro critério é quanto à granulometria, que deve ser menor que  $45\mu\text{m}$  de acordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 2014).

Tabela 2 – Exigências químicas para materiais pozolânicos

| Propriedades   | Classe de material pozolânico. |     |     |
|--|--------------------------------|-----|-----|
|  | N                              | C   | E   |
| $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , %mín. | 70                             | 70  | 50  |
| $\text{SO}_3$ , % máx.   | 4,0                            | 5,0 | 5,0 |
| Teor de umidade, % máx.  | 3,0                            | 3,0 | 3,0 |
| Perda ao fogo, % máx.  | 10,0                           | 6,0 | 6,0 |
| Álcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$ , %máx.                   | 1,5                            | 1,5 | 1,5 |

N-Pozolanas naturais e artificiais; C - Cinza volante produzida pela queima do carvão; E - Qualquer pozolana, diferente das citadas

Fonte: adaptado de NBR 12653 (ABNT, 2014)

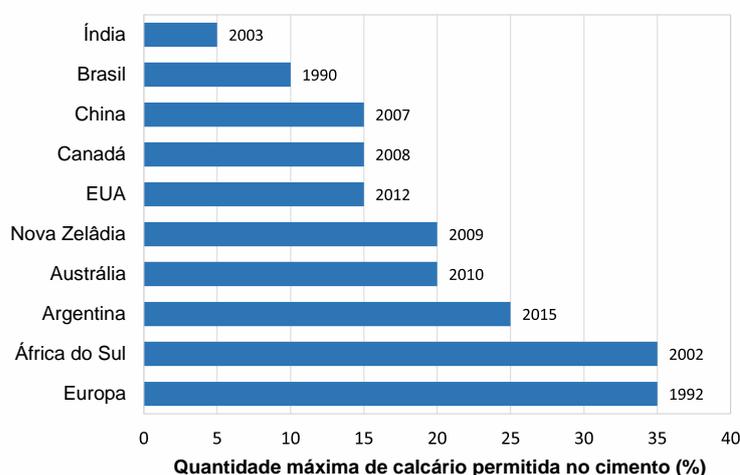
O crescente uso de pozolanas consideradas subprodutos industriais e pozolanas alternativas, mostra a tendência futura no uso para matérias de cimentação, em especial em concreto de alvenaria onde a resistência mecânica não é o foco principal. Exemplo de pozolana alternativa é a poeira do forno de cimento, um resíduo sólido altamente alcalino, outro é o resíduo de carbonato de cálcio usado em conjunto com cinza de bagaço. A tendência é que cada vez mais as pozolanas alternativas sejam estudadas para uso como materiais de eco-cimentação (CHINDAPRASIRT; CAO, 2015).

### 3.5 Filer

Os filers são materiais que em geral contêm silício, alumínio e alguns outros elementos metálicos finamente divididos que possuem 65% da granulometria abaixo de  $75\mu\text{m}$ , e superfície bastante hidrofílica. Alguns exemplos de materiais comumente utilizados são o pó de rocha, pó de escoria, cal hidratada, sílica, cinza volante, talco, mica e a argila de caulim. Os materiais com características filer são utilizados principalmente para fornecer material adicional com a finalidade de preenchimento de vazios e fornecer as estruturas de ligas para evitar defeitos como trincas e rachaduras ao longo das idades. Deste modo, os materiais filer são escolhidos não apenas pela granulometria baixa e sim pelas propriedades que será dada ao compósito como resistência e um melhor desempenho. (ELEMENT and processing, 2011; EBNESAJJAD, 2014; SPEIGHT, 2016)

Materiais filers são utilizados para substituir uma porção do cimento ou de materiais cimentícios, como o calcário, rejeitos finos, resíduo de mármore e granito. A aplicação desses materiais promove a redução do consumo de cimento em torno de 20% e são capazes de promover o aumento da resistência mecânica, durabilidade e estabilidade dimensional do concreto. A utilização do material filer está crescente devido ao baixo custo, sendo o filer calcário o mais utilizado (Figura 2). A demanda global por material filer apresenta-se com valores superiores a 280 megatoneladas por ano. As maiores buscas são para produção de concreto autoadensáveis, produção de fibrocimentos, pavimentação asfáltica e modificação do solo (DAMINELI; QUATTRONE; PILEGGI, 2018; LI et al., 2018)

Figura 2 – Percentual de filer calcário utilizado em cada país

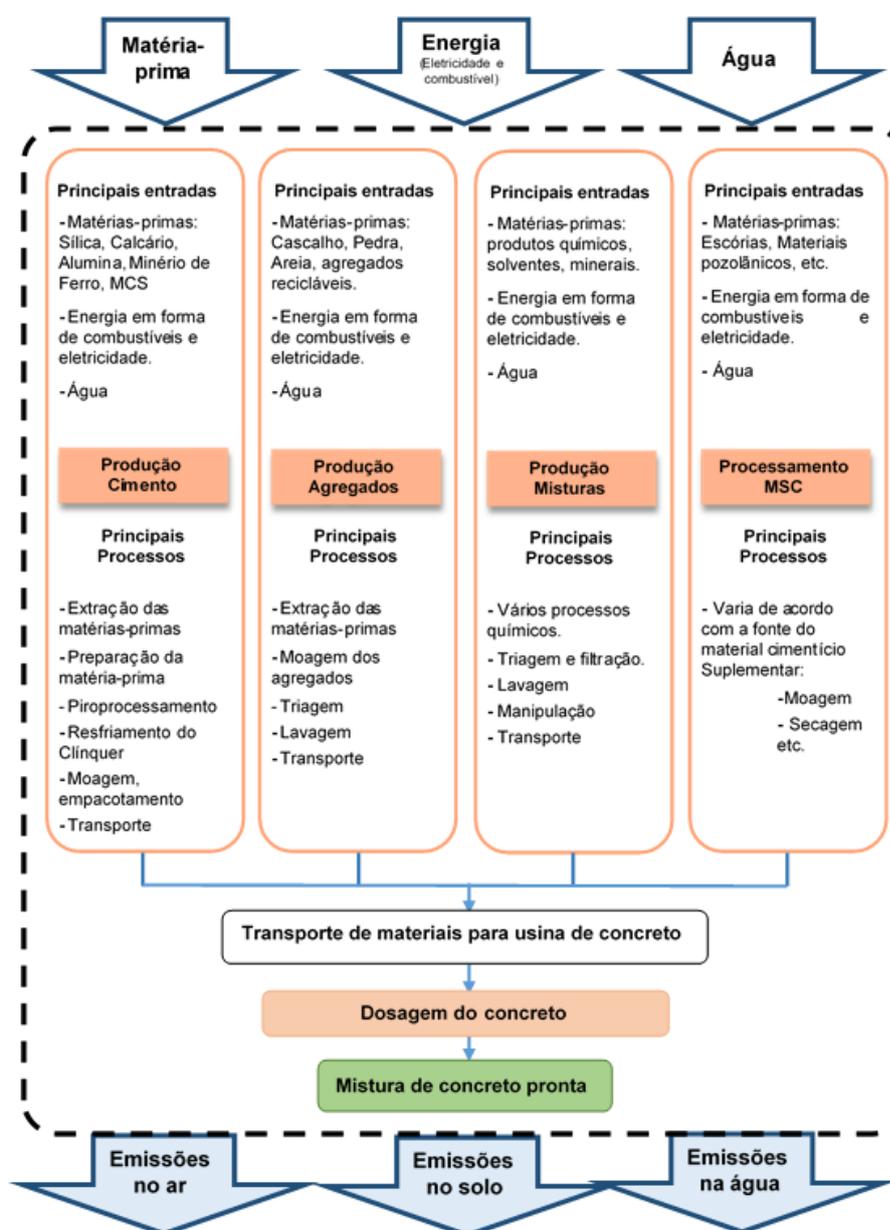


Fonte: Adaptado de Daminieli, Quattrone e Pileggi (2018)

### 3.6 Questões Ambientais

A indústria de construção civil é possui grandes emissões de CO<sub>2</sub>, desde a fase de fabricação do cimento, agregados, adições e aditivos (KIM; TAE; ROH, 2013). Definir os principais processos que ocorrem na produção de concreto e seus constituintes é necessário para uma avaliação ambiental ampla. Os estágios do processo de produção e as emissões associadas a cada um deles podem ser observados na Figura 3. (PETEK GURSEL et al., 2014).

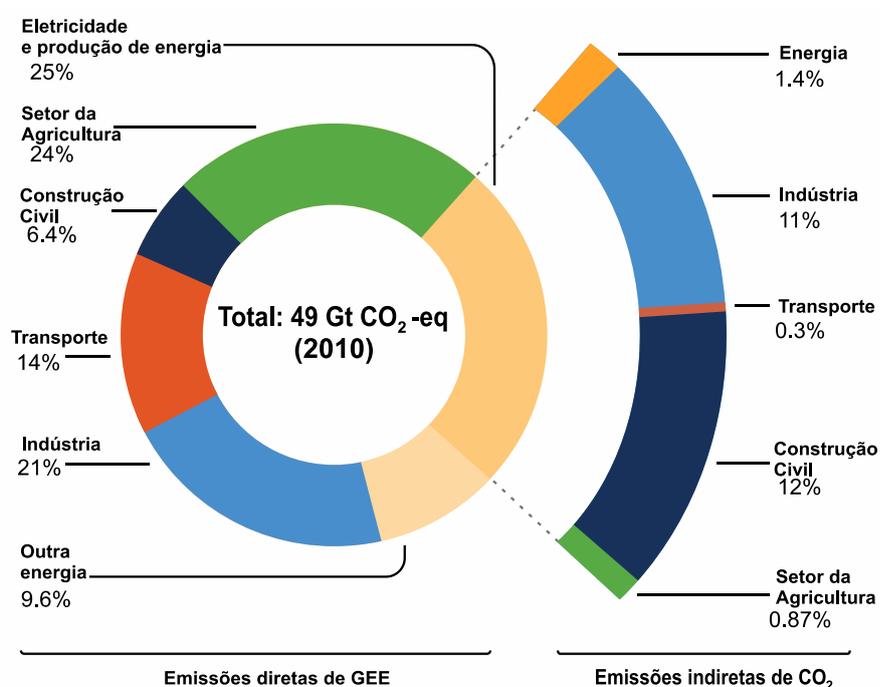
Figura 3–Esquema associado a emissões causadas pela produção do concreto.



Fonte: Adaptado de Petek Gursel et al. (2014)

Segundo o programa de pesquisa e desenvolvimento de gases do efeito estufa da Agência Internacional de Energia (HENDRIKS et al., 1998), o processo de produção do clínquer é responsável por cerca 50% do CO<sub>2</sub> emitidos na produção do cimento, através do processo de calcinação (liberando CO<sub>2</sub>, do CaCO<sub>3</sub>, para formação do CaO). Estudos mostram que a fabricação de cimento gera uma emissão média de gás carbônico mundial de 0,81 kg de CO<sub>2</sub>, por quilo de cimento produzido. Na Figura 4 se observa que a indústria de construção civil contribui diretamente com 6,4% das emissões de CO<sub>2</sub>, e indiretamente com cerca de 12% (IPCC, 2014).

Figura 4– Emissões de gases do efeito estufa por setores da economia



Fonte: Adaptado de IPCC (2014).

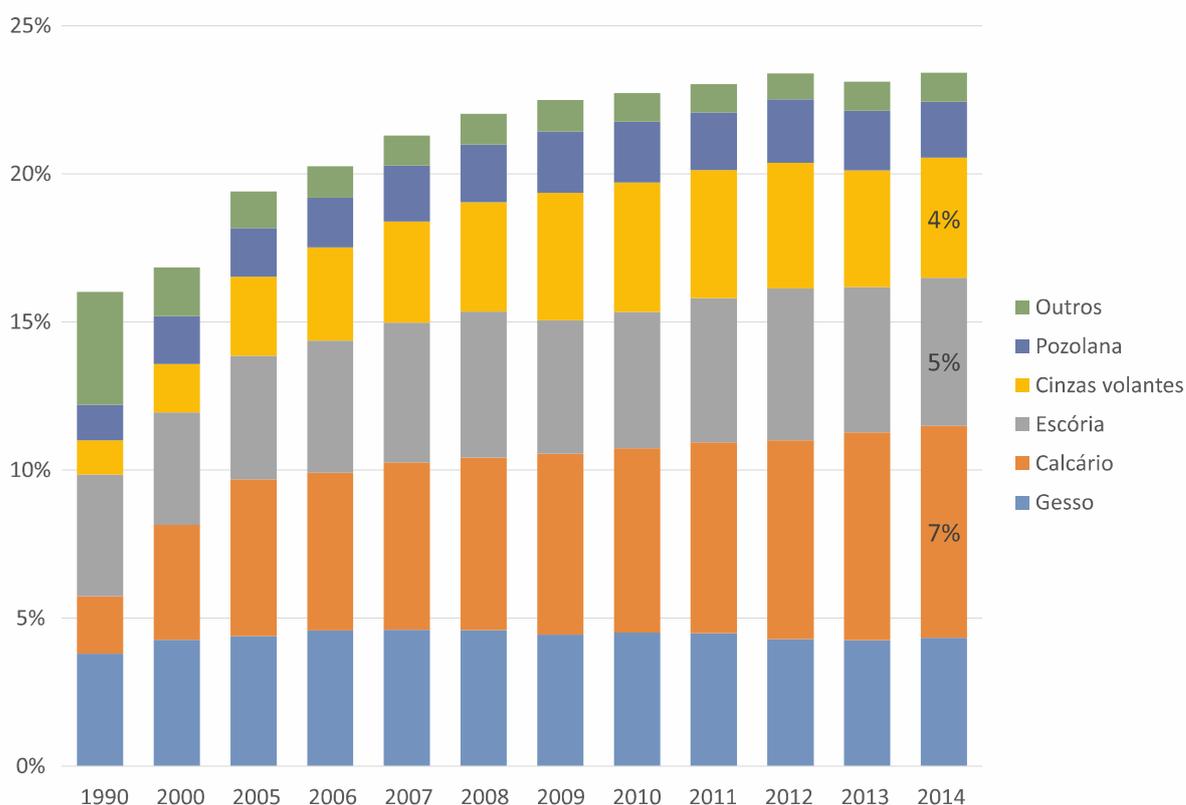
O CO<sub>2</sub> emitido pela produção de cimento é proveniente de quatro fontes diferentes, a combustão de combustível fóssil (40%), o transporte de matérias-primas e a eletricidade consumida por motores (10%), a última e principal fonte são as emissões provocadas durante a decomposição de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> que tem como produto o CaO e MgO como reações químicas elementares dentro processo (50%) (BENHELAL et al., 2013).

A alternativa para os problemas quanto às emissões de CO<sub>2</sub>, na produção do cimento Portland é a utilização de resíduos como misturas minerais, ou materiais

complementares. Quando misturado com frações de cinzas volantes, escoria de alto forno, pó de calcário, escoria de aço e outros resíduos sólidos, o cimento apresenta boas propriedades. As proporções em massa dos materiais utilizados devem ser equilibradas para manter o desempenho do cimento (WU et al., 2018).

A busca por estratégias que promovam a redução das emissões de CO<sub>2</sub> pelas indústrias cimentícias iniciou-se há duas décadas, antes mesmo do aquecimento global se tornar prioridade. Deste modo, as alternativas para mitigação como redução no uso de combustíveis, eficiência energética, substitutos do clínquer e a mitigação de CO<sub>2</sub> estão sendo aplicadas, se estabilizando ao longo dos 25 últimos anos (Figura 5). Os materiais utilizados já não conseguem suprir a demanda, por conseguinte se torna economicamente inviável a substituição, uma alternativa promissora é o estudo de novos substituintes ao clínquer (SCRIVENER;JOHN; GARTNER, 2018).

Figura 5 – Evolução dos substituintes ao clínquer nos últimos 25 anos.



Fonte: Scrivener; John; Gartner (2018).

### 3.7 Materiais cimentícios suplementares

De acordo com Mehta e Monteiro(2014), os materiais cimentícios suplementares, são materiais silicosos, com uma granulometria baixa que são adicionados às argamassas, concretos e cimentos, substituindo cerca de 20 – 70% em massa do cimento Portland. Os materiais geralmente apresentam efeito pozolânico e/ou cimentantes.

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) estão sendo requisitados em substituição do cimento Portland, materiais que geralmente são subprodutos da indústria. Destaca entre os MCS, a escória de alto forno (produção de ferro gusa), amplamente utilizada, devido ao efeito pozolânico(LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Os Materiais Cimentícios Suplementares, tais como cinza volante, escória de alto-forno, e sílica ativa são bastante utilizados na construção civil. A utilização desses materiais tem como principal vantagem melhorar as propriedades do concreto fresco e endurecido, além dos benefícios ecológicos e econômicos, resultantes da utilização de subprodutos industriais. Entretanto, a proporção na qual as propriedades são melhoradas depende do tipo e quantidade de MCS utilizados (KHATRI; SIRIVIVATNANON; GROSS, 1995; SURANENI et al., 2019).

Os MCS quando adicionados ao cimento Portland, devem apresentar atividade hidráulica e/ou pozolânica, sendo que a combinação tem um impacto bastante positivo em longo prazo nas propriedades do concreto endurecido. As misturas para concreto de MCS e adições ao cimento Portland, já são usadas há muito tempo e apresentam vantagens significativas. Apesar de haver uma economia quando utilizados, os MCS mais comuns (escórias de alto forno, cinzas), não estão conseguindo mais suprir a demanda do mercado (DAM, 2013; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019).

Quanto à substituição parcial do cimento Portland por resíduos as pesquisas mostram resultados positivos. Em seus estudos Frías et.al (2018) utilizaram resíduos de carvão ativado como substituinte nas concentrações de 0 a 50 %, e obtiveram resultados relevantes apresentando resistência mecânica dentro do padrão estabelecido, e aos 28 dias, os resultados de resistência das argamassas produzidas estavam próximos aos resultados da resistência em idades mais avançadas. Os compósitos que tiveram

o cimento substituído em 20 e 30% apresentaram porosidades semelhantes à argamassa sem substituição, já as argamassas com 50% apresentaram maior índice de vazios. Foi observada também, a pozolanicidade do resíduo utilizado, e percebeu-se que o teor de pozolana no material afeta diretamente o calor de hidratação do cimento.

O resíduo de perlita expandida foi empregado como material cimentício suplementar com substituição de 0 a 35% do cimento. O resíduo é constituído por silício e óxidos de alumina (90%), deste modo a pozolanicidade é elevada. As argamassas produzidas com o rejeito em substituição parcial ao cimento tiveram um ganho significativo de resistência mecânica, cerca de 50%, caracterizando assim um material cimentício suplementar pozolânico de alto desempenho (KOTWICA et al., 2017).

Os resíduos cerâmicos, como os gerados na extração de granito, apresentam potencial para substituir parcialmente o cimento. Em seus estudos Medina (2017) fez a substituição de 10 e 20% do cimento pelo resíduo do granito, e obteve resultados dentro da norma EM 197-1 utilizada, com resistência a compressão superior ou igual a 42,5 MPa. Embora possua baixa pozolanicidade, o resíduo faz com que haja um teor ligeiramente menor de portlandita do que nas argamassas convencionais.

A combinação de resíduos de fundição de Pb / Zn contendo arsênio e metais pesados (lama de arsênio), lama vermelha e cal é utilizada como possível material cimentício. As propriedades físico-químicas e as combinações entre os rejeitos alteram diretamente o desempenho do material. A melhor resistência mecânica alcançada foi de 12,5 MPa relativamente significativa, o que sugere um potencial para serem empregados como materiais cimentícios suplementares em compósitos não estruturais (LI et al., 2018).

O estudo desenvolvido por Ramakrishnan et.al (2017) mostra a influência da utilização da combinação entre o pó de vidro triturado e a escória granulada de alto forno como substituintes parcial do cimento na fabricação de concreto. Os rejeitos substituíram 50% do cimento em proporções variadas de cada rejeito gerando 9 traços, como referência utilizou-se um traço sem substituição, totalizando 10 traços. O melhor desempenho à compressão foi de 32 MPa aos 28 dias. Confirmando a expectativa da utilização dos resíduos como materiais cimentícios suplementares.

### 3.7.1 Mistura Exaurida

Um dos métodos mais utilizados para se produzir o magnésio consiste em reagir o óxido de magnésio (magnesita) ou óxido de magnésio e cálcio (dolomita) com ferro-silício em altas temperaturas (1100 a 1500°C) e baixas pressões. Sendo que a diminuição da pressão tem como objetivo deixar o sistema sob vácuo, diminuir a temperatura e facilitar a obtenção do magnésio na forma gasosa (FRIEDRICH; MORDIKE, 2006).

