



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GIUSEPPE ANTONIO HOLANDA TANCREDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO COM ADIÇÃO DE CINZA DE
CARVÃO MINERAL DE CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO**

BELÉM
2010

GIUSEPPE ANTONIO HOLANDA TANCREDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO COM ADIÇÃO DE CINZA DE
CARVÃO MINERAL DE CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa:
Processos Inorgânicos

Orientador:
Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza

BELÉM
2010

GIUSEPPE ANTONIO HOLANDA TANCREDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO COM ADIÇÃO DE CINZA DE
CARVÃO MINERAL DE CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO**

Data da avaliação: ____/____/____.

BANCA AVALIADORA

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(FEQ - ITEC - UFPA - Orientador)

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(FEQ - ITEC - UFPA - Membro)

Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo
(FEC - ITEC - UFPA - Membro)

Prof. Dr. Fernando Antônio de Sá
(PRODERNA-ITEC-UFPA-Membro)

BELÉM
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Tancredi, Giuseppe Antonio Holanda

Estudo das propriedades do concreto com adição de cinza de carvão mineral de caldeiras de leito fluidizado / Giuseppe Antonio Holanda Tancredi; orientador, Célio Augusto Gomes de Souza.- Belém, 2010

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010

1. Concreto 2. Cinza de Carvão - Reaproveitamento (sobras, refugos, etc.) I. Título

CDD 22. ed. 620.136

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grato a todos e a todas que me apoiaram, e que, de certa forma distante ou presente, me deram forças para persistir na concretização do meu sonho.

A DEUS, que é minha fortaleza, por proporcionar-me a conclusão de mais uma etapa da vida.

A meus pais Nicola e Fátima, a homenagem da mais profunda gratidão pela lição de vida que, sabiamente, me prestaram e continuam a prestar. A minha mãe que apesar de não estar mais presente no nosso meio foi uma das maiores incentivadoras para que concluísse esta etapa de minha vida.

A meus irmãos Ana Alzira, Saverio e Nícolas, pela sua presença sagrada e amizade fraterna. A todos os meus familiares, pelo incentivo e apoio constantes, em especial ao Tio Antonio Tancredi e Tia Catarina Tancredi, pela valiosa amizade dispensada no decorrer do curso, pela paciência e pela incansável disposição em colaborar e ajudar sempre.

A minha namorada Andréia, fiel companheira de todas as horas, pelo carinho e dedicação constantes.

A amiga Iara pela grande ajuda no decorrer deste trabalho, sempre disposta a ajudar onde fosse preciso.

A todos os meus professores em especial ao professor Dr. Célio Souza e ao professor Dr. José Antônio que não mediram esforços em ajudar e muito contribuíram com suas valorosas sugestões e correções.

Aos técnicos da USIMAT, seu Max e Marco sempre dispostos a ajudar no que fosse preciso, ao Seu Urbano do Laboratório de Engenharia Civil pelas valiosas colaborações no rompimento dos corpos de prova.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos e a todas que, direta ou indiretamente, contribuíram para concretização desta importante etapa da minha vida, e que, dando-me força e incentivo, acreditaram ser possível a realização deste sonho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Carvão mineral.....	19
Figura 2.2 Plantas morrem e formam massa de matéria vegetal em decomposição. Num processo de soterramento por várias camadas de sedimentos, essa matéria vegetal é transformada, sob ação de temperatura e pressão, em carvão mineral.....	22
Figura 2.3 Consumo mundial de carvão mineral.....	23
Figura 2.4 As maiores reservas no país ocorrem nos terrenos permocarboníferos do sul do Brasil.....	26
Figura 2.5 Produção e consumo do carvão colombiano em milhões de tonelada.....	26
Figura 2.6 Britador de impacto.....	29
Figura 1.7 Rotor (a) e Britador aberto (b).....	29
Figura 2.8 Ganho de valor das cinzas volantes conforme a aplicação do produto foi se consolidando e descobrindo os seus nichos de aplicações onde ela melhora as propriedades do concreto.....	45
Figura 2.9 Ilustração esquemática das partes do mecanismo de formação das cinzas durante a combustão.....	47
Figura 3.1 Misturador tipo Betoneira.....	52
Figura 3.2 Retirada dos blocos da prensa.....	54
Figura 3.3 Prensa vibratória Atlântica.....	54
Figura 3.4 Fluxograma da metodologia experimental para obtenção do concreto utilizado para testes.....	55
Figura 3.5 Cinza de carvão mineral.	57
Figura 3.6 Histograma da análise granulométrica da cinza de carvão mineral.....	58
Figura 3.7 Seixo utilizado na produção do concreto.....	59
Figura 3.8 Estrutura cristalina do C3S.....	61
Figura 3.9 Estrutura cristalina do C2S.....	62
Figura 3.10 Equipamento utilizado para ensaios de resistência a compressão.....	65
Figura 3.11 Aparência do concreto, imagem sem ampliação.....	66
Figura 3.12 Imagem de concreto, interface pasta agregado – MEV, ampliação 110X.....	67
Figura 3.13 Dimensões gerais dos componentes microestruturais do concreto.....	68
Figura 3.14 Microscópio Eletrônico de Varredura (CG-UFPA).....	69

Figura 3.15 Forno tipo mufla e dessecador utilizados para determinação de água quimicamente combinada.....	70
Figura 4.1 Absorção de água aos 28 dias.....	71
Figura 4.2 Massa Específica aos 28 dias.....	72
Figura 4.3 Porosidade aparente aos 28 dias.....	73
Figura 4.4 Resistência a compressão dos concretos aos 7 dias.....	74
Figura 4.5 Resistência a compressão dos concretos aos 28 dias.....	75
Figura 4.6 Comparação do ganho de resistência dos concretos dos 7 para os 28 dias, para a relação a/ag 0,28.....	76
Figura 4.7 Comparação do ganho de resistência dos concretos dos 7 para os 28 dias, para a relação a/ag 0,40.....	76
Figura 4.8 Difração de raios-x, para os traços com 0%(R), 10%, 20% e 30% de adição de cinza para a relação 0,28, aos 28 dias.....	78
Figura 4.9 Difração de raios-x, para os traços com 0%(R), 10%, 20% e 30% de adição de cinza para a relação 0,40, aos 28 dias.....	80
Figura 4.10 Imagens obtidas com MEV – amostras de concreto aos 28 dias – com 0%, 10%, 20% e 30% de adição de cinza respectivamente- Relação a/ag 0,28.....	82
Figura 4.11 Imagens obtidas com MEV – amostras de concreto aos 28 dias- com 0%, 10%, 20% e 30% de adição de cinza respectivamente-Relação a/ag 0,40.....	83
Figura 4.12 Imagem de fratura transgranular.....	84
Figura 4.13 Imagem de fratura intergranular.....	84
Figura 4.14 Imagem dos compostos de hidratação do cimento.....	84
Figura 4.15 Água quimicamente combinada aos 7 dias.....	85
Figura 4.16 Água quimicamente combinada aos 28 dias.....	86
Figura 4.17 Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias em relação à R aos 28 dias, relação a/ag 0,28.....	87
Figura 4.18 Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias em relação à R aos 28 dias, relação a/ag 0,40.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Tabela comparativa de recursos energéticos.....	20
Tabela 2.2	Composição da matriz energética global.....	21
Tabela 2.3	Distribuição de recursos energéticos não-renováveis.....	25
Tabela 2.4	Reservas oficialmente aprovadas de Carvão Mineral – 2000.....	26
Tabela 1.5	Especificação de carvão de desempenho da Alunorte.....	31
Tabela 2.6	Classificação dos agregados segundo sua obtenção.....	33
Tabela 2.7	Composição típica de cinzas volantes nacionais.....	49
Tabela 3.1	Proporções das matérias primas.....	53
Tabela 3.2	Composição Química da Cinza de Carvão Mineral.....	57
Tabela 3.3	Análise granulométrica via úmida da cinza.....	58
Tabela 3.4	Dados da análise granulométrica do seixo.....	59
Tabela 3.5	Dados da análise granulométrica da areia.....	60
Tabela 3.6	Abreviaturas utilizadas na química do cimento Portland.....	60
Tabela 3.7	Tipos e constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