A mistura exaurida (ME) é um subproduto do processo de obtenção do magnésio metálico, que tem como matéria prima a dolomita, e apresenta como principais compostos cristalinos: a belita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), monticelita ( $\text{CaMgSiO}_2$ ), periclásio ( $\text{MgO}$ ), portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). O método da produção do Magnésio metálico se dá pela calcinação da matéria prima (dolomita) em forno rotativo e redução pelo silício sob alto vácuo, processo denominado silicotérmico, o que dá origem ao magnésio na forma bruta de cristais, que posteriormente, é fundido e refinado até alcançar as características desejadas. A quantidade de mistura exaurida produzida atualmente é cerca de 120 toneladas/mês (RIMA Industrial S/A).

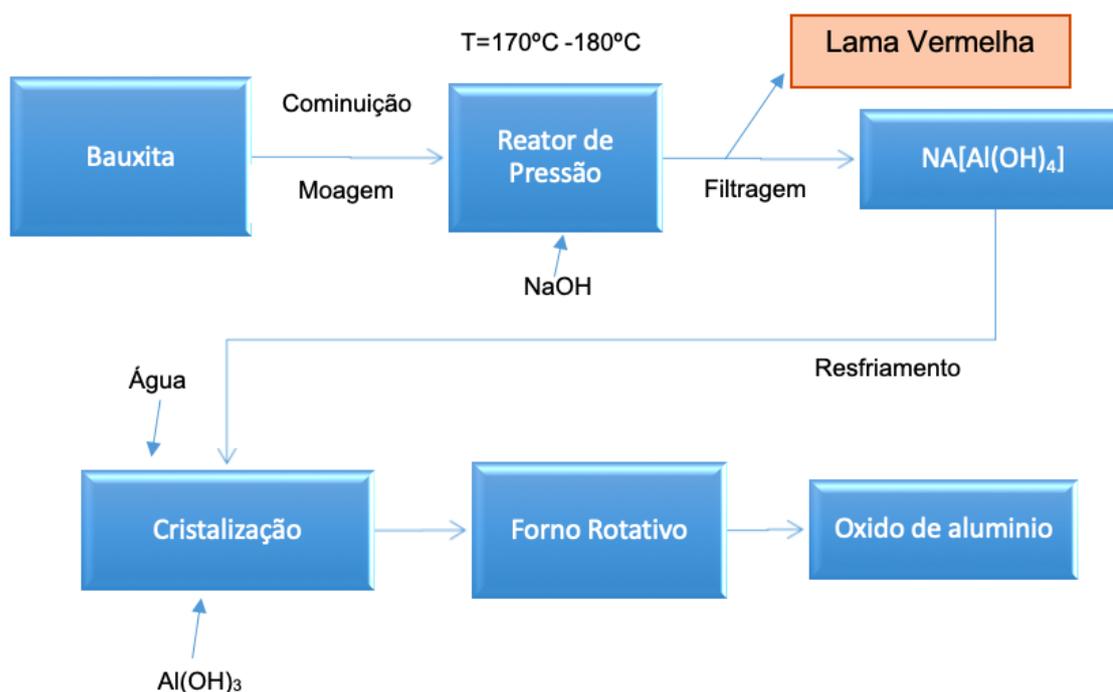
Os silicatos dicálcico estão presentes na mistura exaurida que de acordo com Ramachandran (1969) e Hewlett (2019), esse silicato apresenta quatro fases polimorfas com ponto de fusão a 2130°C. Souza (2004) afirma em seus estudos que a fase presente na mistura exaurida é a da transformação de  $\gamma\text{C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{C}_2\text{S}$ , forma polimorfa do silicato dicálcico que indica propriedades cimentícias. E devido a densidade da ME ser em torno 3,40 propõe que a presença do mineral bredigita ( $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ), em sua constituição.

Os resíduos que apresentam maior concentrações de metais alcalinos como Mg, Ca, e Fe tendem a terem maior potencial para carbonatação. Apesar de apresentar índices altos de Ca, a mistura exaurida não apresenta teores significativos dos álcalis  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{NaO}$ , que são os principais compostos que contribuem para a formação da eflorescência, deste modo a mistura exaurida tem uma tendência de não gerar carbonatos. Evitando a possível precipitação de carbonatos nos poros de materiais cimentícios endurecidos quando em idades mais avançadas, que possam comprometer a durabilidade da estrutura (GALINA et.al, 2019 e SOUZA, 2004).

### 3.7.2 Lama Vermelha

A lama vermelha é obtida por meio do processo Bayer que tem como finalidade a extração da alumina. A matéria prima para a retirada da alumina é a bauxita que é constituída por 75% de alumina hidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), e as principais impurezas, incluindo óxido de ferro, hematita, anatase, rutilo, e impurezas de silicato. O processo Bayer (Figura 6) inicia-se pela cominuição da bauxita seguido de tratamento térmico com uma solução quente de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), e licor de cal a  $175^\circ\text{C}$  e submetido a ataque a alta pressão e temperatura. Deste modo há a conversão da alumina hidratada em solução de aluminato de sódio, enquanto as impurezas permanecem, em estado sólido (DODOO-ARHIN et al., 2017).

Figura 6– Esquema do processo Bayer



Fonte: Adaptado de Dodoo-Arhin et.al (2017)

A lama vermelha, geralmente é uma pasta bastante alcalina, com 15-30% de sólidos, sendo a mesma um subproduto do processo Bayer. A composição química e mineralógica da lama varia de acordo com a fonte da bauxita e dos parâmetros tecnológicos do processo (LIU; LIN ; WU,2007; MENZIES; FULTON; MORRELL, 2004).

Os principais constituintes da lama são:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  e poucas frações, traços (como óxidos) o V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mg, Zr, Hf, Nb, U, Th, K, Ba, Sr, terras raras (SOLYMAR et al., 1992). Estima-se que cerca de 1,0 a 1,6 toneladas de lama vermelha é produzida por tonelada de alumina, o que gera aproximadamente 66 milhões de toneladas desse resíduo anualmente no mundo. O descarte do rejeito gera um custo relativamente alto, pois, requer um terreno em torno de  $1\text{km}^2$  por 5 anos para uma planta de alumina de 1 Mtpa (milhões por tonelada por ano), além de causar problemas ambientais (TSAKIRIDIS; AGATZINI-LEONARDOU; OUSTADAKIS, 2004).

Os percentuais dos principais óxidos presentes na lama vermelha que contribui para o efeito pozolânico, variam de acordo com a composição da rocha, que foi feita a extração da matéria prima (bauxita) e eficácia do processo de obtenção da alumina. É possível observar os diferentes percentuais de composição ao comparar três literaturas distintas. A primeira de Singh, Upadhayay e Prasad (1996) que realizaram seus experimentos utilizando lama vermelha fornecidos pela HINDALCO (*Hindustan Aluminium Corporation*), proveniente da cidade de Renukoot localizada na Índia. A segunda, realizada pelos pesquisadores Liu e Poon(2016) que utilizaram a lama obtida em uma planta de alumina na província de Shanxi, na China. E a terceira, detalhada no artigo escrito por Tanget al. (2018), a lama vermelha aplicada é originária das refinarias de alumina localizadas na Austrália. O comparativo dos principais óxidos presentes em cada estudo pode ser verificado na Tabela 3, deste modo pode-se perceber variações significativas, que é justificada pela origem, mineral base (bauxita), e as interferências particulares do processo Bayer realizado em cada caso.

Tabela 3– Comparativo do percentual de óxidos presentes na Lama Vermelha extraída do processo Bayer em períodos e lugares distintos

| Óxidos                  | Percentual<br>Singh, Upadhayay e Prasad (1996) | Percentual<br>Liu e Poon(2016) | Percentual<br>Tanget al. (2018) |
|-------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 33,1%  | 2,85%                          | 61,6%                           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 18,2%  | 40,69%                         | 17,0%                           |
| $\text{SiO}_2$          | 8,8%   | 45,76%                         | -                               |
| $\text{TiO}_2$          | 19,6%  | 2,02%                          | 3,58%                           |
| $\text{CaO}$            | 2,7%   | 4,98%                          | 1,08%                           |

Fonte: Adaptado de Singh, Upadhayay e Prasad (1996), Liu e Poon, (2016) e Tang et.al (2018).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os rejeitos utilizados (Lama Vermelha e Mistura Exaurida), em seu estado natural, passaram por ensaios que permitiram a caracterização química e física do material. Para avaliar a eficácia da substituição parcial do cimento Portland pelos subprodutos foram produzidas argamassas com substituição de 25% em massa do cimento pelos rejeitos, com variações nas quantidades de LV e ME utilizadas. As argamassas foram moldadas utilizando moldes cilíndricos e prismáticos originando corpos de provas que posteriormente passaram por ensaios de desempenho mecânico.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 *Mistura Exaurida e Lama Vermelha*

A mistura exaurida utilizada foi fornecida pela empresa Rima Industrial S.A e a lama vermelha utilizada é proveniente da barragem Maravilhas localizada na cidade de Ouro Preto em Minas Gerais. Os rejeitos utilizados tiveram suas propriedades físicas, químicas e microestruturais caracterizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG.

#### 4.1.2 *Cimento Portland*

O cimento Portland utilizado foi o CPV ARI (alta resistência inicial) segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018). A escolha desse cimento se deu devido ao seu alto teor de clínquer e pela sua disponibilidade no mercado. A quantidade de clínquer nesse tipo de cimento está na faixa de 90-100% e materiais carbonáticos na faixa de 0 a 10% e desse modo é possível isolar o efeito dos rejeitos quando presentes no aglomerante.

#### 4.1.3 *Areia normalizada*

A areia normalizada de acordo com a norma NBR 7214(ABNT, 2015) foi utilizada como agregado miúdo. Além disso, as granulometrias diferentes proporcionam um melhor empacotamento. As características principais da areia normalizada se encontram na Tabela 4.

Tabela 4– Requisitos físicos e químicos da areia normalizada

| <b>Propriedade</b> | <b>Requisito</b> | <b>Amostra ou fração de controle</b> |
|--------------------|------------------|--------------------------------------|
| Teor de Sílica     | ≥ 95% em massa   | Amostra composta                     |
| Granulometria      | 2,0 mm a 0,15 mm | Por fração                           |
| Umidade            | ≤ 0,2% em massa  | Amostra composta                     |
| Matéria Orgânica   | ≤ 100ppm         | Amostra composta                     |

Fonte: Adaptado NBR 7214 ABNT (2015)

#### 4.1.4 Água

A água utilizada na obtenção dos corpos de prova foi disponibilizada nos laboratórios do CEFET-MG, abastecidos pela COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Caracterização dos rejeitos

As amostras foram caracterizadas pelos ensaios de granulometria, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), granulometria a laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimétrica (TG/DTG).

### 4.2.2 Caracterização por fluorescência de raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X tem como finalidade estabelecer qualitativamente e semi-quantitativamente a presença de óxidos na composição dos rejeitos (ME e LV). O equipamento utilizado foi o espectrômetro da marca e modelo ZSX/Primus II, fabricante RIGAKU, com o uso de pastilhas de pó prensadas.

#### *4.2.3 Caracterização por difração de raios X (DRX)*

A técnica de difração por raios X foi utilizada a fim de fornecer informações a respeito da estrutura dos rejeitos (ME e LV). A identificação das fases cristalinas se deu pela comparação entre os picos gerados pela amostra e pico de padrões presentes no equipamento. Para a realização deste ensaio foi utilizado o difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, do laboratório de caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. O equipamento emite radiação k-alfa de Cu (40kV/30mA), com varredura de  $2\theta$  de  $40^\circ$  a  $90^\circ$  e leitura de  $2^\circ$  por min. Os dados obtidos foram tratados utilizando a versão demo do software Match

#### *4.2.4 Caracterização por granulometria a laser*

A verificação da granulometria a laser das amostras tem como objetivo medir o tamanho das partículas presentes nos materiais em teste (ME e LV). A análise foi realizada pelo granulômetro a laser da marca Cilas 1090 *Laser Particle Size Analyzer*, que forneceu os dados quantitativos dos tamanhos das partículas presentes nas amostras. O ensaio de granulometria a laser foi realizado no laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A amostra foi previamente tratada por ultrassom para dispersão das partículas.

#### *4.2.5 Caracterização pela microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A avaliação morfológica e superficial dos subprodutos, bem como das argamassas foram realizadas por meio de microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitachi, modelo TM3000, com aceleração de elétrons de 15kV, no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais, no CEFET-MG.

#### *4.2.6 Caracterização por termogravimetria*

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o intuito de medir a variação da massa dos rejeitos de acordo com alteração da temperatura, que gera a decomposição da amostra. Como resposta, foi gerada uma curva de perda de massa, na qual é possível perceber as mudanças ocorridas. Outro ponto da análise foi o consumo de hidróxido de sódio pela pasta ao passar pelo ensaio de TG. Para o ensaio foi utilizado o analisador termogravimétrico da marca Shimadzu modelo TGA-50/51. As

medidas foram realizadas na taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de nitrogênio de 150 ml/min, na temperatura ambiente até 1000°C.

#### 4.2.7 Processos de preparação da Lama Vermelha

O primeiro procedimento foi a homogeneização (quarteamento) da lama, que consiste em separar toda a amostra em quatro partes, pilhas cônicas, deste modo as pilhas foram trabalhadas fazendo com que o material ficasse totalmente homogeneizado. Em sequência, uma fração do material já homogeneizado foi levado à estufa em temperatura de 100°C por 24 horas, para que toda a umidade residual fosse eliminada. A amostra *in natura* pode ser observada na Figura 7 após o quarteamento (A) e levada ao forno(B).

Figura 7 – Processo de homogeneização e secagem da LV



Fonte: Autoria própria

A amostra da LV após a secagem passou por processo de moagem, realizado no moinho planetário de bolas de alto desempenho da marca FRITSCH, modelo Pulverisette 5. A velocidade do moinho foi de 300 RPM por cerca de 20 min, para atingir uma granulometria menor ou igual a 45µm. Utilizou-se 12 esferas de moagem de 20mm de diâmetro em cada vasilhame de 500mL.

#### 4.2.8 Moldagem dos CPs

O processo de moldagem dos CPs foi realizado após a caracterização dos rejeitos utilizados. Para análise da eficácia do processo de substituição parcial do cimento Portland, foram moldados corpos de prova de referência, isto é, corpos de prova preparados apenas com o cimento Portland, areia e água. Em seguida foram feitos os CPs com substituição parcial do cimento.

A moldagem dos CPs foi realizada utilizando moldes cilíndricos de aço com diâmetro de 50mm e altura de 100 mm, e formas prismáticas de aço, com altura de 40 mm, comprimento de 160 mm e largura de 40 mm (Figura 8).

Figura 8– Moldes usados nos ensaios de compressão, flexão e absorção de água.



Fonte: Autoria própria

A preparação da argamassa para a moldagem iniciou-se com a pesagem de todo o material necessário para o seu preparo. A proporção de material utilizado para os corpos de prova de referência foi 1:3 e fator água aglomerante de 0,48, isto é, para cada parte de cimento Portland CPV-ARI, foram utilizadas três partes de areia normalizada e 0,48 de água.

A composição dos corpos de prova com substituição parcial seguiu a mesma composição variando apenas a massa dos rejeitos utilizados (Tabela 5), visando

verificar o desempenho das argamassas obtidas em função da substituição por cada rejeito.

Tabela 5 – Traços definidos para moldagem

|           | Proporção em massa (kg) |                 |                 | Fator<br>água/aglomerante |          |
|-----------|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|----------|
|           | Cimento<br>Portland     | Rejeito<br>(ME) | Rejeito<br>(LV) |                           | Agregado |
| Traço I   | 1,0                     | -               | -               | 3,0                       | 0,48     |
| Traço II  | 0,75                    | 0,125           | 0,125           | 3,0                       | 0,48     |
| Traço III | 0,75                    | 0,25            | -               | 3,0                       | 0,48     |
| Traço IV  | 0,75                    | -               | 0,25            | 3,0                       | 0,48     |
| Traço V   | 0,75                    | 0,20            | 0,05            | 3,0                       | 0,48     |
| Traço VI  | 0,75                    | 0,05            | 0,20            | 3,0                       | 0,48     |
| Traço VII | 0,5                     | 0,25            | 0,25            | 3,0                       | 0,48     |

Fonte: Autoria própria

O processo para obtenção da argamassa se deu pela mistura mecânica dos materiais, que em sequência foi colocada nos moldes, obtendo os CPs (Figura 9). Após o período de 24hs, já no estado endurecido, os CPs passaram pelo processo de cura (7, 28, 91 dias) para que possam ser ensaiados. Todo o processo citado foi realizado conforme as recomendações da norma NBR 7215(ABNT, 2019).

Figura 9 – Processo de moldagem dos CPs



Fonte: Autoria própria

#### 4.2.9 Ensaio Mecânicos

Os ensaios de compressão e tração foram realizados nas idades de 7, 28 e 91 dias para medir a resistência mecânica dos CPs. Os ensaios e a quantidade de corpos de prova utilizados em cada ensaio constam na Tabela 6. Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento Universal de Ensaio da marca EMIC, com capacidade para 300 KN e taxa de incremento de tensão de 0,25MPa/s, do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais - CEFET-MG.

Tabela 6 – Planejamento Experimental

| Ensaio           | Idade (dias) | Idade (dias) | Idade (dias) | Tipo de CP | Qtde de CPs p/ cada traço | Qtde total de CPs |
|------------------|--------------|--------------|--------------|------------|---------------------------|-------------------|
| Compressão       | 7            | 28           | 91           | Cilíndrico | 9                         | 63                |
| Flexão           | -            | 28           | -            | Prismático | 3                         | 21                |
| Absorção de água | 7            | 28           | 91           | Cilíndrico | 9                         | 63                |

Fonte: Autoria Própria

#### 4.2.10 Ensaio de Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado utilizando a NBR 9778(ABNT, 2005), que consiste em pesar os corpos de prova em uma balança hidrostática, com um cesto acoplado para comportar a amostra durante a pesagem, interligado a um recipiente contendo água. Foi utilizado estufa para fazer a secagem dos CPs, com temperatura a 100°C por 24 horas.

#### 4.2.11 Ensaio Luxan

O método de Luxan para avaliar a pozolanicidade do material é baseado na variação da condutividade elétrica da solução de hidróxido de cálcio saturada antes e após a adição do material em análise na solução. O ensaio consiste na preparação de 200 mL de uma solução saturada de hidróxido cálcio e água, colocados em aquecimento em uma manta térmica até alcançar a temperatura de 40 °C.

Ao alcançar a temperatura desejada é feita a medição da condutividade com um condutímetro. Após leitura do padrão, são adicionados 5g do material em teste com agitação constante por 120 segundos. Depois deste tempo é medida a condutividade novamente. A diferença entre os dois valores obtidos classifica o material de acordo

com a Tabela 7 estabelecida pelo método Luxán (LUXÁN; MADRUGA; SAAVEDRA, 1989).

Tabela 7– Classificação de pozolanicidade proposta por Luxan

| <b>Classificação do material</b> | <b>Varição de Condutividade Elétrica (<math>\Delta mS/cm</math>)</b> |
|----------------------------------|--|
| Não pozolânico                   | < 0,4  |
| Pozolanicidade variável          | > 0,4 < 1,2  |
| Boa Pozolanicidade               | > 1,2  |

Fonte: adaptado de Luxán (LUXÁN; MADRUGA; SAAVEDRA, 1989).

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada material separado e em conjunto, isto é, foi feito um ensaio contendo apenas mistura exaurida, outro contendo apenas lama vermelha e por fim um ensaio com mistura em partes iguais de ME e LV.

#### 4.2.11 Ensaio Chapelle

O ensaio Chapelle é utilizado para determinar a atividade pozolânica de diversos materiais e o método aplicado é baseado na norma NBR 15895 (ABNT, 2010). O ensaio Chapelle consiste em misturar o material em análise a uma solução de óxido de cálcio com concentração de 1g para 250mL de água deionizada em um Erlenmeyer com capacidade para 500mL. O óxido de cálcio foi obtido por um processo de calcinação do carbonato de cálcio a uma temperatura de 1000°C por uma hora e meia.

A mistura do material com o óxido de cálcio foi levada ao “banho maria” fechado em temperatura média de 92°C por 16 horas. Logo após a mistura ser resfriada foi adicionado 250mL de solução de sacarose e levada ao agitador magnético, onde ficou em agitação por 15min. Em seguida a mistura foi filtrada para a titulação com ácido clorídrico com concentração de 0,1 M. Foi realizado um ensaio apenas para os subprodutos separados e um com a mistura dos dois em proporções iguais. Os resultados obtidos são expressos pela quantidade de Ca (OH)<sub>2</sub> fixado (mg/g) e pela proporção de CaO fixado (mg/g). Foram utilizadas as fórmulas estabelecidas na norma NBR 15895 (ABNT, 2010) para se obter o resultado (Eq. 1 e Eq. 2).

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28(Vb-Va)Fc}{m} 1,32 \quad \text{Eq.1}$$

$I_{Ca(OH)_2}$  → Índice de atividade pozolânica Chapelle obtido no ensaios que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado expressos em miligramas de  $Ca(OH)_2$  por grama (g) de material.

$m$  → Massa do material, expressa em gramas (g).

$V_a$  → Volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com a amostra, expresso em mililitros (mL).

$V_b$  → Volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco, expresso em mililitros (mL).

$F_c$  → fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M.

1,32 → é a relação molecular de  $Ca(OH)_2/CaO$ .

$$F_c = \frac{25}{V_s} \quad \text{Eq.2}$$

$F_c$  → Fator de correção da concentração da solução de ácido clorídrico.

25 → Volume teórico que deveria ser gasto da solução de ácido clorídrico, expresso em mililitros (mL).

$V_s$  → Volume real da solução de ácido clorídrico gastos na titulação, expresso em mililitros (mL).

#### 4.2.12 Consistência das Argamassas

O ensaio para determinar a consistência das argamassas tem como propósito estimar suas propriedades reológicas, no geral plasticidade e fluidez. A consistência da argamassa influencia diretamente a estabilidade do volume e possíveis aplicações a norma utilizada para o ensaio foi a NBR 7215 (ABNT, 2019).

#### 4.2.13 Moldagem das pastas

Para as análises de TG foram utilizadas pastas de cimento Portland, com proporções de 1:0,48, isto é, para cada parte de material cimentício foi utilizado 0,48 de água. Deste modo, foram moldados exemplares contendo apenas cimento (referência traço I) e outra pasta seguindo o padrão do traço II, com substituição de 25% do cimento pelos rejeitos na proporção de 12,5% de ME e 12,5% de LV. Foram utilizadas formas de silicone com diâmetro de 2 cm. Após a solidificação (24 horas) os CPs foram imersos em solução saturada de hidróxido de cálcio por 7 dias.

#### 4.2.14 Análise estatística

A análise estatística foi utilizada com o intuito de avaliar a significância dos dados e investigar a relação entre as variáveis. Com a finalidade de escolher uma abordagem estatística mais adequada para o caso em estudo (testes paramétricos ou não paramétricos), a normalidade dos dados foi avaliada pelos testes de Kolmogorov-

Smirnov (K-S) e Shapiro-Wilk (S-W) foi utilizado para a homogeneidade das variâncias o teste de Levene.

As amostras que possuem distribuição normal e homogeneidade de variância (resistência à compressão) foram investigadas utilizando análise de variância (ANOVA) para comparação entre os grupos e teste *post hoc* LSD (*Least Significant Difference*) para as comparações múltiplas. O coeficiente *eta-quadrado-parcial* foi utilizado para quantificar o tamanho do efeito das diferenças entre os grupos. Os valores que tendem a zero indicam tamanho do efeito pequeno ou quase nulo e valores próximos da unidade ou superiores indicam efeito grande. O poder do teste indica a robustez dos testes em identificar diferenças entre grupos, varia entre 0 e 1, e valores iguais ou maiores que 0,8 são satisfatórios.

Por outro lado, o teste não paramétrico de Kruskal Wallis foi utilizado para amostras que distanciaram da normalidade e sem homogeneidade de variância (resistência à flexão e porosidade). O nível de significância adotado foi igual 5% (0,05), ou seja, as análises possuem um intervalo de confiança de 95%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização química dos subprodutos industriais

Por meio do ensaio de FRX foi possível identificar, de forma semi-quantitativa, os principais óxidos presentes nos resíduos. A composição química da ME está identificada na Tabela 8. Os resultados indicam altos índices de CaO (59,7 %) e SiO<sub>2</sub> (29,5 %), o que pode contribuir para o efeito pozolânico devido ao alto percentual de SiO<sub>2</sub>. Segundo a NBR 5752 (ABNT, 2014), a presença de óxido de silício é fator necessário para materiais com características pozolânicas.

Segundo Burciaga-Dias (2019) e Feng et.al (2019) o óxido de cálcio complexado ou simplesmente hidratado, em conjunto com materiais pozolânicos, pode atuar no processo de hidratação e desempenho de compósitos cimentícios. A mistura exaurida é um material calcinado, contudo foi exposto ao ambiente, é plausível que não se tenha CaO livre, então o óxido de cálcio presente poderá estar complexado ou hidratado.

Tabela 8 – Principais óxidos presentes na mistura exaurida

| <b>Óxidos</b>                  | <b>(%)</b> |
|--------------------------------|------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,04       |
| MgO                            | 6,90       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,24       |
| SiO <sub>2</sub>               | 29,50      |
| SO <sub>3</sub>                | 0,15       |
| CaO                            | 59,70      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,20       |
| CeO <sub>2</sub>               | 0,02       |

Fonte: Autoria própria

A composição química da lama vermelha é exibida na Tabela 9. Os resultados mostraram que a lama vermelha tem um elevado percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Os resultados encontrados estão de acordo com a norma NBR 5752 (ABNT 2014) pois, estes óxidos representam mais que 70% da sua composição, portanto, a lama vermelha apresenta requisito necessário para pozolanicidade. A presença de sódio nesse rejeito era esperada devido ao processo Bayer que ocorre na extração do alumínio a partir da bauxita, contudo a presença do Na é baixa o que mostra que o processo Bayer foi eficaz quanto à eliminação de hidróxido de sódio.

Tabela 9 – Principais óxidos presentes na lama vermelha

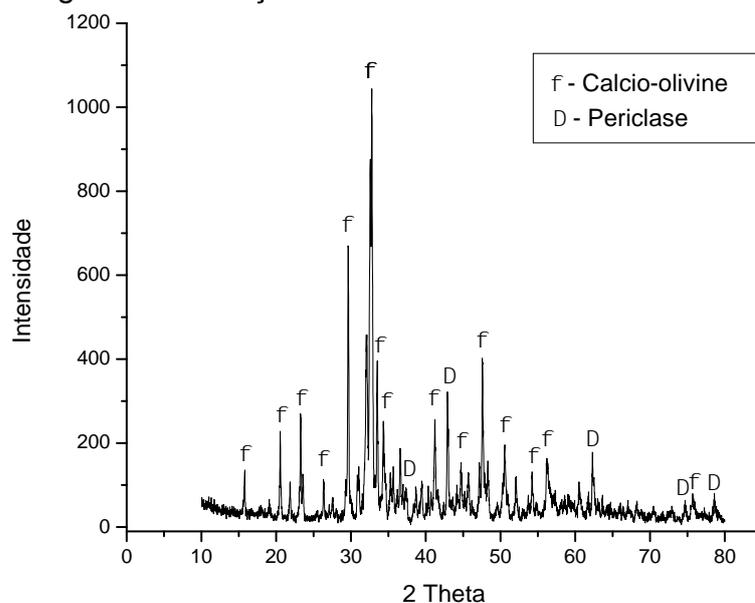
| <u>Óxidos</u>                  | <u>(%)</u> |
|--------------------------------|------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,03       |
| MgO                            | 0,22       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,60      |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,60      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,53       |
| SO <sub>3</sub>                | 0,17       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,16       |
| CaO                            | 0,03       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,36       |
| MnO                            | 0,48       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70,80      |

Fonte: Autoria própria

## 5.2 Difração de raios X dos subprodutos

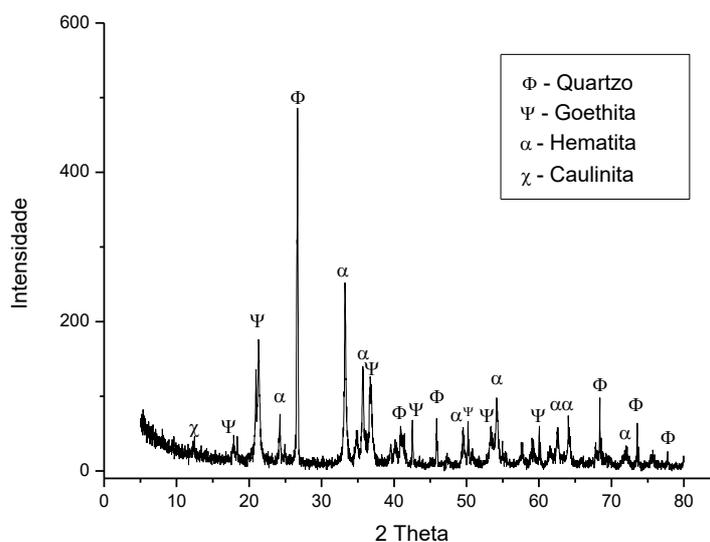
Pode ser na Figura 10 a difração da mistura exaurida que apresentou duas fases principais e na Figura 11 são identificadas as três fases predominantes da lama vermelha. Os dois materiais apresentaram picos bem definidos das fases que se destacam.

Figura 10–Difração de raios X da Mistura Exaurida



Fonte: Autoria própria

Figura 11 – Difração de raios X da Lama Vermelha



Fonte: Autoria própria

Ao analisar o DRX da mistura exaurida percebe-se a presença do mineral cálcio-olivine, que segundo Zadov (2008), é o polimorfismo de estruturas do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , pode ser apresentada de forma natural  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , ou de forma sintética, proveniente principalmente dos processos de calcinação de minerais. Esses resultados foram coerentes com os óxidos presentes no FRX da ME, e com o processo no qual o material é proveniente. Observa-se também a presença de periclase ou periclásio, mineral composto por óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), resultado esperado por se trata de um rejeito proveniente de uma indústria de magnésio metálico. A presença de quartzo e caulinita (alumínio hidratado) no DRX da LV estão relacionadas ao dióxido de silício e óxido de cálcio, e do alumínio que foram detectados no FRX respectivamente. O alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  justifica a presença das fases Goethita e Hematita.

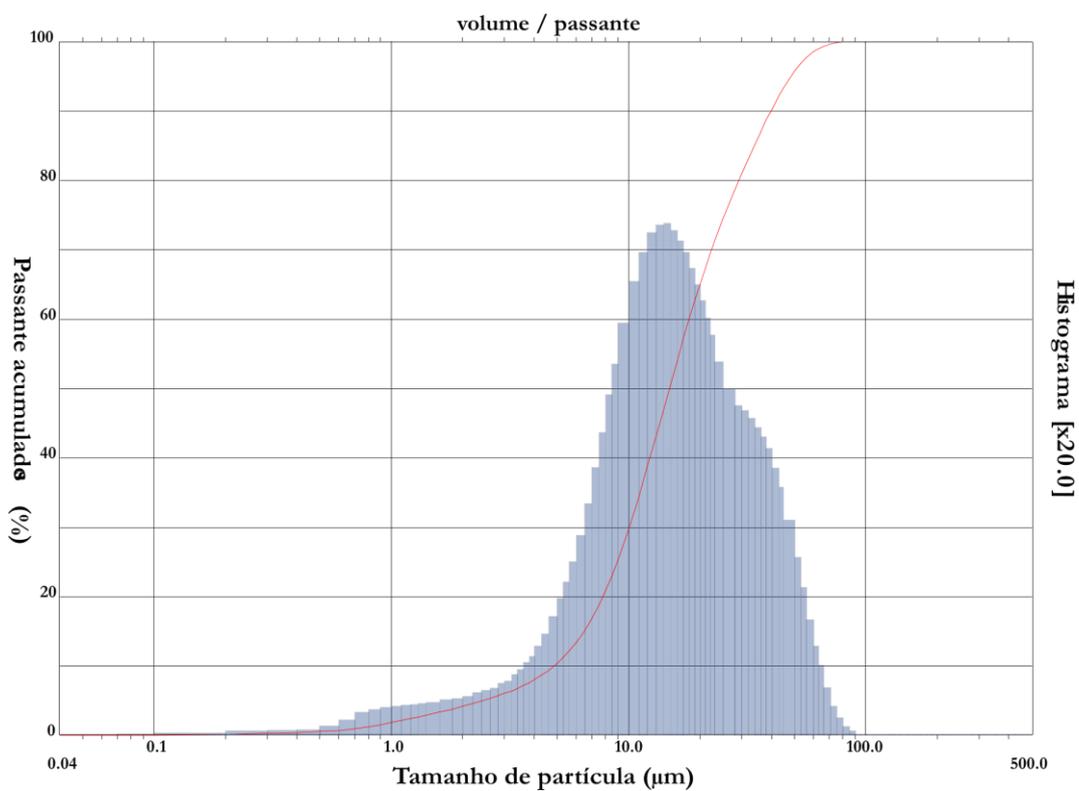
### 5.3 Granulometria a laser

A granulometria a laser, tanto da mistura exaurida quanto da lama vermelha, mostrou que a maioria dos diâmetros das partículas está abaixo de  $45\mu\text{m}$  (granulometria do cimento comum). Entretanto, a mistura exaurida apresentou os diâmetros das partículas um pouco maiores quando comparada à lama vermelha, como pode ser observado na Figura 12 e 13.

A granulometria a laser da mistura exaurida (Figura 12) indicou a presença de partículas com dimensões até  $80\mu\text{m}$  aproximadamente. Contudo, a maior parte (90 %), apresenta diâmetros menores que  $39\mu\text{m}$ . O diâmetro pequeno das partículas da ME pode proporcionar o preenchimento de vazios. Deste modo, tem-se uma argamassa mais densa e com empacotamento mais eficiente.

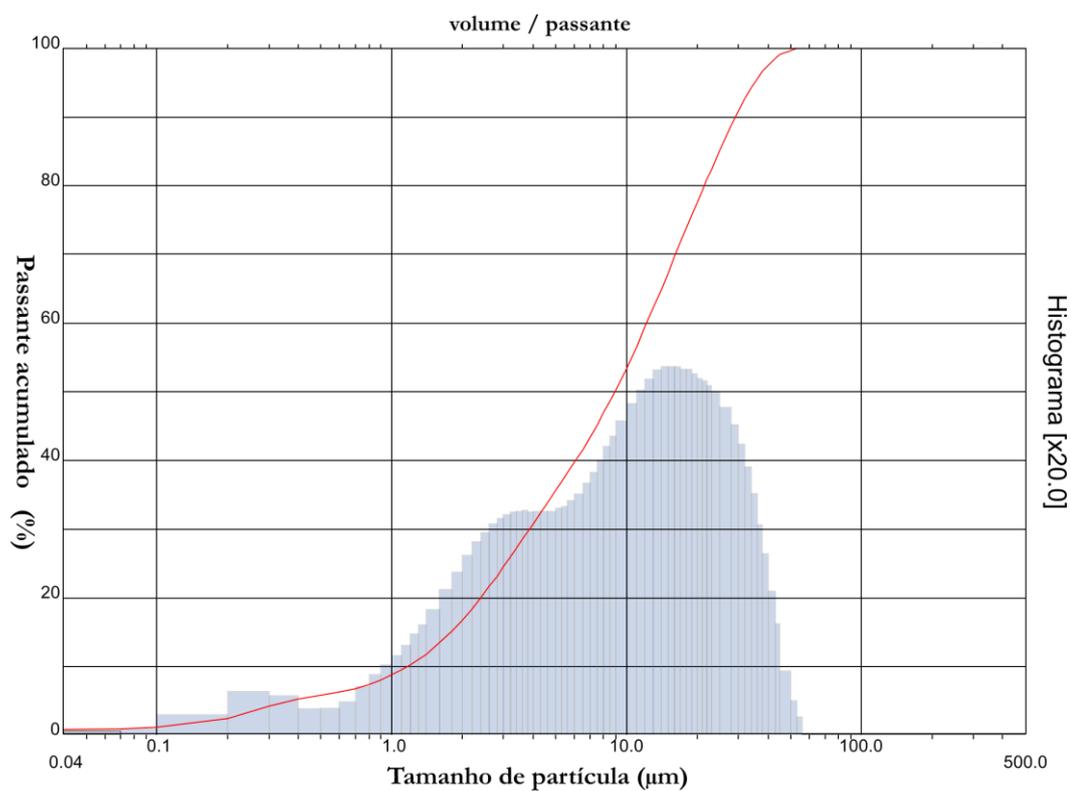
A granulometria a laser da LV (Figura 13) indicou que a média de tamanho dos grãos é de  $12\mu\text{m}$ , e o limite superior apresenta granulometria em torno de  $29\mu\text{m}$ . Deste modo a lama vermelha pode ser classificada como um material fino e atende aos requisitos para materiais pozolânicos segundo norma NBR 5752 (ABNT, 2014). Além de preencher vazios, a superfície de contato com o material aumenta, intensificando a interação entre os materiais presentes na mistura. Os efeitos pozolânicos e filler em conjunto com a reação de hidratação dos materiais cimentícios refletem um aporte significativo para resistência mecânica e durabilidade das argamassas endurecidas.

Figura 12 – Distribuição granulométrica da mistura exaurida



Fonte: Autoria própria

Figura 13 – Distribuição granulométrica da lama vermelha

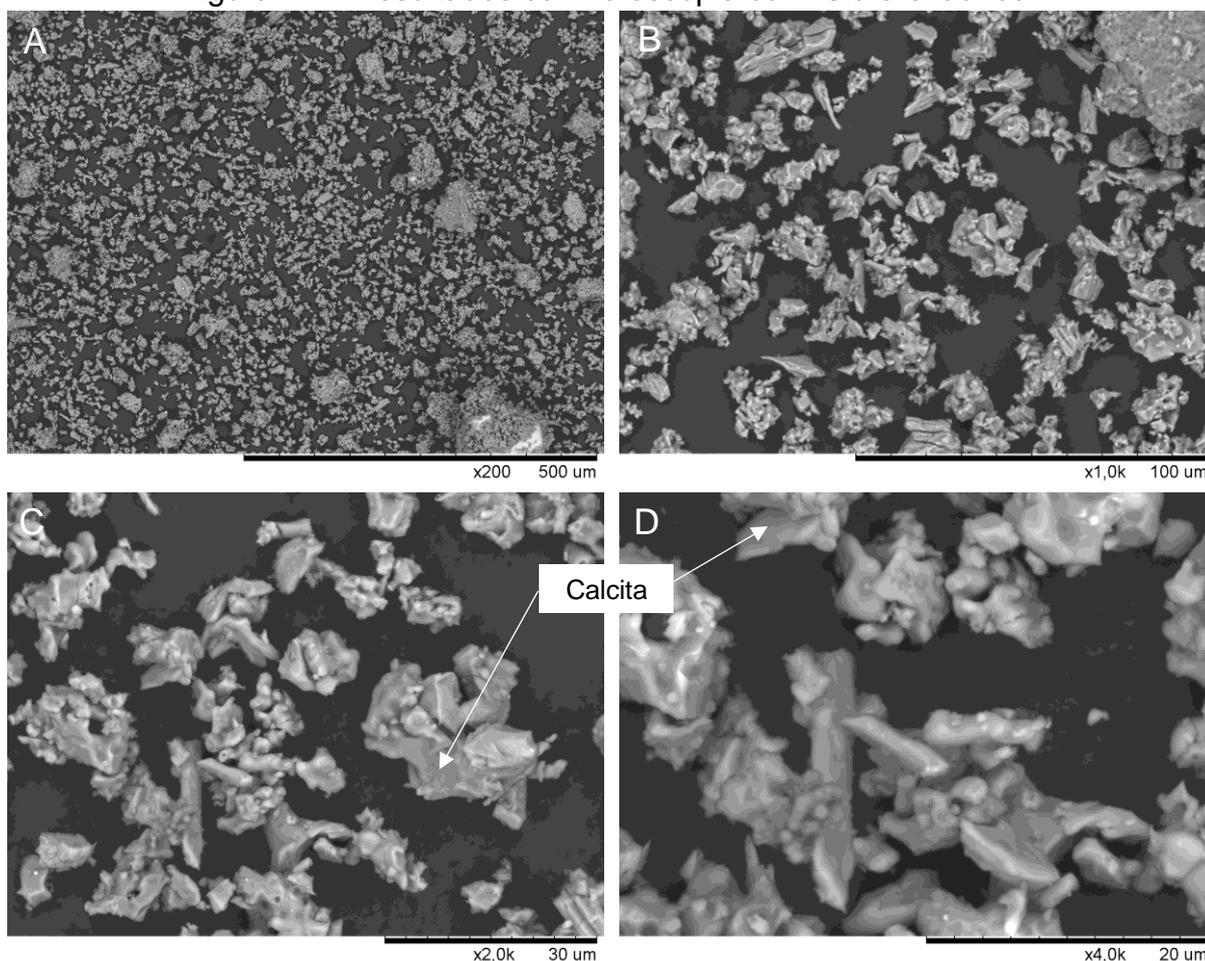


Fonte: Autoria própria

#### 5.4 Microscopia eletrônica de varredura dos subprodutos

As imagens da mistura exaurida revelaram sua morfologia, como pode ser observada na Figura 14. De forma geral a ME é constituída por partículas micrométricas com tamanhos que variam de 3 a 80  $\mu\text{m}$  aproximadamente, sendo que a maioria apresenta dimensões aproximadamente em torno de 19  $\mu\text{m}$ . O tamanho das partículas esta de acordo com os resultados obtidos pelo ensaio de granulometria a laser (Figura 14-A). Percebe-se que as partículas variam quanto ao tamanho e a forma, apresentando geometria irregular, como pode se visto na Figura 14-B. De acordo com Westgate, Ball e Paine (2019), as estruturas lamelares identificadas em alguns pontos, sugerem a presença da calcita (Figura 14-C e D).