AC-Água quimicamente combinada (porcentagem)

a/ag – Relação água/aglomerante

CG – Centro de geociências

CH – Hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2

CO_2 – Gás carbônico

CaO – Óxido de cálcio

CE – Carvão energético

CM – Carvão metalúrgico

C_2S – Silicato dicálcico

C_3S – Silicato tricálcico

CSH- Silicato de cálcio hidratado

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

MEV- Microscópio eletrônico de varredura

Mt – Milhões de toneladas

Mtep- Milhões de toneladas equivalentes de petróleo.

MPa – Megapascal (10^6 Pascal)

NBR – Norma brasileira

P105 - Massa da amostra após a constância em temperatura de 105°C

P550- Massa da amostra após a constância em temperatura de 550°C

pH – Potencial hidrogeniônico

R – Concreto de referência (sem adição de cinza de carvão mineral)

Tep- Toneladas equivalentes de petróleo

UFPA – Universidade federal do Pará

USIMAT – Usina de materiais

μm - micrômetro

°C – Graus celsius

2θ – Ângulo de difração de raios-x

Å – Angstrom

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um produto utilizando a reciclagem de cinza proveniente da combustão de carvão mineral. Inicialmente foram desenvolvidos misturas para produção de concreto para uso na construção civil. A importância da utilização deste material é atribuída a dois fatores: a necessidade de consumir a grande quantidade de cinza, que é gerada hoje pelas quatro unidades de leito fluidizado da indústria Alunorte, bem como o seu aproveitamento que apresenta características muito interessantes para utilização como material pozzolânico que pode ser utilizado como carga em substituição ao cimento portland. Foram realizadas misturas na proporção 1:3,5, ou seja, 1 parte de cimento para 3,5 partes de agregado.

Foram realizados experimentos, com as seguintes proporções de cinza: 0%; 10%; 20%; 30%. As diferentes misturas foram desenvolvidas com auxílio de um misturador tipo betoneira, para a moldagem das peças foi utilizada uma prensa mecânica vibratória. O tempo de cura do concreto foi de 28 dias. Ao final, foram realizados ensaios nos blocos para sua caracterização: massa específica, resistência à compressão, absorção de água, porosidade aparente, água quimicamente combinada, análise no microscópio eletrônico de varredura e uma difração de raios- x.

Palavras-chave: cinza, carvão mineral, concreto.

ABSTRACT

This work aims to develop a product using the recycling of ash from burning coal. Initially developed for the production of concrete mixtures for use in construction. The importance of this material is attributed to two factors: the need to consume a large amount of ash, which today is generated by four units, fluidized Alunorte industry as well as their use which has many interesting features for use as material pozzolanic that can be used as filler in place of portland cement. Mixtures were performed in proportion 1:3,5, or 1 part cement to 3.5 parts of aggregate.

Experiments were carried out with the following proportions of ash: 0%, 10%, 20%, 30%. The different mixtures were developed with the aid of a blender type mixer to the molding of parts we used a vibrating mechanical press. The curing time of concrete was 28 days. Finally, tests were performed on the blocks for their characterization: density, compressive strength, water absorption, apparent porosity, water chemically combined analysis in the scanning electron microscope and an x-ray diffraction.

Key words: ash, coal, concrete.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	15
1.1 MOTIVAÇÃO.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 Objetivo geral.....	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	17
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	18
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 CARVÃO MINERAL.....	19
2.2 PRODUÇÃO E CONSUMO MUNDIAL.....	23
2.3 O CARVÃO NO BRASIL.....	24
2.4 RESERVAS BRASILEIRAS.....	26
2.5 CARVÃO MINERAL ORIUNDO DA INDÚSTRIA ALUNORTE.....	26
2.5.1 Processo de Britagem.....	28
2.5.2 Características do carvão mineral da indústria ALUNORTE.....	30
2.6 CONCRETO.....	31
2.6.1 Tipos de concreto.....	31
2.6.2 Resistência a compressão.....	32
2.6.3 Agregados para concreto.....	32
2.6.4 Concretos com adições minerais.....	33
2.7 RESÍDUOS.....	34
2.7.1 Resíduos como aglomerantes.....	36
2.8 AGLOMERANTES HIDRÁULICOS.....	37
2.8.1 A hidratação.....	37
2.8.2 Características dos aglomerantes.....	39
2.8.3 Tipos de aglomerantes.....	41
2.8.4 Pozolanas.....	42
2.8.5 Avaliação da pozolanicidade.....	43

2.8.5.1 Análise química	43
2.9 CINZA DE CARVÃO MINERAL.....	44
2.9.1 Cinzas volantes	45
2.9.2 Mecanismo de formação das cinzas	46
2.10 VANTAGENS DO USO DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL PARA CONFECCÃO DE CONCRETO.....	48
2.11 CINZA DE CARVÃO UTILIZADA COMO POZOLANA.....	49
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	51
3.1 MATERIAIS.....	51
3.1.1 Matérias primas	51
3.2 EQUIPAMENTOS.....	52
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	53
3.4 AS VARIÁVEIS.....	56
3.4.1 Variáveis independentes	56
3.4.2 Variáveis dependentes	56
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS PRIMAS.....	56
3.5.1 Cinza de carvão mineral	56
3.5.2 Seixo	59
3.5.3 Areia	59
3.5.4 Cimento <i>Portland</i>	60
3.5.4.1 Tipos de cimento no Brasil	62
3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	63
3.7 DETERMINAÇÃO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, MASSA ESPECÍFICA POROSIDADE APARENTE.....	64
3.8 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO.....	65
3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	65
3.10 MICROESTRUTURA DO CONCRETO.....	66
3.11 ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA.....	69
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 RESULTADOS DO TEOR DE UMIDADE DA CINZA E DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE APARENTE DO CONCRETO.....	71
4.1.1 Umidade da cinza	71

4.1.2 Absorção de água	71
4.1.3 Massa Específica	72
4.1.4 Porosidade aparente	73
4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	73
4.2.1 Resistência à compressão aos 7 dias	73
4.2.2 Resistência à compressão aos 28 dias	74
4.2.3 Comparação das resistências dos 7 para os 28 dias para as duas relações a/ag	75
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	77
4.3.1 Relação a/ag 0,28	77
4.3.2 Relação a/ag 0,40	79
4.4 ANÁLISE DE IMAGENS NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	80
4.4.1 Variação com a relação a/ag	80
4.5 ANÁLISE DE ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA	85
4.5.1 Comparação com o traço de referência	87
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	89
5.1 CONCLUSÕES	89
5.2 SUGESTÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Tudo que se encontra ao nosso redor um dia será resíduo: casas, automóveis, móveis, pontes, aviões. A tudo isto, devemos somar todos os resíduos do processo de extração de matérias primas e de produção dos bens. Assim, em qualquer sociedade, a quantidade de resíduos gerados supera a quantidade de bens consumidos. A sociedade industrial, ao multiplicar a produção de bens, agravou esse processo (Coletânea Habitare, 1999).