Figura 14 – Resultados da microscopia da mistura exaurida

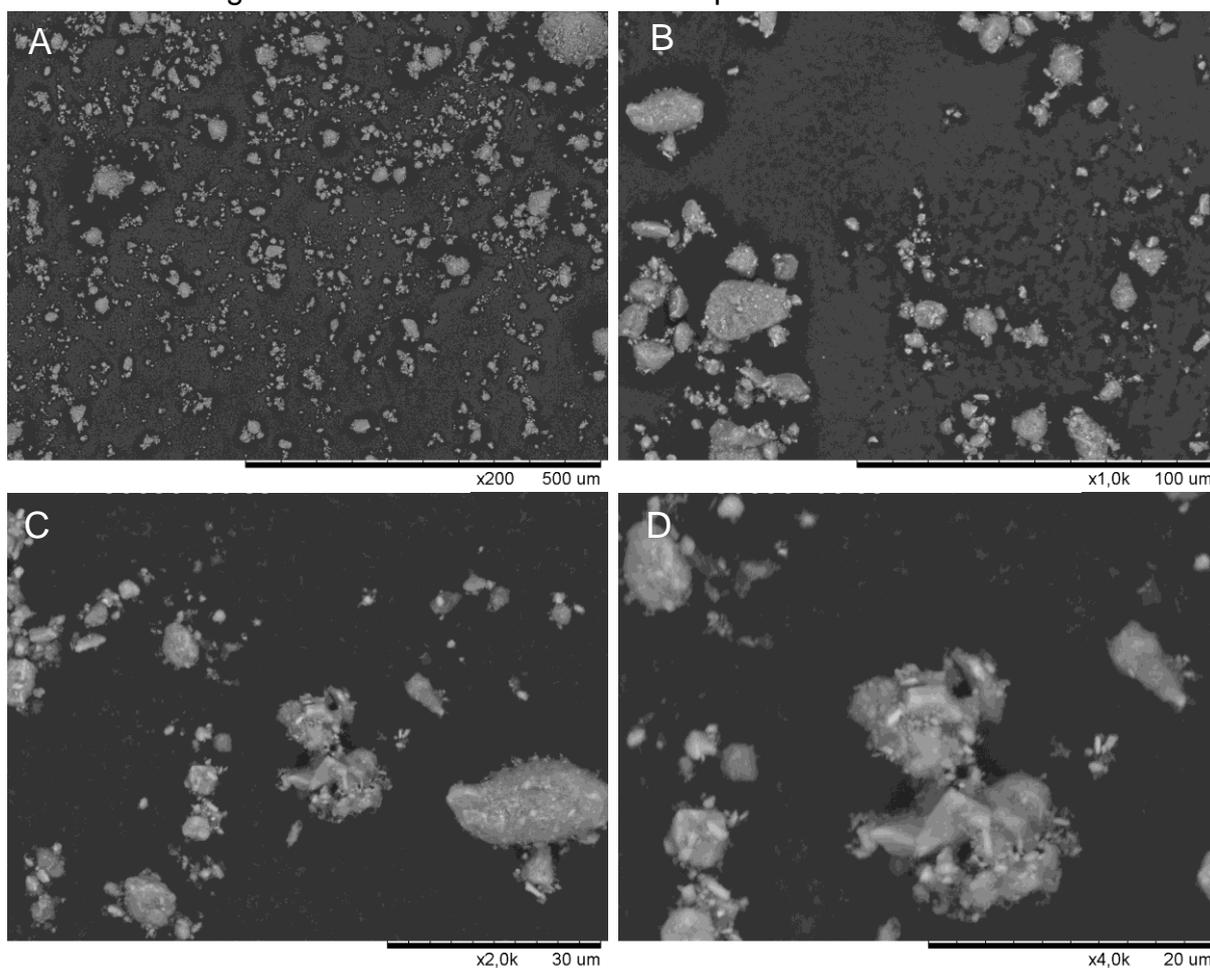


Fonte: Autoria própria

As imagens da lama vermelha revelam que as partículas apresentam formatos arredondados e semelhantes entre si como mostra a Figura 15. A granulometria fina da lama vermelha pode ser observada pela grande quantidade de particulados micrométricos presentes (Figura 15-A). A variação no tamanho foi em torno de  $2\mu\text{m}$  a  $40\mu\text{m}$  aproximadamente, o que vai ao encontro dos resultados obtidos na análise granulométrica da lama vermelha.

As partículas arredondadas sugerem a presença de Hematita e Goethita e comprova os resultados obtidos pelo DRX. As partículas de hematita podem ser vistas com melhor precisão na Figura 15-B e 15-C. Podem ser observadas na Figura 15-D partículas menores aderidas a grãos com maiores dimensões. As frações mais grossas indicam que seja o óxido de ferro, devido a maior densidade (mais escuras) quando comparada aos outros constituintes da lama vermelha (VIND et al, 2018; RAI et al, 2019).

Figura 15 – Resultados da microscopia da lama vermelha



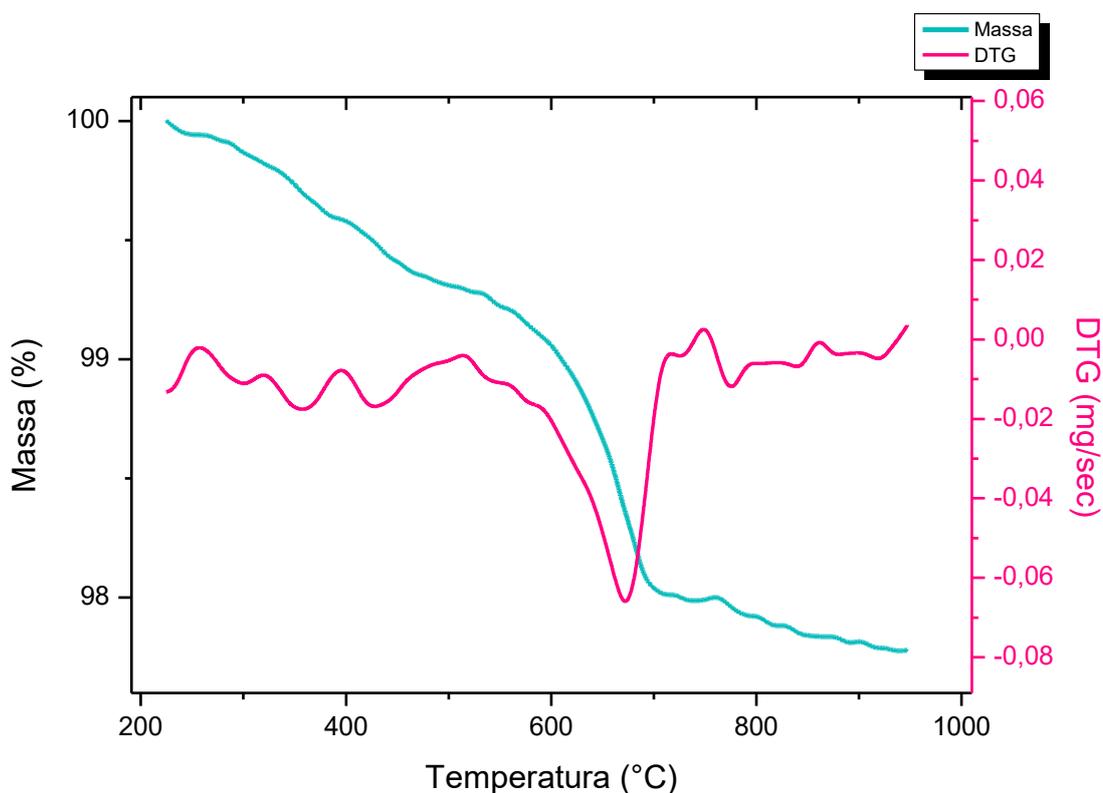
Fonte: Autoria própria

### 5.5 Análise termogravimétrica dos subprodutos

A análise termogravimétrica da mistura exaurida, apresentada na Figura 16, mostrou um pico principal de DTG na faixa de 600 a 700°C, correspondente à dissociação da calcita, mineral identificado nas imagens geradas por MEV. Os estudos desenvolvidos por Fabbri, Gualtilri e Shoal (2014), relacionam a perda de massa com três fenômenos: (i) perda da água quimicamente ligada, (ii) desidroxilação dos minerais presentes no material e (iii) descarbonatação da calcita.

A descarbonatação da calcita ocorre em temperaturas mais altas cerca de 800°C. Contudo, aproximadamente a 750°C ou em temperaturas pouco menores, ocorre a descarbonatação de calcita fina, que apresenta grãos com dimensões micrométricas, algo esperado devido à baixa granulometria da mistura exaurida como foi verificada no ensaio de granulometria a laser.

Figura 16 – Análise termogravimétrica da mistura exaurida

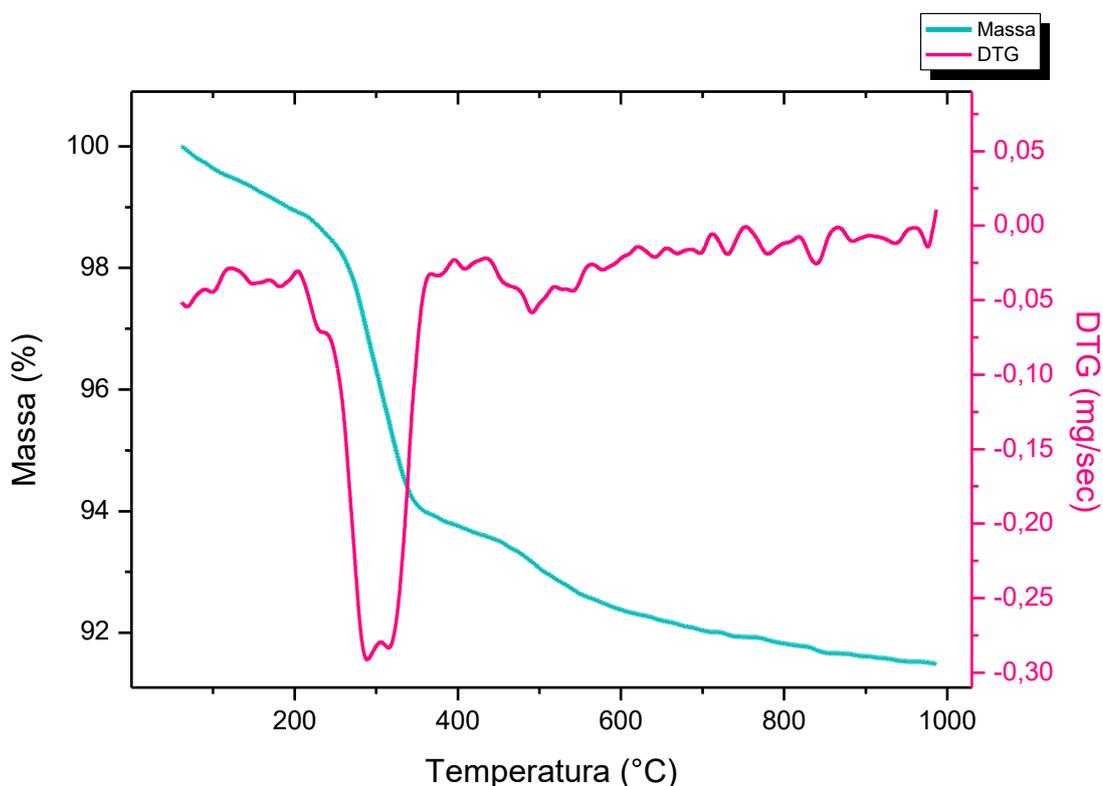


Fonte: Autoria própria

O comportamento da lama vermelha na análise termogravimétrica apresentou uma queda acentuada de massa na faixa de aproximadamente 300°C, correlacionado ao pico do DTG (Figura 17). Compreendido na literatura e discutido por Liu et al.(2011) e Bomeni et al. (2018), o pico está associado às fases minerais que constituem a Bauxita e Goethita, conforme resultados apresentados no DRX da lama vermelha que indicaram a presença desses minerais.

A perda significativa de massa na fase inicial até 300°C esta relacionada à água quimicamente ligada e desidroxilação da Goethita e da Boemita que são componentes da bauxita, matéria prima que dá origem ao resíduo. Os picos predominantes que ocorrem entre 290°C e 300°C, também são correlatos à decomposição de hidróxidos de Al e Fe, como Gibsita e Goethita.

Figura 17– Análise termogravimétrica da lama vermelha



Fonte: Autoria própria

## 5.6 Pozolanicidade

### 5.6.1 Resultado do ensaio Luxan

O resultado do ensaio Luxan da Tabela 10 indica que a LV apresentou valor de variação de condutividade elétrica  $>1,2$ , portanto, é pozolânica, resultado esperado devido às diversas características químicas pela fluorescência de raios X. Entretanto, a mistura exaurida não tem propriedades pozolânicas, pois seu resultado apresenta valor de variação de condutividade elétrica  $<0,4$ , o que faz com que a mistura dos dois subprodutos tenha uma pozolanicidade variável.

Tabela 10–Variação da condutividade elétrica dos subprodutos

| Material              | Variação de Condutividade Elétrica ( $\Delta mS/cm$ ) | Classificação           |
|-----------------------|---|-------------------------|
| Mistura exaurida (ME) | 0,21  | Não pozolânico          |
| Lama vermelha (LV)    | 1,26  | Boa Pozolanicidade      |
| ME e LV               | 0,61  | Pozolanicidade variável |

Fonte: Autoria própria

### 5.6.2 Resultado do ensaio Chapelle

Os resultados do ensaio de Chapelle (Tabela 11) mostram a quantidade de  $Ca(OH)_2$  fixado para três amostras. A lama vermelha apresentou maior fixação, indicando melhor pozolanicidade entre as três condições. O teor de hidróxido de cálcio fixado da mistura exaurida é menor, o que indica pozolanicidade baixa. Ao avaliar a mistura dos rejeitos, percebe-se que a atividade pozolânica é menor que o da lama vermelha, mas tem valor relevante.

Tabela 11– Resultados do ensaio Chapelle

| Material | Volume de HCl consumido na titulação (mL) |             | Fator de correção do HCl(Fc) | Índice de pozolanicidade          |
|----------|---|-------------|------------------------------|-----------------------------------|
|          | Amostra (Va)                              | Branco (Vb) |                              | Norma Brasileira                  |
|          |   |             |                              | NBR 15895:2010                    |
|          |   |             |                              | Ca(OH) <sub>2</sub> fixado (mg/g) |
| ME       | 56,8                                      | 61,6        | 0,98                         | 173,9                             |
| LV       | 50,7                                      | 61,6        | 0,98                         | 394,8                             |
| ME+LV    | 52,2                                      | 61,6        | 0,98                         | 340,5                             |

Fonte: Autoria própria

## 5.7 Comportamento mecânico das argamassas

O comparativo principal foi realizado entre o traço de referência e os traços com materiais cimentícios suplementares, tanto nos ensaios de resistência à compressão como de resistência a tração na flexão. A análise estatística avaliou a significância dos dados obtidos e permitiu a interpretação mais precisa dos resultados referentes aos ensaios mecânicos.

### 5.7.1 Resistência à compressão

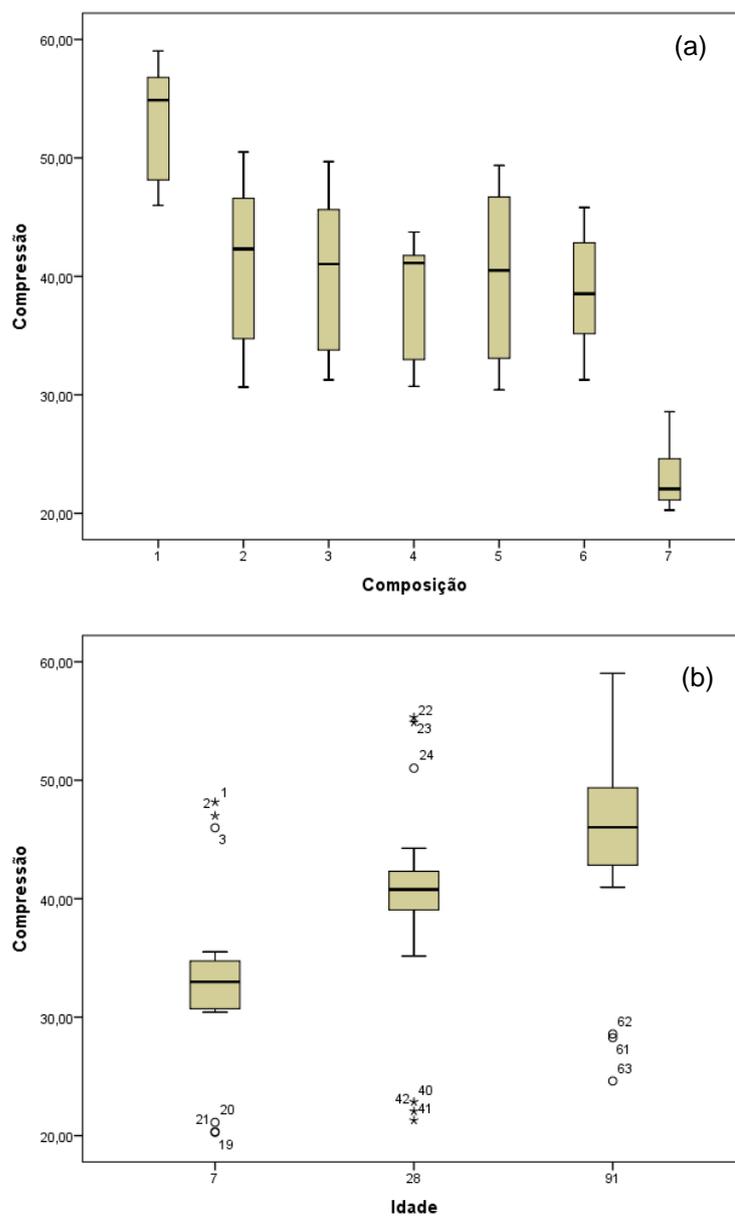
Os dados da resistência à compressão das 7 composições (traços) nas idades 7, 28 e 91 dias submetidos à análise estatística mostraram a existência de significância entre as variáveis relacionadas.

Pode ser observado na Figura 18 a distribuição dos dados para a resistência à compressão das argamassas. Os dados são aproximadamente normais, com  $p > 0,05$  (teste K-S) para a maior parte das condições, e o teste de Levine mostrou variância homogênea ( $p > 0,05$ ), conforme tabelas A.1, A.2 e A.3 do apêndice A.

A Figura 18–(a) mostra os resultados de resistência à compressão (MPa) em relação a cada composição. Ao avaliar cada um dos *boxplot*, levando em conta os valores observados, percebe-se que há um intervalo considerável entre os menores e os maiores valores, algo esperado devido ao aumento da resistência a compressão ao longo das idades. Os valores de resistência à compressão em função das idades (Figura 19 - b) exibiram variação menor na primeira idade, ao contrário das idades subsequentes. Foram observados alguns valores atípicos não influentes na análise.

A Tabela 12 mostra os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resistência à compressão. Tanto a composição quanto a idade, separadamente, são estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ), ou seja, ambos influenciam a resistência à compressão. De modo geral, o tamanho do efeito foi grande e o poder do teste satisfatório. A interação entre composição e idade também foi significativa ( $p < 0,05$ ), ou seja, a idade apresentou um comportamento diferente em cada uma das composições. Porém, o efeito conjunto das duas variáveis exerce menor influência na resistência à compressão quando comparado à análise individual.

Figura 18 – Gráfico tipo *box plot* para resistência à compressão em função (a) da composição e (b) da idade.