A abordagem do tema de reaproveitamento de resíduos na área do ambiente construído revela uma importante reversão no nível de prioridade que o assunto normalmente preenchia, não apenas na concepção e produção da edificação, mas dentro das cadeias produtivas do setor da construção civil.

A legislação própria relacionada aos resíduos gerados pelo setor estabelece a responsabilidade pela geração ao que antes era conhecido apenas por entulho ou “bota-fora de obra”. Por outro lado, com o desenvolvimento da consciência do setor em relação aos problemas ambientais que o cercam, tem-se hoje uma consciência da necessidade de desenvolvimento de materiais e processos construtivos que não causem danos ao homem e ao meio ambiente.

De acordo com Sardá (2003), a construção civil é responsável por 20% - 50 % do consumo dos recursos naturais extraídos no planeta. Além disto, o setor encontra-se envolvido em processos industriais altamente poluentes, tais como a fabricação do cimento, da cal e de produtos siderúrgicos em geral.

No caso do cimento, por exemplo, para cada tonelada de clínquer produzido mais de 600 kg de CO₂, gás de importante contribuição para o efeito estufa, são gerados.

O concreto feito com a mistura de cimento *portland*, areia, brita e água, é o material mais utilizado em construção civil, (Kolay e Singh, 2001). Segundo estes autores, nos EUA, em 1994, 63 milhões de toneladas de cimento foram convertidas em 500 milhões de toneladas de concreto, e, a nível mundial, cerca de 3 bilhões de toneladas o que torna o consumo de concreto maior do que qualquer outro insumo consumido pelo homem, à exceção apenas da água. Nestas condições, o consumo anual de agregados naturais é imenso – nos EUA é da ordem de 200 bilhões de toneladas, estimando-se que no Brasil seja de 220 milhões de toneladas, considerando seu uso apenas em concreto e argamassa. Agregados graúdos naturais e areia, devido a restrições ambientais, não são mais encontrados com facilidade na periferia

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

das grandes cidades, como Rio de Janeiro e São Paulo – nesta última citada a areia natural, já procede de localidades situadas a distâncias superiores a 100 quilômetros.

A construção civil é um grande reciclador de resíduos gerados por outras indústrias, como, por exemplo, a siderúrgica: a escória granulada de alto forno é um resíduo que pode ser incorporado ao clínquer ou substituir parcialmente o cimento *portland*, com significativa economia de custo do concreto, sem prejuízo das suas propriedades.

Algumas matérias primas usadas tradicionalmente na construção civil, como o cobre e o zinco, por exemplo, segundo (Ghafoori e Bucholc, 2003) têm reservas comprovadamente suficientes apenas para mais 60 anos, sendo este fator de grande influência no preço dos produtos feitos com tais materiais.

A categoria “construção” é, normalmente, o maior usuário dos subprodutos do carvão. Compreende empresas construtoras e de projetos comerciais, departamentos governamentais de rodovias e transportes, e várias outras agências federais, estaduais e locais.

Dentro dos principais usos no setor da construção pode-se citar: aplicações em concreto, fabricação do cimento Portland pozolânico, em argamassas, cinzas em processos de estabilização sob pressão, aterros estruturais, bases estabilizadas e solos modificados e estabilizados para rodovias, pistas e edificações, e como *filler* (utilizado para o preenchimento de vazios capilares em materiais) em misturas betuminosas.

No setor da fabricação, compõe os grupos industriais que têm provavelmente o maior potencial para desenvolver novas aplicações que irão aumentar significativamente o emprego de resíduos de carvão. Destacam-se nesta categoria os grupos industriais voltados à fabricação de artefatos para a construção civil, como blocos, tijolos, placas, lajotas, painéis, etc.

Quanto à estabilização de resíduos, a maioria das aplicações tem sido adotada para estabilizar resíduos inorgânicos. Trata-se de um potencial de uso para resíduos de carvão em grande crescimento.

Hoje na região do distrito industrial de Barcarena-Pa, algumas indústrias passaram a utilizar carvão mineral para geração de energia, na indústria de mineração ALUNORTE, a geração de cinza chega a aproximadamente de 40 mil t/ano, o que já torna viável sua utilização na produção de concreto.

Tendo em vista todos estes fatores citados, somados com a necessidade de reaproveitar resíduos e agregar valor a eles, tem-se como principal alvo deste trabalho confeccionar concretos com diferentes teores de cinza de carvão mineral oriundos da empresa de mineração ALUNORTE, visando à utilização em blocos de concreto bem como em paredes divisórias e estruturais, o uso de cinza como aglomerante.

Estudar o uso de cinza de carvão mineral é uma alternativa interessante principalmente do ponto de vista econômico já que no estado natural a princípio não teria custos, exceto o de recolhimento e transporte o que seria coberto pela diminuição ao se substituir o cimento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a utilização de cinza proveniente da combustão de carvão mineral em substituição ao cimento para produção de concreto para uso na construção civil.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Contribuição para o desenvolvimento sustentável;
- 2- Redução de consumo de matéria prima natural não renovável;
- 3- Redução de volumes de resíduos resultando economia de áreas destinadas a sua deposição;
- 4- Redução do consumo da energia empregada na fabricação de diversos materiais de construção;
- 5- Definir a adição ideal de cinza de carvão mineral em substituição ao cimento para a fabricação de concreto.
- 6 – Realizar o estudo comparativo de resistência a compressão, água quimicamente combinada, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, porosidade entre os traços com e sem adição de cinza de carvão mineral e para as duas relações água/aglomerante estudadas que são 0,28 e 0,40.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O texto desta dissertação foi estruturado em cinco capítulos, sendo:

Capítulo 1 - Introdução do tema, motivação para o trabalho e os objetivos gerais e específicos.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica, conceitos referentes ao carvão mineral, cinza de carvão mineral, resíduos, reações de hidratação do concreto.

Capítulo 3 – Apresenta a metodologia experimental aplicada bem como os materiais utilizados. Relata também os ensaios realizados com o concreto.

Capítulo 4 – Neste capítulo foram apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados com o concreto.

Capítulo 5 – Este capítulo contém as conclusões baseadas nos resultados apresentados e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Referências – Apresenta a relação das referências bibliográficas que serviram como fonte de pesquisa teórica para a elaboração deste trabalho.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral (Figura 2.1) – ou simplesmente carvão – é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação.

Quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, ou *rank*, e maior a qualidade do carvão. Os diversos estágios de carbonificação, do menor para o maior *rank*, são dados pela ordem: turfa, sapropelito, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o do linhito. Outro índice qualitativo do carvão é o *grade*, que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera. Um baixo *grade* significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, consequentemente, empobrecendo sua qualidade. (Balanço mineral Brasileiro, 2001).