Fonte: Autoria própria

Tabela 12 – Resultados da análise de variância (ANOVA)

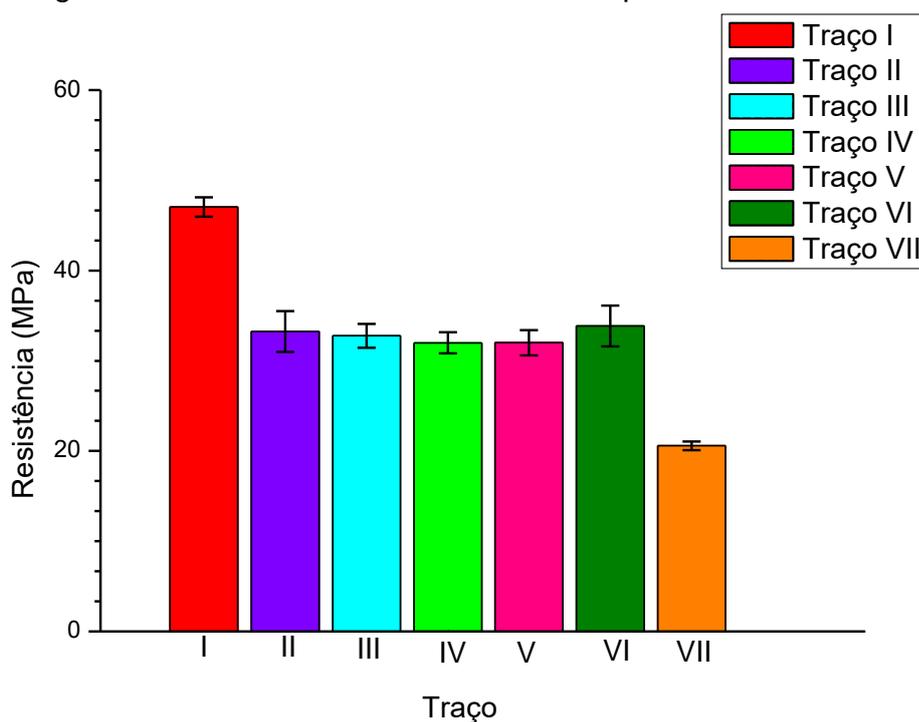
| Modelo de teste  | Significância (valor-p) | Tamanho do efeito | Poder do teste |
|------------------|-------------------------|-------------------|----------------|
| Modelo corrigido | 0,000                   | 0,979             | 1,000          |
| Composição       | 0,000                   | 0,971             | 1,000          |
| Idade            | 0,000                   | 0,926             | 1,000          |
| Comp * Idade     | 0,000                   | 0,565             | 0,999          |

Fonte: Autoria própria

A resistência à compressão na idade de 7 dias (Figura 19) mostra semelhança entre valores com substituição até 25% (II ao VI) e diferença de 29% em relação à referência. Contudo, deve-se ressaltar que a argamassa de referência não possui substituintes, ou seja, foi utilizado cimento constituído apenas por clínquer e gesso.

Os valores estabelecidos para resistência à compressão pela NBR 16697 (ABNT, 2018) estão entre  $\geq 15$  e  $\geq 34$  MPa e variam de acordo com o tipo e classe do cimento. O traço de referência produzido com cimento CPV ARI resultou em 47,05 MPa, o que atende à norma de referência para o respectivo tipo de cimento ( $\geq 34$  MPa aos 7 dias). Os demais traços (II ao VI) também estão próximos ao valor de 34 MPa. Os traços com substituição podem ser classificados como cimento pozolânico (CP IV) e os resultados obtidos se enquadram nas três classes de resistência existentes na norma, entretanto o traço VII se enquadra apenas nas classes 25 e 32.

Figura 19 – Resultados do ensaio de compressão aos 7 dias

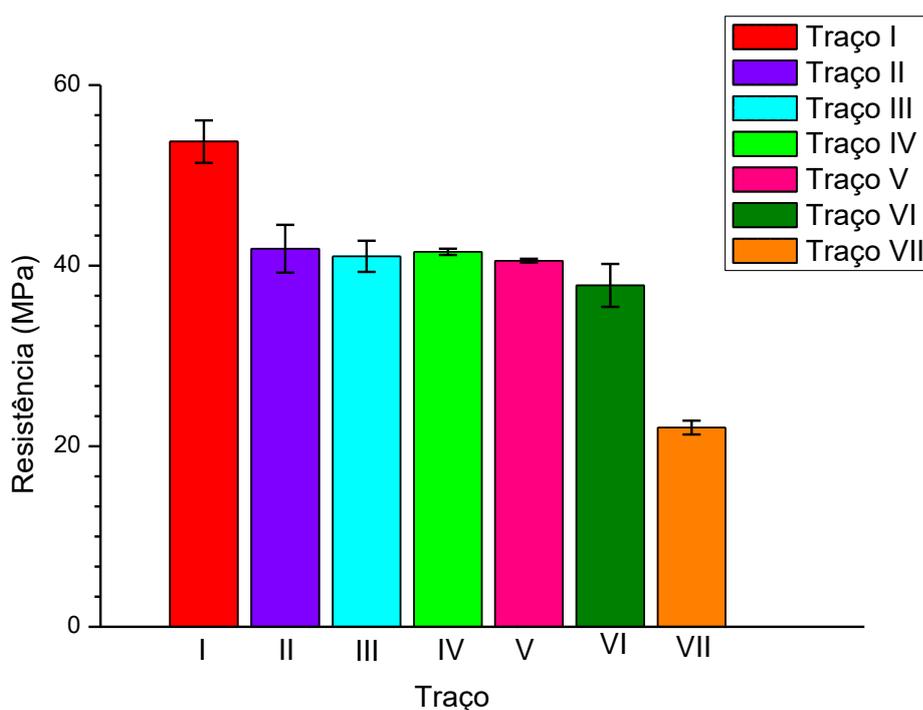


Fonte: Autoria própria

Ao avaliar a resistência à compressão aos 28 dias (Figura 20), percebe-se que os resultados dos traços de II ao V também se mantiveram similares apresentando uma resistência de cerca de 41 MPa e se aproximaram da referência em 7%. O traço VI composto pela substituição parcial do cimento Portland por 20% de lama e 5% de mistura exaurida, teve um desempenho menor que os outros traços anteriores, cerca de 9% a menos.

Os traços com até 25% (II ao VI) de rejeitos atendem a todas as classes de cimento pozolânico (25, 32 e 40 MPa). O traço VII, que tem maior substituição (50%), não se enquadrou na norma. A resistência do CPV-ARI para os 28 dias não é mensurada na norma NBR16679 (ABNT,2018).

Figura 20 – Resultados do ensaio de compressão aos 28 dias

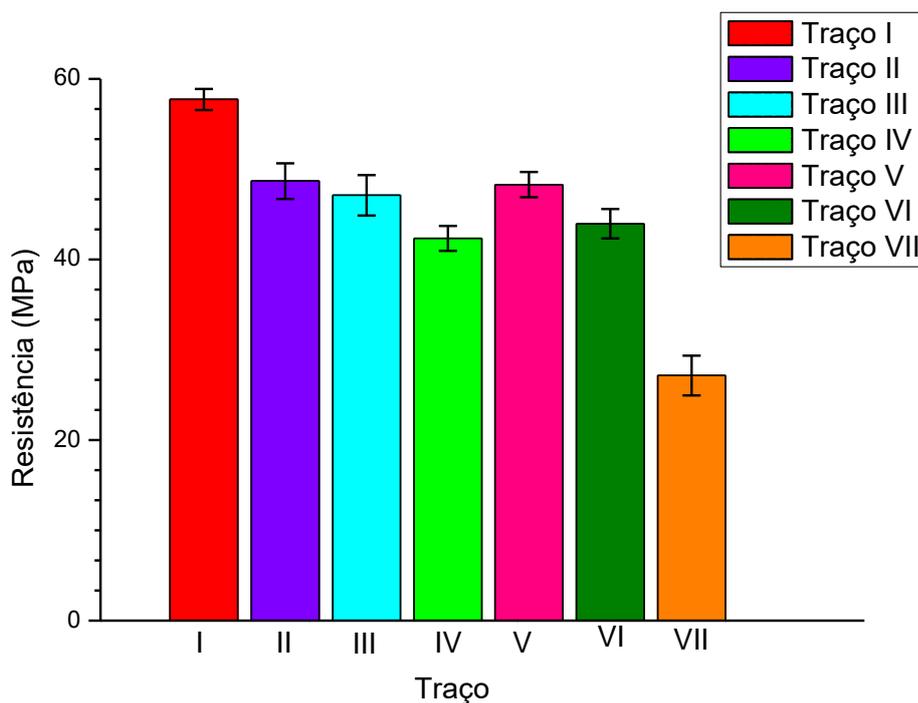


Fonte: Autoria própria

O ensaio de compressão aos 91 dias foi realizado a fim de verificar o comportamento das argamassas em idades mais avançadas (Figura 21). Ao contrário das idades anteriores, a similaridade entre os resultados não foi mantida, houve aumento na diferença entre os resultados dos traços II ao VI. Os traços II, III e V tiveram resultados semelhantes, assim como os traços IV e VI.

A norma NBR 16679 (ABNT, 2018) não coloca como requisito a idade de 91 dias, todavia apresenta determinações facultativas para cimentos pozolânicos. Considerando esse cenário, as argamassas dos traços II e V conseguiram ultrapassar o valor máximo de 48 MPa proposto pela norma e mantiveram crescimento semelhante ao longo das idades em torno de 20%.

Figura 21 – Resultados do ensaio de compressão aos 91 dias

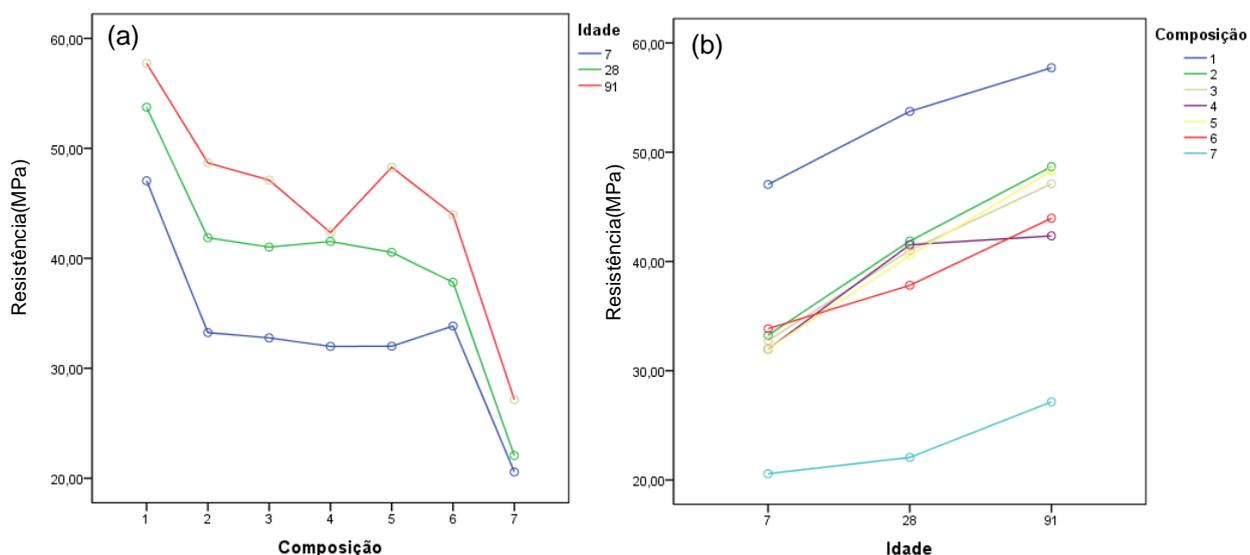


Fonte: Autoria própria

As figuras 22-a e 22-b mostram o comportamento da resistência à compressão em função da composição e da idade, por meio de curvas de tendência. Nessa etapa, foram utilizados os resultados das comparações múltiplas para avaliar a significância e o comportamento das variáveis, conforme as Tabelas A.4, A.5, A.6 e A.7 do apêndice A. Para as composições 1, 2, 3, 5 e 6 a resistência à compressão aumenta com o aumento da idade ( $p < 0,05$ ). Para a composição 4, não houve diferença estatística significativa entre 28 e 91 dias ( $p > 0,05$ ). Para a composição 7, não houve diferença estatística significativa entre 7 e 28 dias ( $p > 0,05$ ).

De forma geral, as maiores resistências à compressão ocorreram na composição 1 (52,84 MPa) e as menores na composição 7 (23,67 MPa). Segundo a idade, as menores compressões foram verificadas em 7 dias (33,07 MPa) e as maiores em 91 dias (45,04 MPa). O comportamento foi semelhante ao longo das idades (figura 22-b), com incremento de resistência mecânica de forma quase linear.

Figura 22 – Comportamento da resistência à compressão em função (a) da composição e (b) da idade.

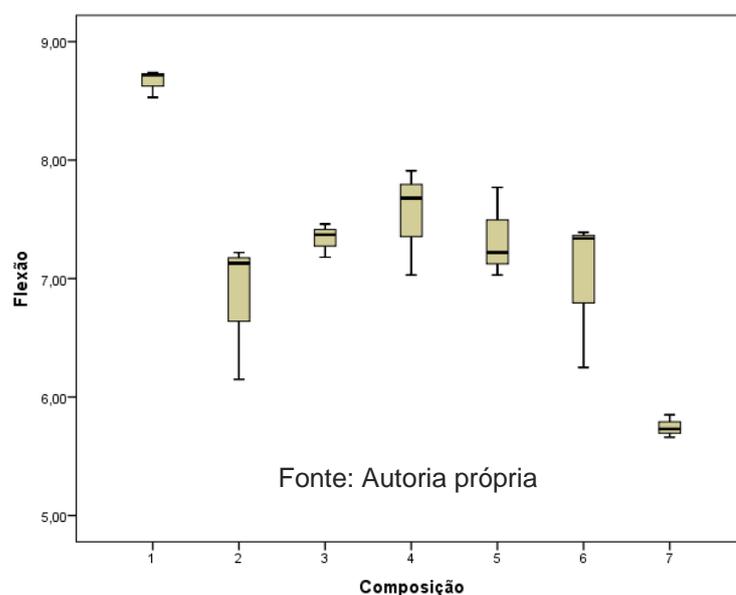


Fonte: Autoria própria

### 5.7.2 Resistência à tração na flexão

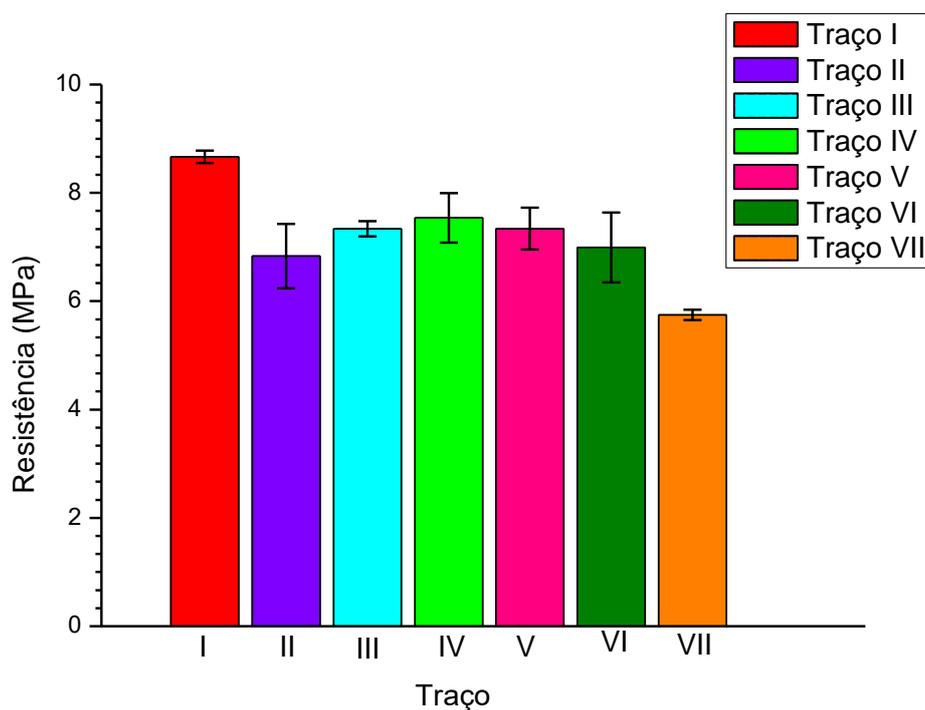
Os resultados de resistência à tração na flexão foram avaliados apenas para a idade de 28 dias, e a análise se deu apenas em função da composição. O teste de Levene mostrou não existir homogeneidade de variância ( $p < 0,05$ ) e a normalidade não foi alcançada, além disso, o tamanho da amostra foi pequeno, conforme tabelas A.8 e A.9 do apêndice A. Por esta razão, trabalhou-se com o teste não paramétrico de Kruscal Wallis. A Figura 23, gráfico tipo *box plot* em função da composição, mostra um menor intervalo na primeira e última composição, com maior e menor substituição, já os demais valores apresentam similaridade entre eles.

Figura 23 – Gráfico tipo *box plot* para resistência à flexão em função da composição.



O teste de Kruscal Wallis mostrou significância estatística ( $p = 0,027 < 0,05$ ), ou seja, a resistência à flexão é influenciada pela composição. Os resultados dos traços II a VI foram similares entre si (Figura 24), sendo observada diferença apenas nos traços extremos I e VII. Os traços com até 25% de substituição foram consistentes, tendo em vista que a diferença em relação à referência é pequena.

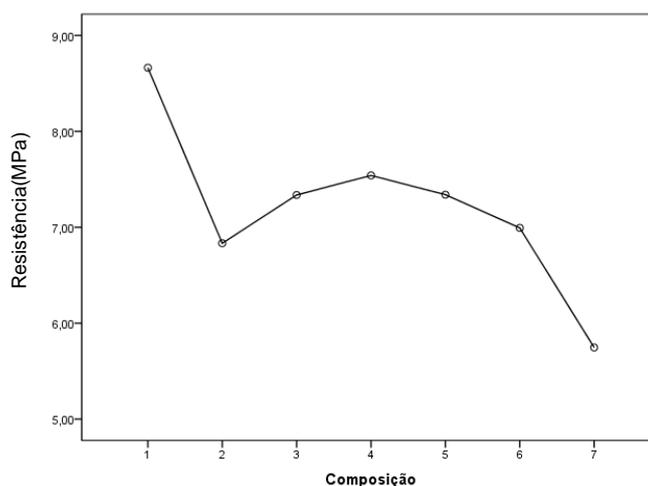
Figura 24 – Resultados do ensaio de flexão aos 28 dias



Fonte: Autoria própria

Ao avaliar o comportamento das variáveis por meio de linhas de tendência (Figura 25) e levando em conta os resultados das comparações múltiplas no apêndice A (tabela A.10), verificou-se que existe diferença estatística significativa apenas entre as composições 1 e 7 ( $p < 0,05$ ). A maior resistência à flexão ocorreu na composição 1 e a menor na composição 7. Dessa forma, pode-se corroborar os resultados avaliados anteriormente. As composições 1 e 7 são diferentes entre si e também dos demais traços, enquanto as composições 2 a 6 são similares entre si.

Figura 25 – Comportamento da resistência à flexão em função da composição.

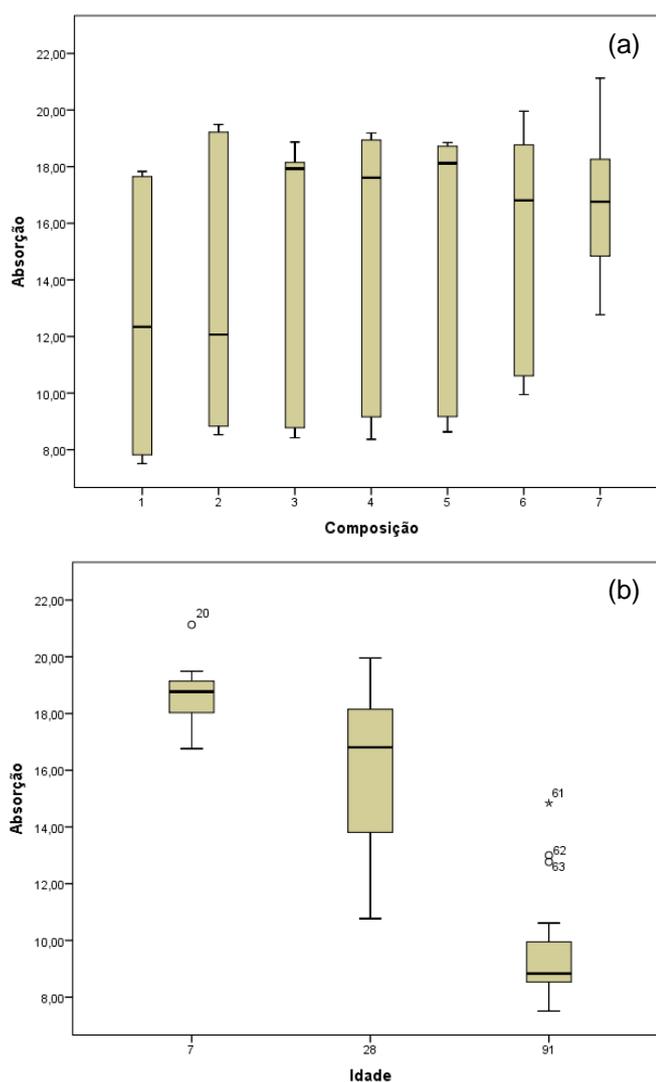


Fonte: Autoria própria

## 5.8 Absorção de água e índice de vazios

A absorção de água, e consequente índice de vazios, foram avaliados para todas as substituições (traços I a VII) nas idades de 7, 28 e 91 dias. Os resultados obtidos não apresentam distribuição normal e o teste de Levene mostrou não existir homogeneidade de variância ( $p < 0,05$ ), conforme Tabelas A.11, A.12 e A.13 do apêndice A. Por esta razão, utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal Wallis, que foi estatisticamente significativo para a variável idade ( $p = 0,000 < 0,05$ ) e não significativo para a composição ( $p = 0,552 > 0,05$ ). Deste modo, as mudanças na composição não influenciaram a absorção de água, enquanto a idade possui papel influente. As figuras 26-a e 26-b os gráficos tipo *box plot* em função da composição e da idade, respectivamente, e mostram que os valores são semelhantes entre si.