Figura 2.1 – Carvão Mineral

Fonte: Stock.XCHNG (www.sxc.hu).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Fundamental para a economia mundial, o carvão é maciçamente empregado em escala planetária na geração de energia e na produção de aço. Na siderurgia é utilizado o carvão coqueificável, um carvão nobre, de altos *rank* e *grade*, com propriedades aglomerantes. No ano de 2000, o mundo produziu 831 Mt (milhões de t) de aço, que requereram 608 Mt de carvão, representando aproximadamente 17,5% da produção global deste bem mineral, que foi de 3466 Mt. No uso como energético o carvão admite, a partir do linhito, toda gama possível de qualidade, sendo uma questão de adaptação dos equipamentos ao carvão disponível.

Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo em longo prazo a mais importante reserva energética mundial, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Tabela comparativa de recursos energéticos.

Recurso	Reservas mundiais (Mtce) ⁽¹⁾	Vida útil estimada (anos)
Carvão	726.000	219
Petróleo	202.000	41
Gás natural	186.000	65

Fonte: Engineering & Mining Journal (2001)

(1) Mtce = milhões de toneladas em carvão equivalente.

Na composição da matriz energética global, o carvão fica abaixo apenas do petróleo, sendo que especificamente na geração de eletricidade passa folgadoamente à condição de principal recurso mundial (conforme Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Composição da matriz energética elétrica global.

Recurso	Consumo global de energia	Geração global de eletricidade
Carvão	23,7%	38,4%
Petróleo	35,7%	8,9%
Gás Natural	20,3%	16,1%
Nuclear	6,7%	17,1%
Combustíveis Renováveis	11,2%	-
Hídricos	2,3%	17,9%
Outros⁽¹⁾	0,4%	1,6%

Fonte: World Coal Institute (2000)

(1) Inclui energia eólica, solar, geotérmica, etc.

A nova alta nos preços do petróleo e do gás natural nos anos recentes criou uma perspectiva favorável ao mercado carbonífero internacional, visto que o carvão, além da posição que ocupa de forma natural na economia, também atua como um bem substituto para os demais combustíveis fósseis, tendo um importante papel de moderador de preços no mercado de recursos energéticos.

A pressão ambientalista contra o carvão tem sido intensa, principalmente com o advento das teorias do aquecimento global e da redução da camada de ozônio, dentro da reivindicação do controle e da redução das emissões de poluentes para a atmosfera, mas a posição desse bem mineral vem se mantendo relativamente inabalável no cenário mundial. Em parte, o sucesso da resistência do carvão se deve ao extraordinário progresso da tecnologia de prevenção e recuperação de danos ambientais em sua mineração e queima, ocorrido nos últimos anos, mas principalmente se deve à realidade da dificuldade tecnológica dos recursos limpos aumentarem sua participação na matriz energética mundial, de modo que, com a gigantesca necessidade global de energia, tanto atual quanto antevista, não há nenhuma perspectiva, mesmo a longo prazo, de dispensar os combustíveis fósseis como base energética da sociedade industrial moderna (Balanço mineral Brasileiro, 2001).

O carvão é então a parte celulósica da vegetação, transformada pelo tempo, pressão, bactérias e outros agentes anaeróbicos, em uma massa carbonosa (Figura 2.2). Sucessivas formações de florestas e sucessivos afundamentos podem ter ocorrido ao longo de milhares de

anos em uma mesma região, e então, camadas e camadas de carvões diferentes serão encontradas.

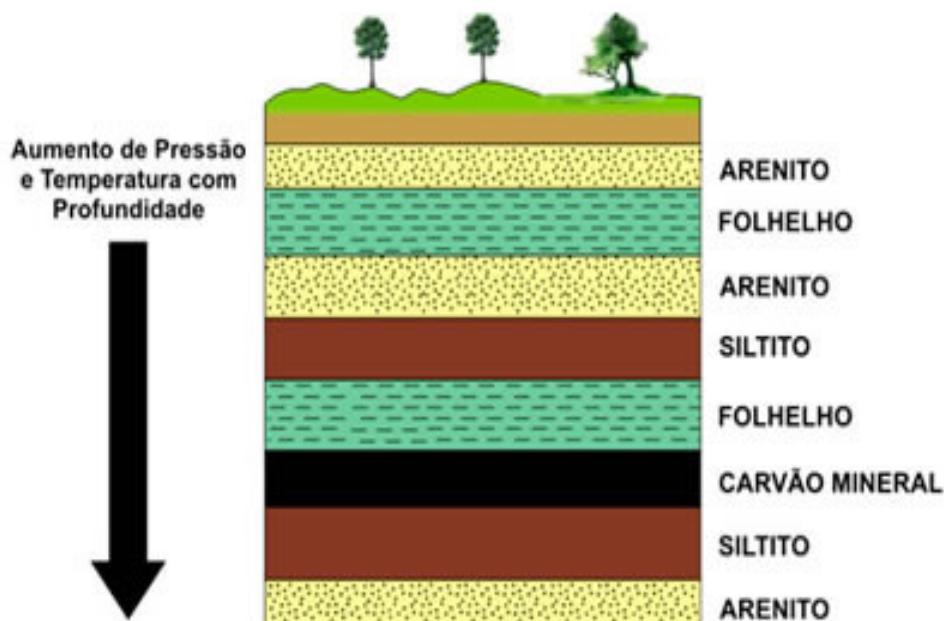


Figura 2.2 - Plantas morrem e formam massa de matéria vegetal em decomposição. Num processo de soterramento por várias camadas de sedimentos, essa matéria vegetal é transformada, sob ação de temperatura e pressão, em carvão mineral.

Fonte: Modificado de Guerra & Guerra, 1997.

O carvão mineral é bastante utilizado tanto para gerar energia elétrica em usinas termelétricas quanto como matéria prima para produzir aço nas siderúrgicas. Os altos-fornos dessas indústrias exigem um carvão mineral de alta qualidade, que não possuam resíduos: um carvão com alto poder calorífero (que produz muito calor, muita energia), com elevada concentração de carbono. Além desses usos, do carvão mineral pode-se obter gás de uso doméstico (gás de rua). Existe o carvão vegetal, produzido pelo homem através da queima de madeira e de uso bem menos importante (padarias, restaurantes e residências), mas é o carvão mineral – que também foi produzido pela queima de florestas, embora não pelo homem e sim pela natureza, há milhões de anos – que possui maior poder calorífero e tem uso industrial intenso. Esse recurso natural – o carvão mineral – aparece em terrenos sedimentares, especialmente nos dos períodos carbonífero e permiano, da era paleozóica.

2.2 PRODUÇÃO E CONSUMO MUNDIAL

Informações mundiais sobre a expansão e uso do carvão mineral no mercado mundial de carvão para geração térmica indicam, (Figura 2.3):

O continente asiático encontra-se em período de franca expansão, com previsão de crescimento de 320.000.000 ton/ano para a China (75% da capacidade de geração) e 200.000.000 ton/ano para a Índia (65% da capacidade de geração).

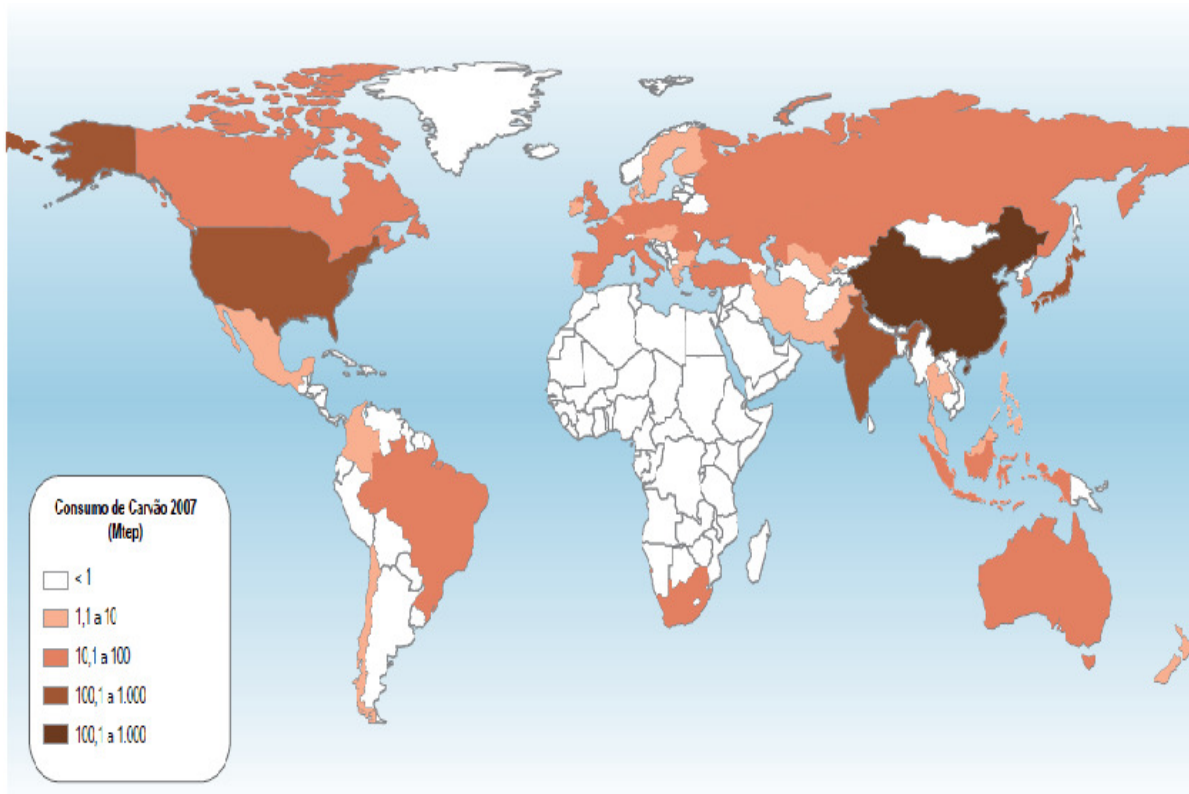


Figura 2.3 - Consumo mundial de carvão mineral – 2007 (em Mtep).

Mtep: Milhões de toneladas equivalentes de petróleo.

Fonte: BP,2008.

O mercado europeu de carvão mineral prevê um aumento de 16% na capacidade de geração do seu parque térmico. Grande parte do fornecimento de carvão mineral deverá ser suprida por produtos importados de outros países, destacando-se a África do Sul e a Colômbia.

A Austrália continuará sendo um dos maiores exportadores mundiais de carvão mineral, e continuará investindo na geração própria através de unidades térmicas. Atualmente 40% de sua energia é obtida a partir de parque térmico a carvão mineral;

Na América Latina está prevista a instalação de uma capacidade total de geração da ordem de 123.000 MW até o final deste ano (2010). O carvão mineral deverá ser responsável

pela implantação de uma capacidade de até 15.000 MW, ou seja, 12% da matriz energética futura. Atualmente, existe um movimento nesta região buscando o suprimento das ineficiências do sistema de geração através da desregulamentação e/ou privatizações de empresas estatais através da atração de investimentos privados nacionais e/ou internacionais.

Os fatores determinantes para utilização do carvão mineral como fonte de energia continuarão sendo a busca pelo desenvolvimento e uso de tecnologias com alta eficiência térmica associadas a baixos níveis de emissão dos poluentes. Isto pode ser verificado, notadamente, pela implantação de políticas e compromissos assumidos por diversos países pela utilização de sistemas similares ao *Clean Air Act* dos Estados Unidos.

Examinando o crescimento da demanda de energia, podemos observar que a sua geração e o correto modelo de gerenciamento das unidades térmicas deverá ser realizado com a implantação de rígidas políticas de controle ambiental, tanto em unidades antigas, como nos projetos em implantação e em viabilização.

Na Europa e Estados Unidos, houve uma mudança no enfoque da pesquisa tecnológica voltada ao meio ambiente. O controle ambiental sobre a produção de gases do tipo SOx e NOx possuem 95% de suas emissões resolvidas com a instalação de equipamentos e/ou processos já definidos e consagrados.

O novo foco recai agora sobre o controle das emissões dos gases que possuem influência sobre as mudanças do clima da Terra (gases de efeito estufa). No caso da indústria extrativa de carvão mineral, os gases responsáveis pelo maior impacto são o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄).

A continuidade da utilização de combustíveis fósseis na geração de energia acarreta a concentração cumulativa dos gases emitidos por estas fontes na atmosfera. (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2009).

2.3 O CARVÃO NO BRASIL

Comparando-se o segundo semestre de 2008 com o mesmo período de 2007, observa-se um crescimento de 2,47% na produção de carvão energético (CE). Como já houvera um pequeno crescimento de 1,55% na produção desse tipo de carvão para os mesmos períodos de 2006 para 2007, trata-se de uma modesta tendência, reflexo da demanda por energia devido ao crescimento econômico do país, tendência que só não foi maior pelo uso restrito que o carvão mineral ocupa na matriz energética brasileira.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Com a paralisação da economia, devido a recessão mundial, infelizmente é previsível que tal tendência não se mantenha. A diminuta produção brasileira de carvão metalúrgico (CM), baseada no aproveitamento de finos em coquearias para o atendimento do mercado doméstico de pequenas metalúrgicas, deu um salto expressivo de 25% do segundo semestre de 2006 para igual período de 2007 e de 118% para 2008, possivelmente pelos mesmos motivos já apontados em relação ao carvão energético.

Foram produzidas em torno de 4,1 Mt de carvão bruto (*run-of-mine*) na segunda metade de 2008. Destas, foram beneficiadas 2,4 Mt de CE e 7,8 mt de CM. Do total produzido de CE, temos o estado do Rio Grande do Sul com 72,48%, o de Santa Catarina 25,48% e o do Paraná com 2,05%. Em compensação, no faturamento de R\$ 278 milhões do 2º semestre de 2008, temos Santa Catarina com 51,36%, o Rio Grande do Sul com 44,73% e o Paraná com 3,92%. Tal inversão se deve ao fato do carvão lavado de Santa Catarina ter maior poder calorífico, fazendo com que seu valor agregado se torne maior. O valor comercializado no segundo período de 2008 foi maior 17,81% em relação ao mesmo período de 2007, o que indica uma demanda do mercado por carvões com maior poder calorífico (Informe Mineral, 2009). No Brasil, o carvão também é o recurso energético não-renovável mais abundante, tendo uma participação de mais de 50%, totalizando 32,4 bilhões de toneladas, conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Distribuição de recursos energéticos não-renováveis.