Figura 26 – Gráfico tipo *box plot* para absorção em função em função (a) da composição e (b) da idade.

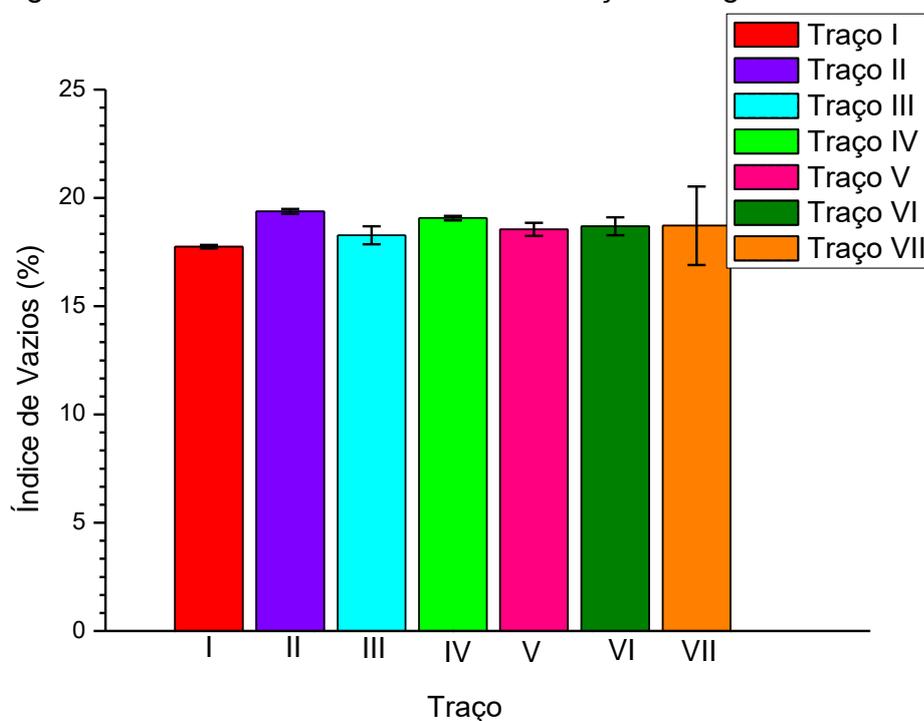


Fonte: Autoria própria

Os resultados para a idade de 7 dias estão apresentados na Figura 27. Todos os traços apresentaram valores semelhantes entre si, incluindo os traços extremos (I e VII), o que confirma a análise estatística. O índice de vazios ficou em torno de 18%, ou seja, um quinto do volume dos corpos de prova é vazios (poros abertos e interconectados acessíveis à água).

Nas idades mais jovens, a taxa de hidratação dos constituintes do cimento é maior, entretanto, não houve tempo suficiente para formação de produtos de hidratação em quantidade considerável para preencher os poros deixados pela evaporação da água remanescente e ar incorporado.

Figura 27 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 7 dias

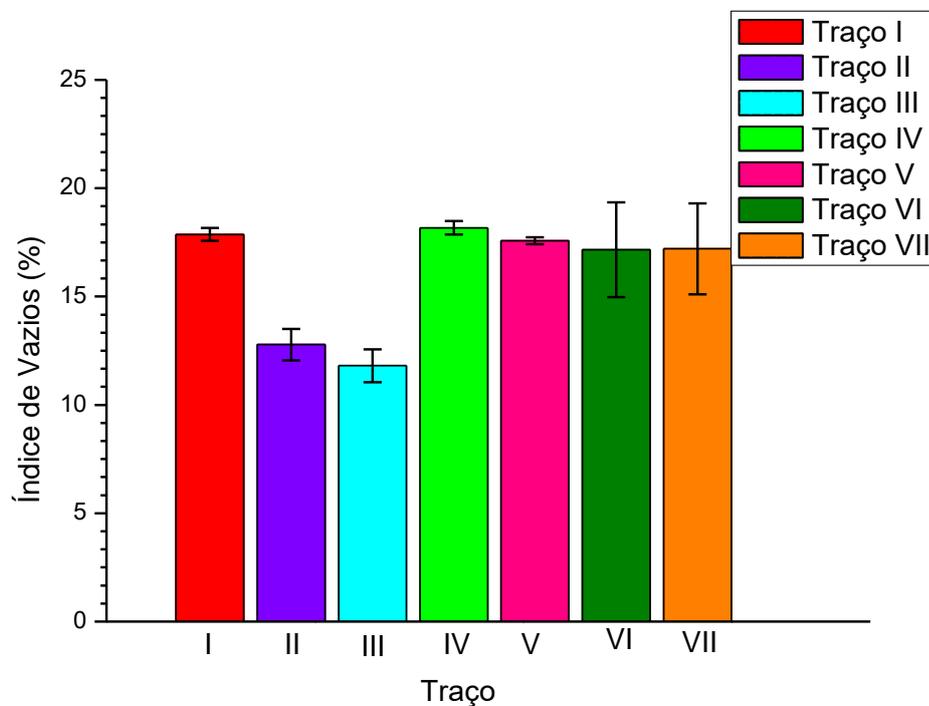


Fonte: Autoria própria

O índice de vazios das argamassas diminuiu aos 28 dias, como pode ser observado na Figura 28. O menor percentual de vazios foi identificado no traço II. Os traços III a VII apresentaram índices semelhantes, cerca de 6% maior que o traço II. A Figura 29 mostra que no ensaio de absorção de água aos 91 dias houve diminuição significativa dos índices de vazios para quase todos os traços. A exceção se deu para o traço VII, que apresentou redução pouco expressiva, ainda mais considerando o respectivo desvio padrão. Os resultados similares ao traço de referência sugerem que houve

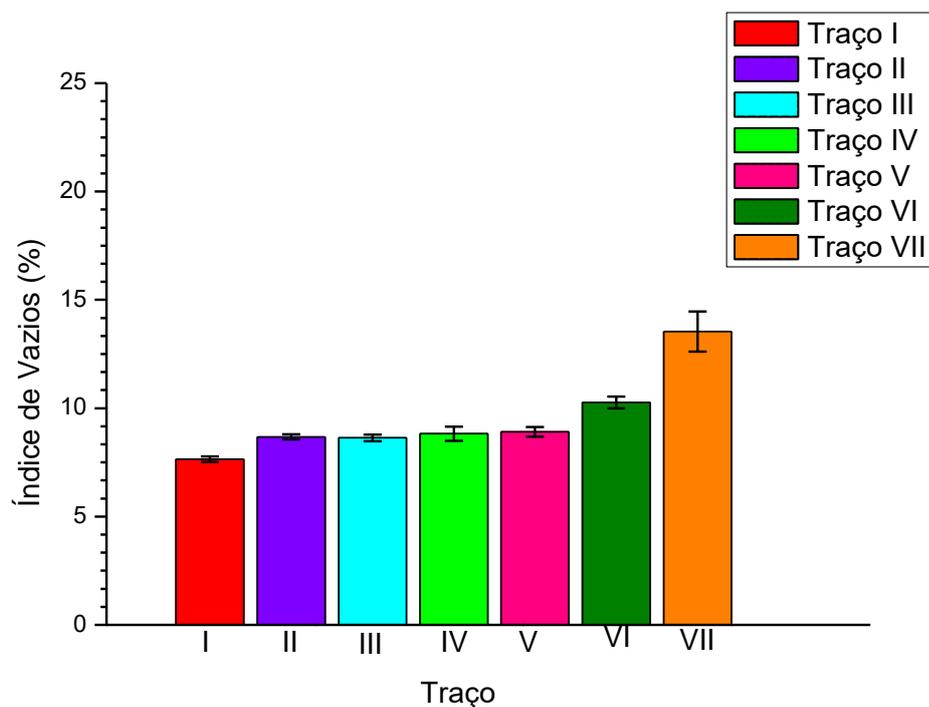
preenchimento de vazios no decorrer das reações de hidratação do cimento. Portanto, sugere-se que as substituições não prejudicam esse processo.

Figura 28 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 28 dias



Fonte: Autoria própria

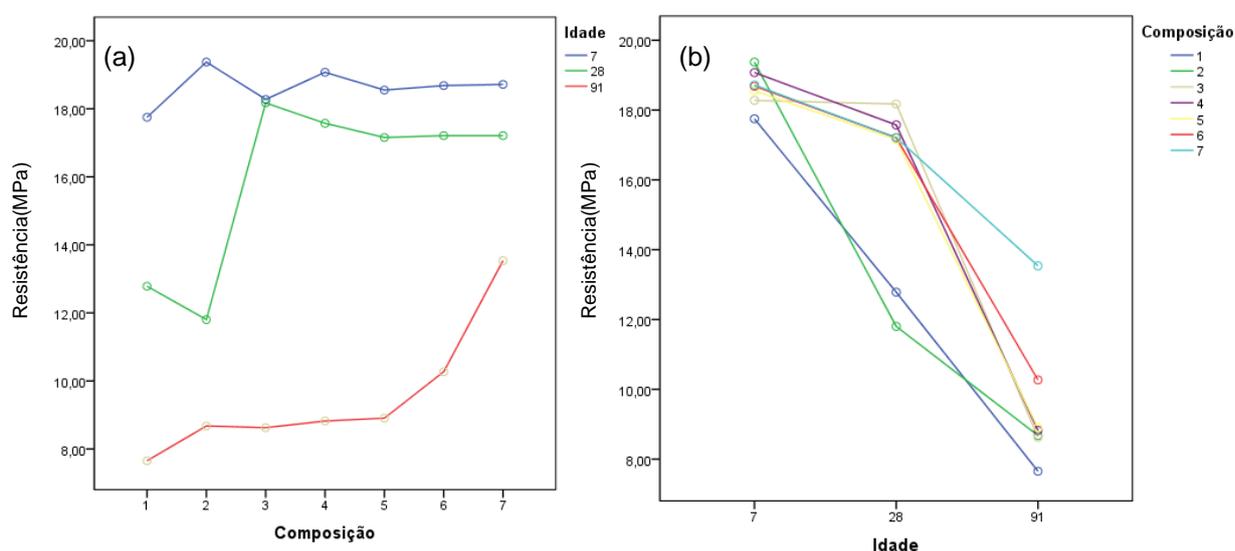
Figura 29 – Resultado do ensaio de absorção de água aos 91 dias



Fonte: Autoria própria

A tendência da absorção, em função das condições de composição e idade, é apresentada nas Figuras 30-a e 30-b. As comparações múltiplas (Tabelas A.4 do Apêndice A) estabelecem o viés estatístico de significância. Entre 7 e 28 dias não foram verificadas diferenças estatísticas significativas ( $p > 0,05$ ). Entre 7 e 91 dias e entre 28 e 91 dias foram encontradas diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ). No geral, a absorção diminui com o aumento da idade (Figura 30) e os menores valores foram apresentados em 91 dias (9,5%).

Figura 30 – Comportamento da absorção em função (a) da composição e (b) da idade.

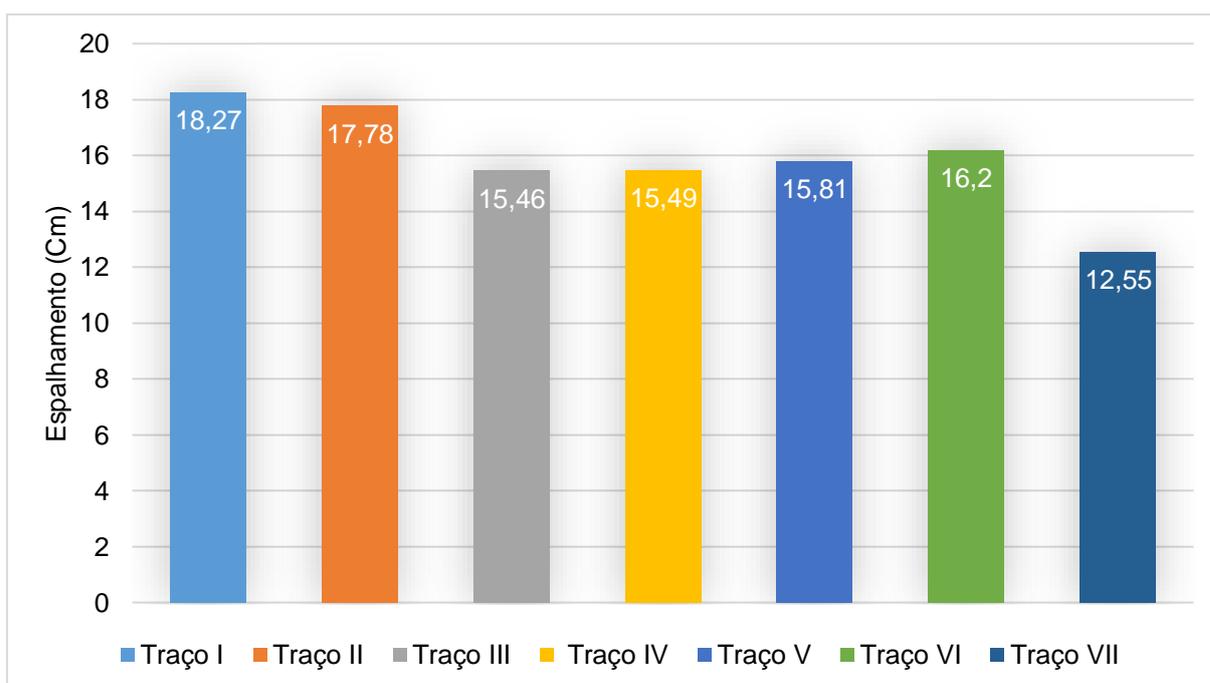


Fonte: Autoria própria

### 5.9 Consistência das argamassas

O percentual de espalhamento de cada traço pode ser verificado na Figura 31. A abertura do tronco de cone utilizada no ensaio (12,5 cm) serviu de parâmetro para avaliar o espalhamento da argamassa. Os traços que apresentaram maior espalhamento foram os traços I e II (18,27 e 17,78 cm, respectivamente), enquanto os traços III, IV e V apresentaram valores semelhantes em torno de 15,5 cm e o traço VI valor de 16,2 cm. Para o traço VII (constituída por 50% dos rejeitos) não houve espalhamento considerável. A granulometria fina dos rejeitos (LV e ME) implica em maior área superficial e influencia a demanda por água, diminuindo o espalhamento.

Figura 31 – Espalhamento das argamassas



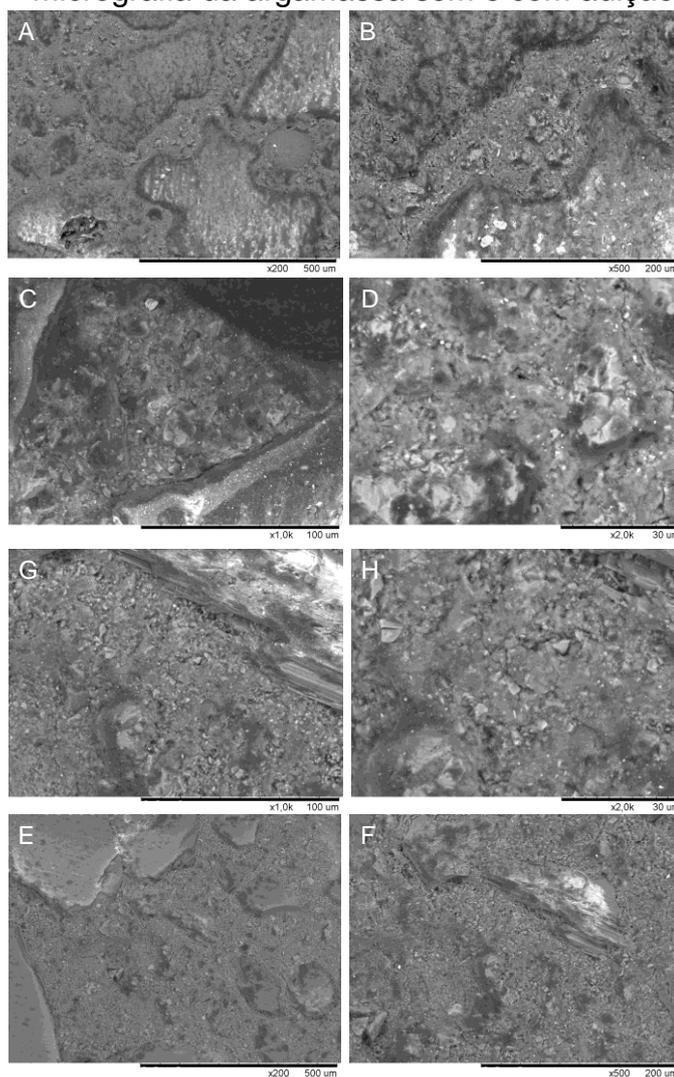
Fonte: Autoria própria

### 5.10 Investigação microestrutural das argamassas

As Figuras 32, 33 e 34 (subdivididas em A, B, C e D) mostram imagens obtidas por MEV das argamassas sem substituição, enquanto as Figuras 35, 36 e 37 (subdivididas em E, F, G e H) identificam a argamassa com substituição de 25%, em partes iguais de lama vermelha e mistura exaurida. Foram selecionadas quatro ampliações de imagens para cada traço, da menor para a maior.

Aos 7 dias (Figura 32), as argamassas apresentam aspecto mais áspero e existe acomodação das partículas ao longo da matriz, o que identifica o início do processo de hidratação do cimento, que tende a continuar para o melhor preenchimento de vazios e densificação da matriz. Percebe-se continuidade entre as fases do material, resultando em uma zona de transição interfacial (ZTI) entre matriz e agregados aparentemente coesa.

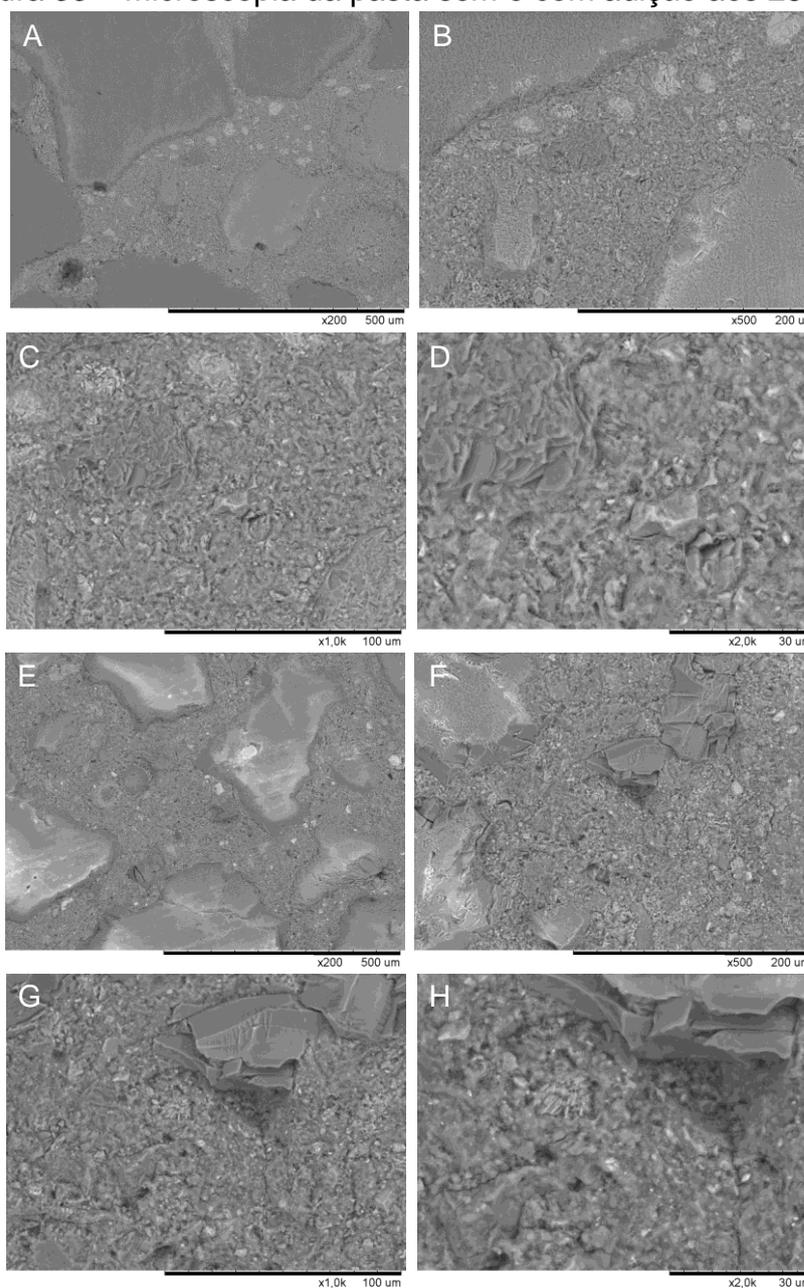
Figura 32 – Micrografia da argamassa sem e com adição aos 7 dias



Fonte: Autoria própria

Aos 28 dias (Figura 33), o material apresenta textura mais homogênea, o que sugere maior densificação da matriz cimentícia, resultado do processo contínuo de hidratação e consequente preenchimento dos vazios. Fica evidente a presença de agregados imersos na matriz, que apresentam tamanhos e aspectos variados.