Recursos	Unidade	Quantidade (bt)	Equivalência 1000 tEP	(%)
Petróleo	10 ³ m ³	906618	518821	10,2
Gás Natural	10 ⁶ m ³	225200	133003	2,6
Óleo de Xisto	10 ³ m ³	9847100	382786	7,5
Gás de Xisto	10 ⁶ m ³	2464000	104340	2,0
Carvão Energético*	10 ⁶ t	32401	2567937	50,4
Energia Nuclear	t U ₃ O ₈	301490	1347780	26,5
Turfa	10 ³ t	487290	40092	0,8
Total			5094759	100,0

*Poder calorífico médio de 3900 Kcal/Kg, carvão na camada e recuperação de 70%

Tep Toneladas equivalentes de petróleo

*Não estão incluídos as reservas de petróleo do pré-sal.

Fonte: Carvão Mineral, Aspectos Gerais e Econômicos, 1995.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Desse total, 28,8 bilhões de toneladas (88,8%) estão situadas no rio Grande do Sul, 3,5 bilhões (10,8%) em Santa Catarina e 117 milhões (0,4%) no Paraná e São Paulo.

2.4 RESERVAS BRASILEIRAS

Há ocorrências de linhito e carvão sub-betuminoso em vários estados brasileiros: Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Piauí, Maranhão, Pará, Amazonas e Acre. Significativas, porém, são apenas as camadas de carvão sub-betuminoso e betuminoso do flanco leste da Bacia do Paraná (Formação Rio Bonito, do Permiano Médio), no sul-sudeste brasileiro. Em São Paulo há depósitos sem qualquer relevância econômica, de modo que serão consideradas como reservas somente as dos três estados do sul, Tabela 2.4. (Balanço Mineral Brasileiro, 2001)

Tabela 2.4 -Reservas oficialmente aprovadas de Carvão Mineral – 2000

UF	Medida	Indicada	Inferida	Total
PR	64355563	31076010	-	95,4 milhões
SC	1525021083	919777017	179208810	2,6 bilhões
RS	5762770050	10271090403	6375613592	22 bilhões
Total	7352146696	11221943430	6554822402	25 bilhões

Unidade: t

Fonte: DNPM/DIRIN

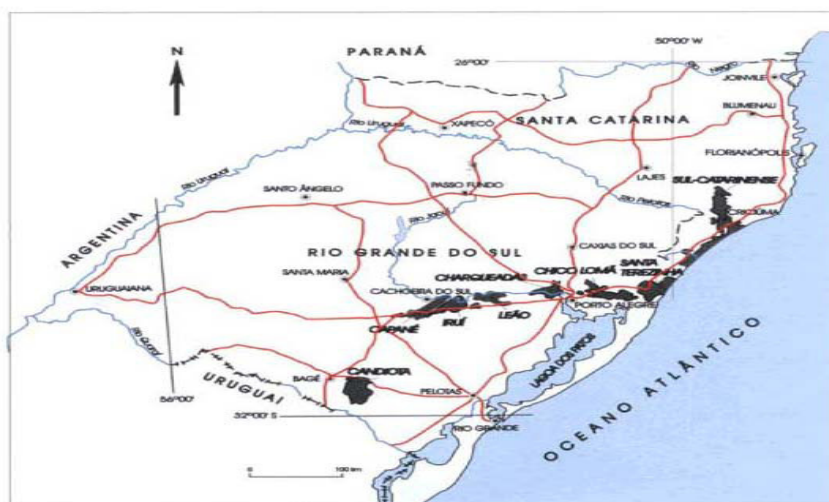


Figura 2.4- As maiores reservas no país ocorrem nos terrenos permocarboníferos do sul do Brasil

Fonte: GOMES (2008)

2.5 CARVÃO MINERAL ORIUNDO DA INDÚSTRIA ALUNORTE

O carvão mineral é utilizado na empresa de mineração ALUNORTE para a geração de vapor, onde é queimado nas caldeiras. A geração de vapor é uma importante etapa no processo industrial químico. As grandes indústrias geralmente utilizam vapor como principal fonte de aquecimento em equipamentos tais como evaporadores, trocadores de calor, reatores, digestores, etc.

O carvão mineral utilizado na ALUNORTE é proveniente da Colômbia que é o décimo maior produtor mundial de carvão mineral e o quinto maior exportador de carvão do mundo. Em 2006 a Colômbia produziu cerca 64 milhões de toneladas de carvão térmico, dos quais cerca de 60 milhões de toneladas foram para o comércio internacional. O Serviço Geológico E.U. afirma que a Colômbia é o maior produtor de carvão da América do Sul e tem as maiores reservas na região. Ele também afirma que a mineração de carvão para a exportação está crescendo na Colômbia, por a produção ter aumentado 80% desde 1999. A maioria das exportações de carvão da Colômbia é enviada para os mercados europeus. A Colômbia é considerada como um produtor de baixo custo com o seu carvão altamente procurado devido ao seu baixo teor de enxofre (World coal institute, 2008). A figura 2.5 retrata o consumo e exportação do carvão colombiano.

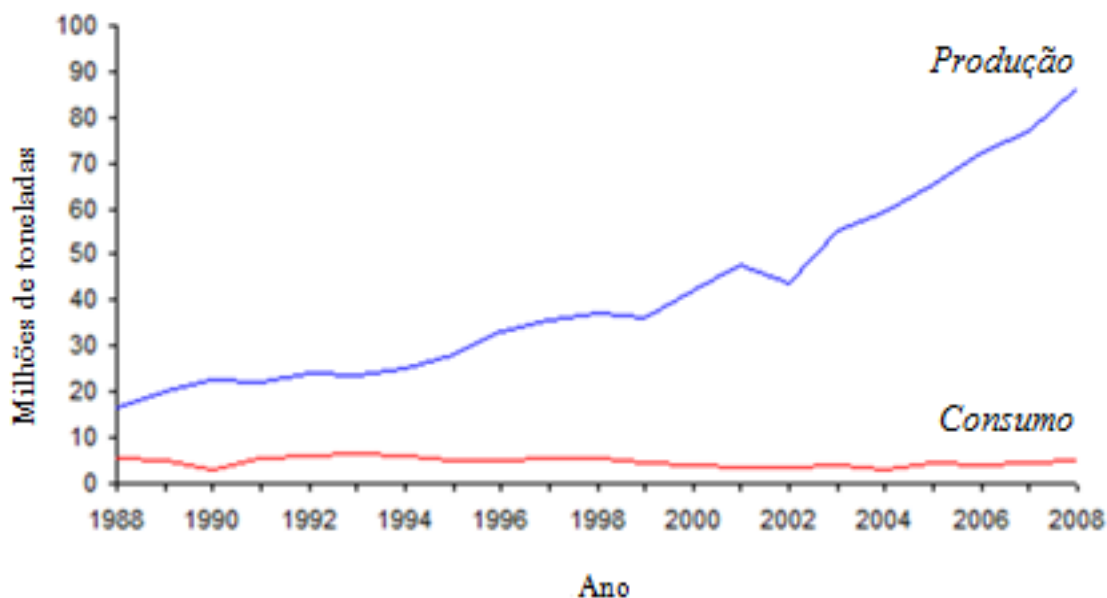


Figura 2.5 - Produção e consumo do carvão colombiano em milhões de toneladas.

Fonte: EIA Country energy profiles

O carvão utilizado está junto com o coque e passa pela operação de britagem descrita no item 2.5.1.

2.5.1 PROCESSO DE BRITAGEM

A fragmentação é um conjunto de técnicas que tem por finalidade reduzir, por ação mecânica externa ou interna, um sólido de determinado tamanho em fragmentos de tamanho menor.

A quebra de partículas sólidas em partículas menores é uma operação industrial importante. Muitas vezes o que se pretende é apenas obter blocos de dimensões trabalháveis, porém na grande maioria dos casos o objetivo visado é aumentar a área externa, de modo a tornar mais rápido o processamento do sólido. O tamanho das partículas da alimentação e do produto é o critério mais importante para classificar os equipamentos de fragmentação de sólidos (Gomide, 1980).

A britagem é o processo primário de fragmentação cujo objetivo é reduzir a granulometria do material desejado. O número de estágios de britagem depende do tamanho da alimentação e da qualidade do produto final. No caso será realizada apenas a britagem primária com a utilização do britador tipo impacto contendo quatro barras, cuja aplicação é a britagem do carvão mineral.

Britadores de impacto são usados para materiais friáveis ou maleáveis. Uma de suas características é que a moagem é baseada no impacto e não na pressão, como nos britadores comuns. Impactos se sucedem continuamente, em séries rápidas. A relação de moagem é muito alta e depende do material a ser moído, da velocidade de rotação dos martelos e do ajuste entre martelos e a carcaça. O britador é freqüentemente aberto no fundo, mas pode possuir uma superfície de peneiramento. Assim o material não deixa o britador antes de estar suficientemente moído.

O equipamento mostrado na Figura 2.6 é utilizado para britagem do carvão mineral para utilização nas caldeiras da mineradora ALUNORTE.

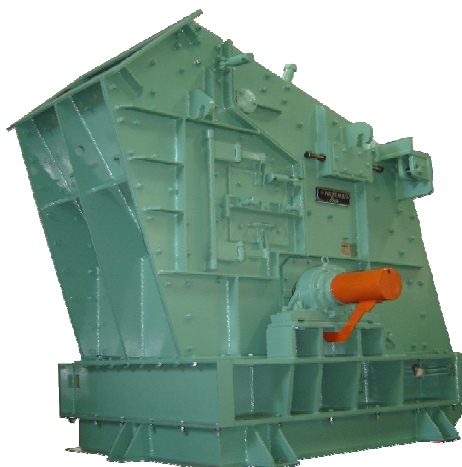


Figura 2.6- Britador de impacto.

Fonte: Manual de Operação e Manutenção Hazemag

O britador apresenta como componentes principais a carcaça, o rotor - com quatro fileiras de barras de impacto tipo “K”, onde cada barra de impacto é fixada na periferia do rotor, e os escudos que são estruturas rígidas portando placas de impacto, fixadas por parafusos.

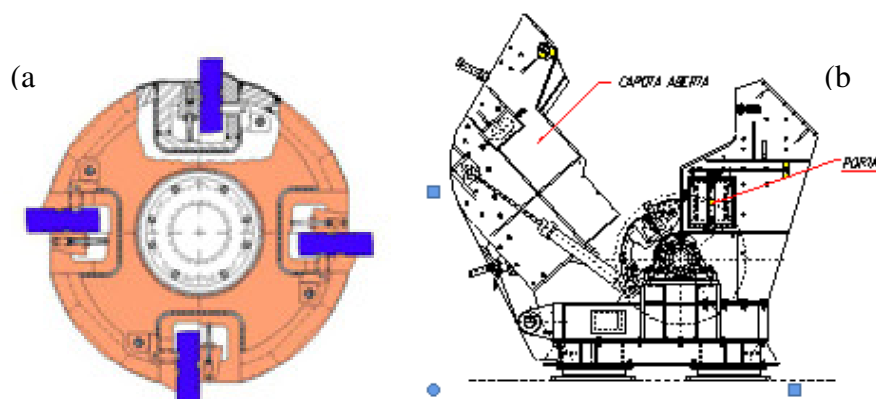


Figura 2.7- Rotor (a) e Britador aberto (b)

Fonte: Manual de Operação e Manutenção Hazemag

Neste modelo o material é introduzido na área da barra de impacto onde são britados devido ao impacto desta barra com o escudo em alta velocidade. O tamanho do produto final pode ser modificado ajustando o espaço entre o dispositivo de impacto e o suporte do rotor.

Os ajustes, neste equipamento, foram realizados nos escudos superiores e laterais, os quais apresentavam valores de 12,7 e de 5,08 centímetros, respectivamente. Com as modificações, os valores finais obtidos foram de 8,89 centímetros, escudo superior, e 3,81 centímetros, o escudo inferior (SIQUEIRA, J.S, 2008).

2.5.2 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO MINERAL DA INDÚSTRIA ALUNORTE

Para se qualificar um carvão mineral, considera-se importante pesquisar determinados valores que são úteis no seu aproveitamento como combustível. É através da análise imediata, da análise elementar e de certas características físicas que, cada carvão mineral, possibilita os necessários estudos de sua aplicação na geração de vapor. (Hildo Pera, 1990)

A análise imediata determina as características físicas de um carvão, tal como facilidade de trituração, teor de umidade durante o transporte, material volátil, carbono, cinza, enxofre e seu valor de aquecimento. A partir daí, a análise imediata disponibiliza uma indicação do comportamento do carvão desde a preparação até o seu desempenho de queima na câmara de combustão.

A umidade é o primeiro valor que se determina na amostra do carvão. A umidade é prejudicial em três aspectos: atrasa o aquecimento e ignição do carvão, afeta o aquecimento após se vaporizar do carvão e obstrui os sistemas de transporte.

A matéria volátil é a parte do carvão contendo líquidos ou gases, tais como metano, hidrogênio e outros hidrocarbonetos que podem ser removidos somente por meio da pirólise. Uma vez que a quantidade de matéria volátil indica a quantidade de combustível gasoso presente, ela afeta a seleção do equipamento de queima inicial.

Quanto maior o teor de voláteis, mais fácil é a ignição do carvão e mais satisfatória sua combustibilidade.

O carbono fixo é o resíduo de combustível deixado após a matéria volátil ter sido removido (assumindo que o volume de cinza seja descontado). O que chega praticamente a ser equivalente à quantidade de calor que pode ser produzida, menos qualquer perda em razão da formação de vapor de água decorrente da queima de hidrogênio no carvão.

O teor de cinza de um carvão refere-se aos constituintes do mineral sólido que não é combustível, e, portanto, não contribui para o valor de liberação de energia.

Em aplicações industriais, as cinzas acarretam redução nos níveis de troca térmica dos sistemas de água/vapor, reduzindo com isto a quantidade de calor que poderia ser obtida pelo combustível.

As características das cinzas, podem fazer também com que elas se fundam, acarretando a formação de detritos que prejudicam os refratários e aumentam os custos de manutenção do sistema de geração.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Para combustão em caldeiras é desejável que o carvão apresente baixo teor de cinzas e quantidades moderadas de matéria volátil, de modo a permitir um bom rendimento térmico. Deve ter, preferencialmente, o mínimo de enxofre e poder calorífico elevado, porque a finalidade é produzir calor para ser transformado em outras formas de energia.