Figura 33 – Microscopia da pasta sem e com adição aos 28 dias

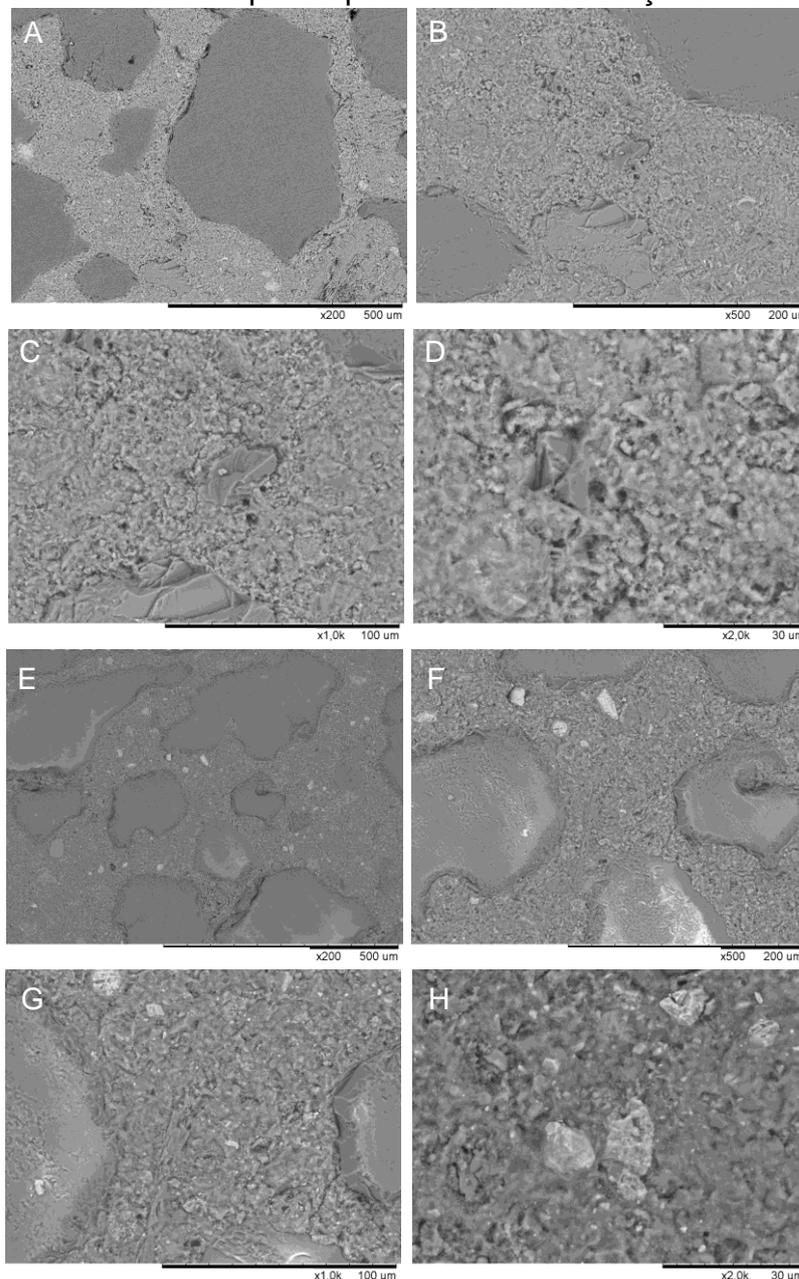


Fonte: Autoria própria

Entre as três idades avaliadas, aos 91 dias (Figura 34) o material apresenta aspecto mais contínuo e homogêneo, além de textura menos “rugosa”. O contorno dos agregados também possui aparência mais contínua. Esse conjunto de aspectos sugere densificação da matriz cimentícia e da ZTI, em concordância com a literatura (MEHTA E MONTEIRO, 2014; HEWLETT et.al, 2003 ;NEVILLE, 2011). De modo

geral, para todas as idades, ambas as condições (com e sem substituição) possuem aspectos semelhantes em termos microestruturais.

Figura 34 – Microscopia da pasta sem e com adição aos 91 dias



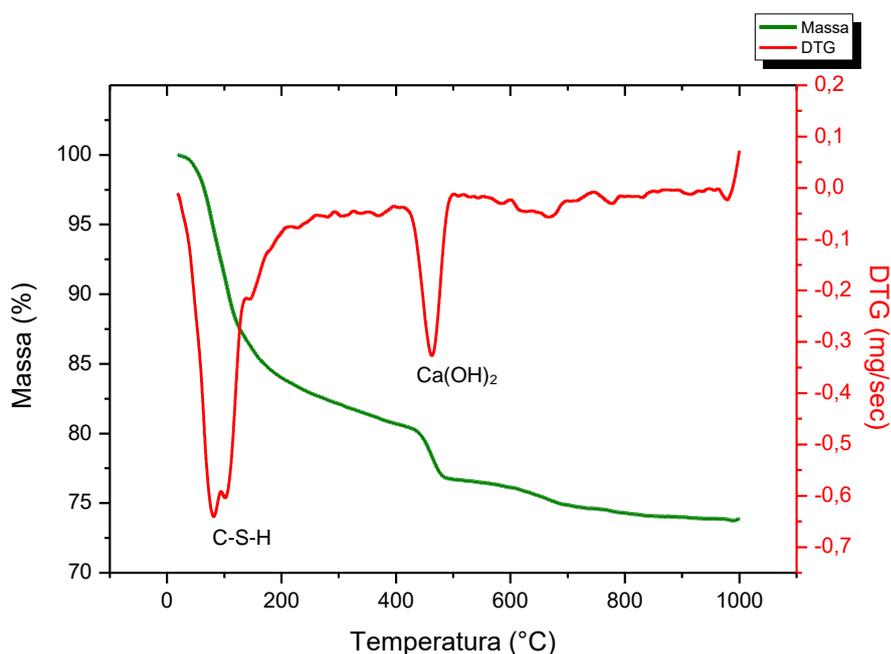
Fonte: Autoria própria

### 5.11 Análise termogravimétrica das pastas de cimento

A análise termogravimétrica da pasta sem substituição (Figura 35) apresenta dois picos principais, sendo o primeiro na faixa de 80°C a 150°C associado à desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e transformação parcial dos géis de C-S-H em cristais (torbermorita e xonotlito). Deste modo, a primeira perda significativa de massa

está associada à água quimicamente ligada nas estruturas de C-S-H. O segundo pico em torno de 400°C a 500°C está associado à desidroxilação do hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Pode-se relacionar a perda de massa do segundo pico à presença de hidróxido de cálcio e à atividade pozolânica do material. Caso houver consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , haverá diminuição do pico correspondente indicando pozolanicidade (MYERS et al., 2015; PENG et al., 2018).

Figura 35 – Análise termogravimétrica da pasta de cimento sem substituição

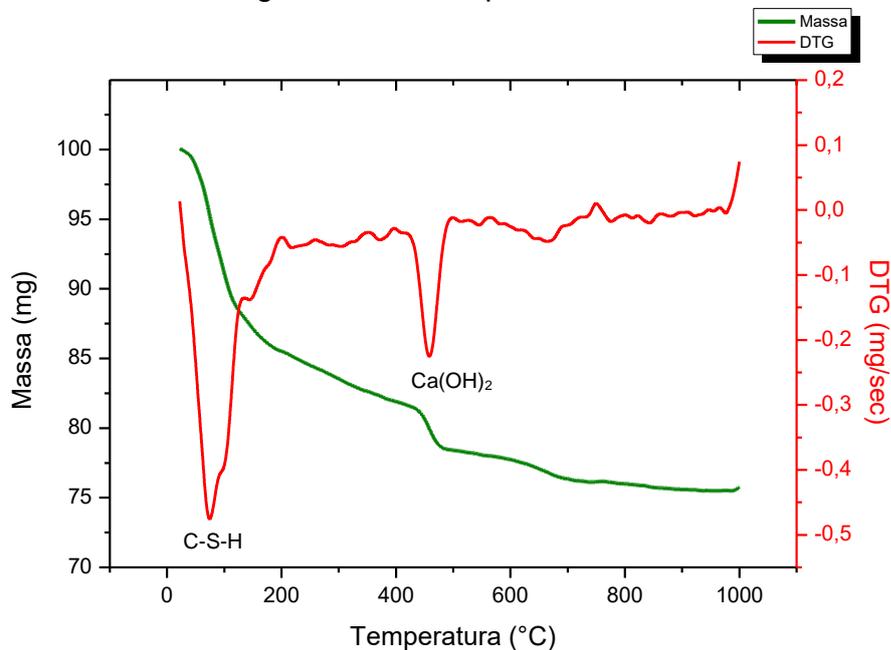


Fonte: Autoria própria

O resultado da análise termogravimétrica da pasta com 25% de substituição (Figura 36) mostrou resultados semelhantes aos materiais sem substituição, com presença dos dois picos principais característicos dos materiais cimentícios (C-S-H e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). A perda de massa referente à desidratação do C-S-H é bem próxima para as duas condições (com e sem substituição), apesar de taxas diferentes. O teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é menor, o que indica maior consumo de hidróxido de cálcio e por conseguintes indícios

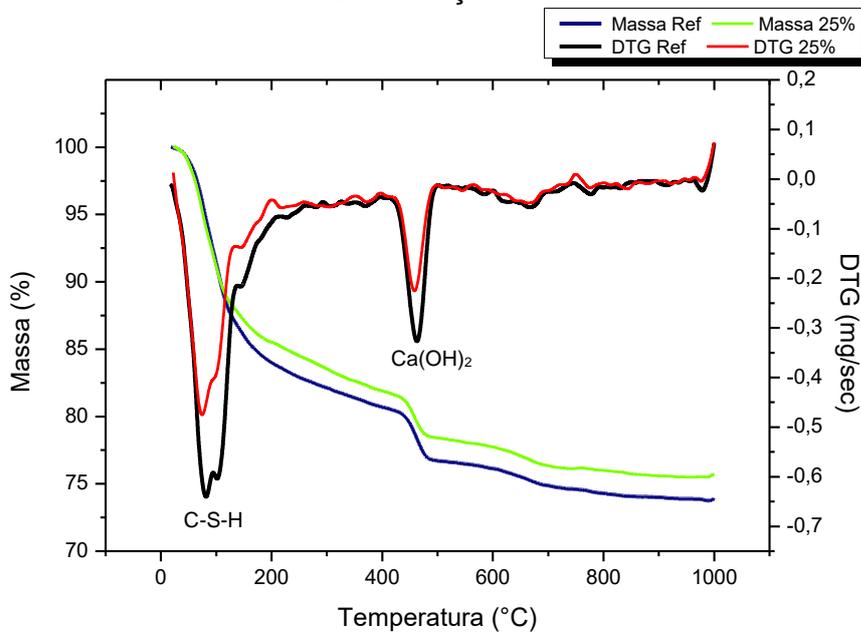
de atividade pozolânica. Quando os gráficos estão sobrepostos (Figura 37) fica mais evidente as similaridades e diferenças de comportamento.

Figura 36 – Análise termogravimétrica da pasta de cimento com substituição



Fonte: Autoria própria

Figura 37 – Gráfico comparativo da análise termogravimétrica da pasta sem e com substituição



Fonte: Autoria própria

## 6. CONCLUSÃO

A pesquisa em questão mostrou a viabilidade de utilização de subprodutos da indústria como materiais cimentícios suplementares. Os rejeitos utilizados apresentaram características favoráveis para substituir parcialmente o cimento, alcançando resultados consistentes.

Os constituintes dos rejeitos favoreceram a atividade pozolânica do material, em conjunto com a granulometria fina que promoveu efeito filer, preenchendo os vazios e dando contiguidade às argamassas avaliadas. A porosidade das argamassas com substituição foi semelhante à argamassa de referência, para todas as idades o que indica o preenchimento dos vazios.

Os resultados de desempenho mecânico evidenciaram que a resistência a compressão para todos os traços avaliados foram positivos, considerando a aplicação da argamassa. As resistências dos traços (II ao V) com substituição em até 25% apresentaram resistência dentro da norma NBR 16697 (ABNT, 2018), o que mostra a viabilidade da utilização do composto dos dois rejeitos como materiais cimentícios estruturais com resistência a compressão acima de 40 MPa. O traço VII foi o que apresentou menor resistência, mesmo assim ele pode ter potencial para um material cimentício não estrutural.

O ensaio de flexão mostrou que os traços para todas as idades corresponderam ao esperado, exceto o traço com maior substituição. Quando comparados à literatura, os resultados desta pesquisa apresentaram valores maiores ou equivalentes, indicativo que foi alcançado um desempenho favorável à substituição.

O traço II, constituído pelos dois subprodutos em proporções iguais, alcançou desempenho mais equilibrado em todos os ensaios quando comparados com os demais.

Em tese, os resultados obtidos confirmaram a viabilidade científica e técnica da utilização dos subprodutos industriais como materiais cimentícios suplementares. Em vista disso, a substituição parcial do cimento Portland pode proporcionar redução na quantidade de clínquer produzido pela indústria cimentícia e, conseqüentemente, menor gasto energético, mitigação de dióxido de carbono e contribuição no desenvolvimento sustentável.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – método Chapelle modificado - Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 12653**: materiais pozolânicos - Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento - Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 16697**: cimento Portland - Requisitos - Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 7215**: cimento Portland - determinação da resistência à compressão -Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 9778**: argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica - Rio de Janeiro, 2005

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). **NBR 5752** materiais pozolânicos — determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias [s.l: s.n.]

ACHTERNBOSCH, M. et al. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003.

AÏTCIN, P.C. Phenomenology of cement hydration. **Science and Technology of Concrete Admixtures**, p. 15–25, 1 Jan. 2016.

ARVANITI, E. C. et al. Physical characterization methods for supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 48, n. 11, p. 3675–3686, 4 Nov. 2015.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142–161, 2013.

BOMENI, I. Y. et al. Ceramic with potential application of ngwenfon alluvial clays (noun, west cameroon) in building construction: Mineralogy, physicochemical composition and thermal behaviour. **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 493-503, Set.2018.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION (BSI). BS EN 197-1:2011 **Cement** Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. British Standards, 2011.

BURCIAGA-DÍAZ, O. Parameters affecting the properties and microstructure of quicklime (CaO) - Activated slag cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 104–111, 1 out. 2019.

CHINDAPRASIRT, P.; CAO, T. The properties and durability of high-pozzolanic

industrial by-products content concrete masonry blocks. **Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks**, p. 191–214, 1 jan. 2015.

DAM, T. Van. **Supplementary cementitious materials and blended cements to improve sustainability of concrete pavements**. [s.l: s.n.].

DAMINELI, B. L.; QUATTRONE, M.; PILEGGI, R. G. Fillers in cementitious materials — experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65–78, 1 Dez. 2018.

DODOO-ARHIN, D. et al. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, p. 45–55, 1 Dez. 2017.

EBNESAJJAD, S.; EBNESAJJAD, S. Adhesion promoters. **Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding**, p. 301–329, 1. 2014.

Element and Processing. **Interface Science and Technology**, v. 18, p. 431–499, 1 Jan. 2011.

FABBRI, B.; GUALTIERI e SHOVAL, S. The presence of calcite in archeological ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 7, p. 1899-1911, 2014.

FENG, Y. et al. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of granulated copper slag modified with CaO. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 1112–1120, 20 Set. 2019.

FRÍAS, M. et al. Effect of a high content in activated carbon waste on low clinker cement microstructure and properties. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 11–19, 2018.

FRIEDRICH, H. E.; MORDIKE, B. L. **Magnesium technology**: metallurgy, design data, applications. [s.l.] Springer, 2006.

GAGG, C. R. Cement and concrete as an engineering material: an historic appraisal and case study analysis. **Engineering Failure Analysis**, v. 40, p. 114–140, May 2014.

GALINA, Natália Ribeiro; ARCE, Gretta LAF; ÁVILA, Ivonete. Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: Data analysis and relevance of the theme. **Minerals Engineering**, v. 142, p. 105879, 2019.

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R. de; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 42–56, 2007.

GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 27–39, 2018.

HABERT, G. et al. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 963–975, 2008.

HENDRIKS, Chris A. et al. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREENHOUSE GAS CONTROL TECHNOLOGIES. 40. **Proceedings....** 1998. p. 939-944.

HEWLETT, P. C.; LISKA, M.; TROUT, E. A. R. The history of calcareous cements. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, p. 1–29, 1 Jan. 2019.

IDB. An approach to reconciling the financing of cement manufacturing plants with climate change objectives. **INTER-AMERICAN DEVELOPMENT BANK Cement**, n. Aug., 2010.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2014**: synthesis report. contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 p.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257–273, 1 Ago.. 2019.

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

KHATRI, R. P.; SIRIVIVATNANON, V.; GROSS, W. Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 209–220, 1995.

KIM, T.; TAE, S.; ROH, S. Assessment of the CO<sub>2</sub> emission and cost reduction performance of a low-carbon-emission concrete mix design using an optimal mix design system. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 729–741, 2013.

KOTWICA, Ł. et al. Utilization of waste expanded perlite as new effective supplementary cementitious material. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1344–1352, 2017.

LAMAS, W. de Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. de. Waste materials co-processing in cement industry: ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 200–207, 2013.

LENSEN, N. J. L. et al. Improvements in the uncertainty model in the Goddard Institute for Space Studies Surface Temperature (GISTEMP) analysis. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, p. 2018JD029522, May2019.

LI, L. G. et al. Adding granite dust as paste replacement to improve durability and dimensional stability of mortar. **Powder Technology**, v. 333, p. 269–276, 15 jun. 2018.

LI, Y. C. et al. Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the synthesis of a red mud-based cementitious material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 343–349, 15 fev. 2018.

LIU, R.-X.; POON, C.-S. Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 384–391, 2016.

LIU, X. et al. Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue - Red mud. **Cement and Concrete Research**, 2011.

- LIU, Yong; LIN, Chuxia; WU, Yonggui. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 255-261, 2007.
- LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.
- LUDWIG, H.-M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 24–37, 2015.
- LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p. 63–68, 1 jan. 1989.
- MAHASENAN, N.; SMITH, S.; HUMPHREYS, K. The cement industry and global climate change current and potential future cement industry CO<sub>2</sub> emissions greenhouse gas control technologies In: INTERNATIONAL CONFERENCE, 6th **Proceedings...Elsevier**, 2003.
- MEDINA, G. et al. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 467-476, 2017
- MEHTA, P.; MONTEIRO, P. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2014.
- MYERS, R. J. et al. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. **Cement and Concrete Research**, 2015.
- MENZIES, N. W.; FULTON, I. M.; MORRELL, W. J. Sea water neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 5, p. 1877-1884, 2004.
- NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. S. An overview of environmental sustainability in cement and steel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 856–871, 2019.
- NIE, S. et al. Pozzolanic reaction of lightweight fine aggregate and its influence on the hydration of cement. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 165–173, 2017.
- NEVILLE, Adam M. et al. **Properties of Concrete**. London: Longman, 2011.
- PENG, G. F. et al. Combined curing as a novel approach to improve resistance of ultra-high performance concrete to explosive spalling under high temperature and its mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, 2018.
- PETEK GURSEL, A. et al. Life-cycle inventory analysis of concrete production: a critical review. **Cement and Concrete Composites**, v. 51, p. 38–48, 2014.
- RIMA INDUSTRIAL S/A -Dt Indl De Bocaiuva, Sn, Dist Industrial, Bocaiuva, Minas Gerais, Brasil disponível em: <http://www.rima.com.br/> Acesso em: 20 jun. 2019.
- RAI, S. et al. Recovery of iron from bauxite residue using advanced separation techniques. **Minerals Engineering**, v. 134, p. 222-231, 2019.
- RAJAPAKSE, R. Concrete construction. **Construction Engineering Design Calculations and Rules of Thumb**, p. 15–70, 1 Jan. 2017.

RAMACHANDRAN, V. S. Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry. New York: **Chemical Publishing Company**, 1969. 308p.

RAMAKRISHNAN, K. et al. Experimental study on the mechanical and durability properties of concrete with waste glass powder and ground granulated blast furnace slag as supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 739–749, 2017.

RODRÍGUEZ-CAMACHO, R. E.; URIBE-AFIF, R. Importance of using the natural pozzolans on concrete durability. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 12, p. 1851–1858, 2002.

SÁNCHEZ DE ROJAS GÓMEZ, M. I.; FRÍAS ROJAS, M. Natural pozzolans in eco-efficient concrete. **Eco-Efficient Concrete**, p. 83–104, 1 Jan. 2013.

SCRIVENER, K. L.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 1 Dez. 2018.

SILVA GULARTE, T.; SANTOS DE OLIVEIRA, R. A convenção-quadro sobre mudanças climáticas e as responsabilizações dos estados pela redução da emissão dos gases de efeito estufa. **Revista Eletrônica do Curso de Direito da UFSM**, v. 2, n. 3, 2007.

SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v. 16, n. 8, p. 665–670, 1996.

SOLYMAR, K. et al. **Characteristics and separability of red mud**, 1992.

SOUZA OLIVEIRA, Carlos Augusto. Comportamento físico e avaliação microestrutural de argamassas produzidas a partir da mistura exaurida gerada na indústria de magnésio metálico. 2004. Tese? Dissertação? Rever referência

SPEIGHT, J. G.; SPEIGHT, J. G. Asphalt technology. **Asphalt Materials Science and Technology**, p. 361–408, 1 Jan. 2016.

SUDARSAN, V. Materials for Hostile Chemical Environments. **Materials Under Extreme Conditions**, p. 129–158, 1 Jan. 2017.

SURANENI, P. et al. New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 331–338, 1 Oct. 2019.

TANG, W. C. et al. Influence of red mud on fresh and hardened properties of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 288–300, 2018.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. [s.l.] Thomas Telford Publishing, 1997.

TORGAL, F. P. et al. **Eco-efficient repair and rehabilitation of concrete infrastructures**. Woodhead Publishing, 2017.

TSAKIRIDIS, P. E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, n. 1–2, p. 103–110, 2004.

USGS. MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2018. **United States Geological**

**Survey- Science for a Changing World**, p. 192, 2018.

VIND, J. et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. **Minerals Engineering**, 2018.

WANG, D. et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659–672, 2018.

WESTGATE, P.; BALL, R. J.; PAINE, K. Olivine as a reactive aggregate in lime mortars. **Construction and Building Materials**, Jan.2019.

WU, Meng et al. Experimental study on the performance of lime-based low carbon cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 780-793, 2018.

YANG, K.-H. et al. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub> emissions from concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 774–783, 2015.

ZADOV, A. E. et al. Discovery and investigation of a natural analog of calcio-olivine ( $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). **Doklady Earth Sciences**, v. 423, n. 2, p. 1431–1434, 2008.

## APÊNDICE A – RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tabela A.1 – Teste de normalidade para a resistência à compressão, em relação à composição.

| Condição   |   | Kolmogorov-Smirnov |    |       |
|------------|---|--------------------|----|-------|
|            |   | Statistic          | df | Sig.  |
| Composição | 1 | 0,218              | 9  | 0,200 |
|            | 2 | 0,158              | 9  | 0,200 |
|            | 3 | 0,178              | 9  | 0,200 |
|            | 4 | 0,344              | 9  | 0,003 |
|            | 5 | 0,177              | 9  | 0,200 |
|            | 6 | 0,181              | 9  | 0,200 |
|            | 7 | 0,218              | 9  | 0,200 |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.2 – Teste de normalidade para a resistência à compressão, em relação à idade.

| Condição |    | Kolmogorov-Smirnov |    |       |
|----------|----|--------------------|----|-------|
|          |    | Statistic          | df | Sig.  |
| Idade    | 7  | 0,228              | 21 | 0,006 |
|          | 28 | 0,253              | 21 | 0,001 |
|          | 91 | 0,190              | 21 | 0,045 |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.3 – Teste de homogeneidade de variância para a resistência à compressão.

| Valor F | df1 | df2 | Significância |
|---------|-----|-----|---------------|
| 1,783   | 20  | 42  | 0,057         |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.4 – Comparações múltiplas para a resistência à compressão em relação à idade (efeito principal).

| Idade |    | Diferença média | Significância |
|-------|----|-----------------|---------------|
| 7     | 28 | -6,728          | 0,000         |
|       | 91 | -11,968         | 0,000         |
| 28    | 7  | 6,728           | 0,000         |
|       | 91 | -5,240          | 0,000         |
| 91    | 7  | 11,968          | 0,000         |
|       | 28 | 5,240           | 0,000         |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.5 – Comparações múltiplas para resistência à compressão em relação à composição (efeito principal).

| Composição |   | Diferença média | Sig.    |
|------------|---|-----------------|---------|
| 1          | 2 | 11,571          | 0,000   |
|            | 3 | 12,538          | 0,000   |
|            | 4 | 14,217          | 0,000   |
|            | 5 | 12,559          | 0,000   |
|            | 6 | 14,298          | 0,000   |
|            | 7 | 29,572          | 0,000   |
|            | 2 | 1               | -11,571 |
| 3          |   | 0,967           | 0,233   |
| 4          |   | 2,646           | 0,002   |
| 5          |   | 0,988           | 0,223   |
| 6          |   | 2,727           | 0,001   |
| 7          |   | 18,001          | 0,000   |
| 3          |   | 1               | -12,538 |
|            | 2 | -,967           | 0,233   |
|            | 4 | 1,679           | 0,041   |
|            | 5 | 0,021           | 0,979   |
|            | 6 | 1,760           | 0,033   |
|            | 7 | 17,034          | 0,000   |
|            | 4 | 1               | -14,217 |
| 2          |   | -2,646          | 0,002   |
| 3          |   | -1,679          | 0,041   |
| 5          |   | -1,658          | 0,044   |
| 6          |   | 0,081           | 0,920   |
| 7          |   | 15,356          | 0,000   |
| 5          |   | 1               | -12,559 |
|            | 2 | -0,988          | 0,223   |
|            | 3 | -0,021          | 0,979   |
|            | 4 | 1,658           | 0,044   |
|            | 6 | 1,739           | 0,035   |
|            | 7 | 17,013          | 0,000   |
|            | 6 | 1               | -14,298 |
| 2          |   | -2,727          | 0,001   |
| 3          |   | -1,760          | 0,033   |
| 4          |   | -0,081          | 0,920   |
| 5          |   | -1,739          | 0,035   |
| 7          |   | 15,274          | 0,000   |
| 7          |   | 1               | -29,572 |
|            | 2 | -18,001         | 0,000   |
|            | 3 | -17,034         | 0,000   |
|            | 4 | -15,356         | 0,000   |
|            | 5 | -17,013         | 0,000   |
|            | 6 | -15,274         | 0,000   |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.6 – Comparações múltiplas para resistência à compressão em relação à interação composição\*idade (efeito da idade).

| Composição | Idade |    | Diferença média | Significância |
|------------|-------|----|-----------------|---------------|
|            |       |    |                 |               |
| 1          | 7     | 28 | -6,690          | 0,000         |
|            |       | 91 | -10,683         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 6,690           | 0,000         |
|            |       | 91 | -3,993          | 0,006         |
|            | 91    | 7  | 10,683          | 0,000         |
|            |       | 28 | 3,993           | 0,006         |
| 2          | 7     | 28 | -8,620          | 0,000         |
|            |       | 91 | -15,430         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 8,620           | 0,000         |
|            |       | 91 | -6,810          | 0,000         |
|            | 91    | 7  | 15,430          | 0,000         |
|            |       | 28 | 6,810           | 0,000         |
| 3          | 7     | 28 | -8,253          | 0,000         |
|            |       | 91 | -14,347         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 8,253           | 0,000         |
|            |       | 91 | -6,093          | 0,000         |
|            | 91    | 7  | 14,347          | 0,000         |
|            |       | 28 | 6,093           | 0,000         |
| 4          | 7     | 28 | -9,540          | 0,000         |
|            |       | 91 | -10,353         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 9,540           | 0,000         |
|            |       | 91 | -0,813          | 0,560         |
|            | 91    | 7  | 10,353          | 0,000         |
|            |       | 28 | 0,813           | 0,560         |
| 5          | 7     | 28 | -8,533          | 0,000         |
|            |       | 91 | -16,273         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 8,533           | 0,000         |
|            |       | 91 | -7,740          | 0,000         |
|            | 91    | 7  | 16,273          | 0,000         |
|            |       | 28 | 7,740           | 0,000         |
| 6          | 7     | 28 | -3,970          | 0,006         |
|            |       | 91 | -10,110         | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 3,970           | 0,006         |
|            |       | 91 | -6,140          | 0,000         |
|            | 91    | 7  | 10,110          | 0,000         |
|            |       | 28 | 6,140           | 0,000         |
| 7          | 7     | 28 | -1,490          | 0,287         |
|            |       | 91 | -6,577          | 0,000         |
|            | 28    | 7  | 1,490           | 0,287         |
|            |       | 91 | -5,087          | 0,001         |
|            | 91    | 7  | 6,577           | 0,000         |
|            |       |    |                 |               |

|  |    |       |       |
|--|----|-------|-------|
|  | 28 | 5,087 | 0,001 |
|--|----|-------|-------|

Fonte: Autoria própria

Tabela A.7– Comparações múltiplas para resistência à compressão em relação à interação composição\*idade (efeito da composição).

| Idade | Composição | Diferença média | Significância |          |
|-------|------------|-----------------|---------------|----------|
| 7     | 1          | 2               | 13,797*       | 0,000    |
|       |            | 3               | 14,280*       | 0,000    |
|       |            | 4               | 15,057*       | 0,000    |
|       |            | 5               | 15,037*       | 0,000    |
|       |            | 6               | 13,200*       | 0,000    |
|       |            | 7               | 26,470*       | 0,000    |
|       |            | 2               | 1             | -13,797* |
|       | 3          |                 | ,483          | 0,728    |
|       | 4          |                 | 1,260         | 0,367    |
|       | 5          |                 | 1,240         | 0,375    |
|       | 6          |                 | -,597         | 0,668    |
|       | 7          |                 | 12,673*       | 0,000    |
|       | 3          |                 | 1             | -14,280* |
|       |            | 2               | -,483         | 0,728    |
|       |            | 4               | ,777          | 0,577    |
|       |            | 5               | ,757          | 0,587    |
|       |            | 6               | -1,080        | 0,439    |
|       |            | 7               | 12,190*       | 0,000    |
|       |            | 4               | 1             | -15,057* |
|       | 2          |                 | -1,260        | 0,367    |
|       | 3          |                 | -,777         | 0,577    |
|       | 5          |                 | -,020         | 0,989    |
|       | 6          |                 | -1,857        | 0,187    |
|       | 7          |                 | 11,413*       | 0,000    |
|       | 5          |                 | 1             | -15,037* |
|       |            | 2               | -1,240        | 0,375    |
|       |            | 3               | -,757         | 0,587    |
|       |            | 4               | ,020          | 0,989    |
| 6     |            | -1,837          | 0,191         |          |
| 7     |            | 11,433*         | 0,000         |          |
| 6     |            | 1               | -13,200*      | 0,000    |
|       | 2          | ,597            | 0,668         |          |
|       | 3          | 1,080           | 0,439         |          |
|       | 4          | 1,857           | 0,187         |          |

|    |   |          |          |       |
|----|---|----------|----------|-------|
| 28 |   | 5        | 1,837    | 0,191 |
|    |   | 7        | 13,270*  | 0,000 |
|    | 7 | 1        | -26,470* | 0,000 |
|    |   | 2        | -12,673* | 0,000 |
|    |   | 3        | -12,190* | 0,000 |
|    |   | 4        | -11,413* | 0,000 |
|    |   | 5        | -11,433* | 0,000 |
|    |   | 6        | -13,270* | 0,000 |
|    | 1 | 2        | 11,867*  | 0,000 |
|    |   | 3        | 12,717*  | 0,000 |
|    |   | 4        | 12,207*  | 0,000 |
|    |   | 5        | 13,193*  | 0,000 |
|    |   | 6        | 15,920*  | 0,000 |
|    |   | 7        | 31,670*  | 0,000 |
| 2  |   | 1        | -11,867* | 0,000 |
|    | 3 | ,850     | 0,542    |       |
|    | 4 | ,340     | 0,807    |       |
|    | 5 | 1,327    | 0,343    |       |
|    | 6 | 4,053*   | 0,005    |       |
|    | 7 | 19,803*  | 0,000    |       |
| 3  | 1 | -12,717* | 0,000    |       |
|    | 2 | -,850    | 0,542    |       |
|    | 4 | -,510    | 0,714    |       |
|    | 5 | ,477     | 0,732    |       |
|    | 6 | 3,203*   | 0,025    |       |
|    | 7 | 18,953*  | 0,000    |       |
| 4  | 1 | -12,207* | 0,000    |       |
|    | 2 | -,340    | 0,807    |       |
|    | 3 | ,510     | 0,714    |       |
|    | 5 | ,987     | 0,479    |       |
|    | 6 | 3,713*   | 0,010    |       |
|    | 7 | 19,463*  | 0,000    |       |
| 5  | 1 | -13,193* | 0,000    |       |
|    | 2 | -1,327   | 0,343    |       |
|    | 3 | -,477    | 0,732    |       |
|    | 4 | -,987    | 0,479    |       |
|    | 6 | 2,727    | 0,055    |       |
|    | 7 | 18,477*  | 0,000    |       |
| 6  | 1 | -15,920* | 0,000    |       |
|    | 2 | -4,053*  | 0,005    |       |
|    | 3 | -3,203*  | 0,025    |       |
|    | 4 | -3,713*  | 0,010    |       |
|    | 5 | -2,727   | 0,055    |       |
|    | 7 | 15,750*  | 0,000    |       |
| 7  | 1 | -31,670* | 0,000    |       |
|    | 2 | -19,803* | 0,000    |       |
|    | 3 | -18,953* | 0,000    |       |
|    | 4 | -19,463* | 0,000    |       |
|    | 5 | -18,477* | 0,000    |       |

|    |   |   |          |         |
|----|---|---|----------|---------|
|    |   | 6 | -15,750* | 0,000   |
| 91 | 1 | 2 | 9,050*   | 0,000   |
|    |   | 3 | 10,617*  | 0,000   |
|    |   | 4 | 15,387*  | 0,000   |
|    |   | 5 | 9,447*   | 0,000   |
|    |   | 6 | 13,773*  | 0,000   |
|    |   | 7 | 30,577*  | 0,000   |
|    |   | 2 | 1        | -9,050* |
|    | 3 |   | 1,567    | 0,264   |
|    | 4 |   | 6,337*   | 0,000   |
|    | 5 |   | ,397     | 0,776   |
|    | 6 |   | 4,723*   | 0,001   |
|    | 7 |   | 21,527*  | 0,000   |
|    | 3 | 1 | -10,617* | 0,000   |
|    |   | 2 | -1,567   | 0,264   |
|    |   | 4 | 4,770*   | 0,001   |
|    |   | 5 | -1,170   | 0,402   |
|    |   | 6 | 3,157*   | 0,028   |
|    |   | 7 | 19,960*  | 0,000   |
|    | 4 | 1 | -15,387* | 0,000   |
|    |   | 2 | -6,337*  | 0,000   |
|    |   | 3 | -4,770*  | 0,001   |
|    |   | 5 | -5,940*  | 0,000   |
|    |   | 6 | -1,613   | 0,250   |
|    |   | 7 | 15,190*  | 0,000   |
|    |   | 5 | 1        | -9,447* |
|    | 2 |   | -,397    | 0,776   |
|    | 3 |   | 1,170    | 0,402   |
|    | 4 |   | 5,940*   | 0,000   |
|    | 6 |   | 4,327*   | 0,003   |
|    | 7 |   | 21,130*  | 0,000   |
|    | 6 | 1 | -13,773* | 0,000   |
|    |   | 2 | -4,723*  | 0,001   |
|    |   | 3 | -3,157*  | 0,028   |
|    |   | 4 | 1,613    | 0,250   |
|    |   | 5 | -4,327*  | 0,003   |
|    |   | 7 | 16,803*  | 0,000   |
|    | 7 | 1 | -30,577* | 0,000   |
|    |   | 2 | -21,527* | 0,000   |
|    |   | 3 | -19,960* | 0,000   |
|    |   | 4 | -15,190* | 0,000   |
|    |   | 5 | -21,130* | 0,000   |
|    |   | 6 | -16,803* | 0,000   |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.8 – Teste de normalidade para a resistência à tração na flexão, em relação à composição.

| Condição   |   | Shapiro-Wilk |    |       |
|------------|---|--------------|----|-------|
|            |   | Statistic    | Df | Sig.  |
| Composição | 1 | 0,821        | 3  | 0,165 |
|            | 2 | 0,813        | 3  | 0,145 |
|            | 3 | 0,959        | 3  | 0,612 |
|            | 4 | 0,929        | 3  | 0,486 |
|            | 5 | 0,927        | 3  | 0,477 |
|            | 6 | 0,783        | 3  | 0,074 |
|            | 7 | 0,977        | 3  | 0,712 |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.9 – Teste de homogeneidade de variância para a resistência à tração na flexão.

| Valor F | df1 | df2 | Significância |
|---------|-----|-----|---------------|
| 4,316   | 6   | 14  | 0,011         |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.10 – Comparações múltiplas para resistência à tração na flexão em relação à composição.

| Amostra 1 – Amostra 2 | Test. Estatístico | Erro  | Teste Estatístico Padrão | Sig.  | Sig. Ajustada |
|-----------------------|-------------------|-------|--------------------------|-------|---------------|
| 1 – 2                 | 12,500            | 5,063 | 2,469                    | 0,014 | 0,285         |
| 1 – 3                 | 7,667             | 5,063 | 1,514                    | 0,130 | 1,000         |
| 1 – 4                 | 6,500             | 5,063 | 1,284                    | 0,199 | 1,000         |
| 1 – 5                 | 8,667             | 5,063 | 1,712                    | 0,087 | 1,000         |
| 1 – 6                 | 9,667             | 5,063 | 1,909                    | 0,056 | 1,000         |
| 1 – 7                 | 18,000            | 5,063 | 3,555                    | 0,000 | 0,008         |
| 2 – 3                 | - 4,833           | 5,063 | - 0,340                  | 0,340 | 1,000         |
| 2 – 4                 | - 6,000           | 5,063 | - 1,185                  | 0,236 | 1,000         |
| 2 – 5                 | - 3,833           | 5,063 | - 0,757                  | 0,449 | 1,000         |
| 2 – 6                 | - 2,833           | 5,063 | - 0,560                  | 0,576 | 1,000         |
| 2 – 7                 | 5,500             | 5,063 | 1,086                    | 0,277 | 1,000         |
| 3 – 4                 | - 1,167           | 5,063 | - 0,230                  | 0,818 | 1,000         |
| 3 – 5                 | 1,000             | 5,063 | 0,198                    | 0,843 | 1,000         |
| 3 – 6                 | 2,000             | 5,063 | 0,395                    | 0,693 | 1,000         |
| 3 – 7                 | 10,333            | 5,063 | 2,041                    | 0,041 | 0,866         |
| 4 – 5                 | 2,167             | 5,063 | 0,428                    | 0,669 | 1,000         |
| 4 – 6                 | 3,167             | 5,063 | 0,625                    | 0,532 | 1,000         |
| 4 – 7                 | 11,500            | 5,063 | 2,271                    | 0,023 | 0,486         |
| 5 – 6                 | 1,000             | 5,063 | 0,198                    | 0,843 | 1,000         |
| 5 – 7                 | 9,333             | 5,063 | 1,843                    | 0,065 | 1,000         |
| 6 – 7                 | 8,333             | 5,063 | 1,646                    | 0,100 | 1,000         |

Tabela A.11 – Teste de normalidade para absorção, em relação à composição.

| Condição   |   | Kolmogorov-Smirnov |    |       |
|------------|---|--------------------|----|-------|
|            |   | Statistic          | df | Sig.  |
| Composição | 1 | 0,202              | 9  | 0,200 |
|            | 2 | 0,226              | 9  | 0,200 |
|            | 3 | 0,385              | 9  | 0,000 |
|            | 4 | 0,344              | 9  | 0,003 |
|            | 5 | 0,310              | 9  | 0,013 |
|            | 6 | 0,211              | 9  | 0,200 |
|            | 7 | 0,156              | 9  | 0,200 |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.12 – Teste de normalidade para absorção, em relação à idade.

| Condição |    | Kolmogorov-Smirnov |    |       |
|----------|----|--------------------|----|-------|
|          |    | Statistic          | df | Sig.  |
| Idade    | 7  | 0,123              | 21 | 0,200 |
|          | 28 | 0,185              | 21 | 0,059 |
|          | 91 | 0,284              | 21 | 0,000 |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.13 – Teste de homogeneidade de variância para a absorção.

| Valor F | df1 | df2 | Significância |
|---------|-----|-----|---------------|
| 4,805   | 20  | 42  | 0,000         |

Fonte: Autoria própria

Tabela A.14 – Comparações múltiplas para absorção em relação à idade.

| Amostra 1 –<br>Amostra 2 | Test. Estatístico | Erro  | Teste Estatístico<br>Padrão | Sig.  | Sig. Ajustada |
|--------------------------|-------------------|-------|-----------------------------|-------|---------------|
| 91 – 28                  | 23,524            | 5,657 | 4,159                       | 0,000 | 0,000         |
| 91 – 7                   | 37,048            | 5,657 | 6,549                       | 0,000 | 0,000         |
| 28 – 7                   | 13,524            | 5,657 | 2,391                       | 0,017 | 0,050         |

Fonte: Autoria própria