Os teores dos componentes do carvão utilizado pela empresa ALUNORTE estão descritos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Especificação de desempenho do carvão da Alunorte

ESPECIFICAÇÃO	TEOR (%)	PODER CALORÍFICO SUPERIOR
Carbono	65,20	
Hidrogênio	4,6	
Oxigênio	7,93	26,97 MJ/Kg
Nitrogênio	1,30	
Enxofre	0,73	
Umidade	12	
Cinzas	8,24	

Fonte: Manual de treinamento operacional Alstom

2.6 CONCRETO

A mistura em proporção adequada de cimento, agregados e água resultam num material de construção, o concreto, cujas características diferem substancialmente daquelas apresentadas pelos elementos que o constituem.

2.6.1 TIPOS DE CONCRETO

Serão considerados os concretos de massa específica normal (ρ_c), compreendida entre 2000 kg/m³ e 2800 kg/m³.

Para efeito de cálculo, pode-se adotar para o concreto simples o valor 2400 kg/m³ e para o concreto armado 2500 kg/m³. Quando se conhecer a massa específica do concreto utilizado, pode-se considerar, para valor da massa específica do concreto armado, aquela do concreto simples acrescida de 100 kg/m³ a 150 kg/m³.

Segundo Mehta e Monteiro (1994) o concreto é classificado em três categorias baseado em sua massa específica. São elas:

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

I. Concreto de peso normal ou concreto corrente: 2.400 kg/m³

II. Concreto leve: 1.800 kg/m³

III. Concreto pesado: 3.200 kg/m³

A classificação do concreto quanto a sua resistência é:

I. Concreto de baixa resistência: resistência à compressão menor que 20 MPa.

II. Concreto de resistência moderada: resistência à compressão de 20 a 40 MPa.

III. Concreto de alta resistência: resistência à compressão superior a 40 MPa.

Os concretos utilizados no Brasil, de massa específica normal das classes do grupo I indicadas na NBR 8953/1992 são: C10, C15, C20, C25, C30, C35, C40, C45 e C50. Os números indicadores da classe representam a resistência à compressão característica especificada para a idade de 28 dias, em MPa.

2.6.2 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

As prescrições referem-se à resistência à compressão obtida em ensaios de corpos de prova segundo a NBR 5738/1994, realizados de acordo com a NBR 5739/1994.

Quando não for indicada a idade, as resistências referem-se à idade de 28 dias.

2.6.3 AGREGADOS PARA CONCRETO

O agregado é um material granular que é usado com um meio cimentante, para formar um concreto ou uma argamassa de cimento hidráulico. O agregado pode ser graúdo, com partículas maiores que 4,8 mm ou miúdo, com partículas menores que 4,8 mm, porém maiores que 0,075 mm (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

De acordo com Neto (2005), os agregados podem ser classificados quanto a sua origem em quatro categorias: naturais, britados, artificiais e reciclados.

Para Ribeiro et al., (2000), os agregados podem ser classificados segundo a sua obtenção de acordo com a Tabela 2.6 a seguir:

Tabela 2.6 - Classificação dos agregados segundo sua obtenção (RIBEIRO, 2000)

Classificação	Obtenção	Exemplos
Naturais	Rochas fragmentadas pela ação do vento, chuvas, variações de temperatura, etc. e encontradas na natureza sob a forma de agregado.	Areias, pedregulhos
Artificiais	Materiais que foram fragmentados ou triturados com auxílio de britadores ou outro meio artificial.	Areias artificiais e britas de granito, gnaiss, calcário, etc.

2.6.4 CONCRETO COM ADIÇÕES MINERAIS

O uso de adições minerais no concreto se confirma por uma série de fatores, dentre os quais podemos destacar:

- Possibilidade de redução de custos a medida que se substitui parcialmente material caro como o cimento por materiais de baixo custo como a cinza de carvão mineral.
- Aumento da durabilidade devido à redução de porosidade e refinamento dos poros, características alcançadas em idades avançadas, quando se utiliza adições minerais no concreto, principalmente aqueles de maior finura, como cinza de carvão mineral, sílica ativa, cinza de casca de arroz.
- Concretos com maior resistência à compressão – algumas adições como a cinza de carvão mineral proporciona ganhos de resistência em idades mais avançadas a medida que as reações pozolânicas tornam-se mais intensas.
- Outras características como o aumento da trabalhabilidade acontecem normalmente em concretos com cinzas de carvão mineral.

O uso das adições minerais é muito desejável porque normalmente elas são subprodutos no processo industrial de materiais como o ferro gusa que produz como rejeito a escória de alto forno e a sílica ativa, resultante da produção de ferro silício em fornos de arco

elétrico ou ainda a cinza volante produzida a partir da queima de carvão mineral para a produção de energia nas termelétricas, a cinza de casca de arroz produzida pela queima da casca de arroz nas indústrias de arroz ou usinas termelétricas.

O fato destas adições serem subprodutos e quando não utilizadas para este fim, muitas das vezes servem apenas como poluentes ambientais.

No estado do Pará hoje os empresários da construção civil não se atentaram para o uso de cinza de carvão mineral para a produção de concreto, mesmo apresentando características positivas tanto ambientais quanto econômicas e técnicas. Portanto este trabalho é inovador no estado apresentando um leque de opções para a construção civil.

As adições minerais em particular as pozolânicas apresentam a reação pozolânica que resulta na produção de CSH adicional pela combinação da sílica das pozolanas com CH liberado da hidratação do cimento, e ainda as partículas que não se combinam na reação pozolânica, servem de espaços para a nucleação de produtos hidratados e também ocupam os vazios diminuindo o tamanho dos poros e também em muitos casos diminuindo a porosidade total.

2.7 RESÍDUOS

A legislação ambiental brasileira apresenta vários métodos de destinação final para resíduos, cabendo ao gerador escolher o mais adequado ambientalmente e economicamente ao seu processo. Os principais métodos de destinação final são: aterro industrial, *landfarming*, compostagem, incineração (grade fixa, grade móvel ou vibratória, tambor rotativo, injeção líquida e leito fluidizado), pirólise, co-processamento, desidratação e técnicas de estabilização de resíduos (encapsulamento) [Núcleo de Meio Ambiente ACIJ, 2009]. A destinação mais adequada depende do tipo de resíduo.

Em todos os processos principalmente industriais, são gerados resíduos na forma de sobras, aparas, refugos e materiais auxiliares como insumos, itens de consumo de manutenção, controle de qualidade, etc. (ACIJ, 2009).

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Além do mais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (Wender & Baldo, 1998).

Visando a uma avaliação do potencial de aproveitamento de resíduos, Cheriaf et al. (1997) estabeleceu a necessidade de identificação dos parâmetros estruturais, geométricos e ambientais dos resíduos, conforme procedimento descrito abaixo:

- Parâmetros estruturais: identificação e conhecimento da estrutura e composição dos resíduos através da realização de ensaios: análise química, difratometria aos raios-x, análise térmica diferencial, condutibilidade térmica, perda de massa ao fogo.
- Parâmetros geométricos: identificação da morfologia e textura do resíduo, através das seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura; granulometria; superfície específica; solubilidade e viscosidade.
- Parâmetros ambientais: identificação dos constituintes que podem ser potencialmente lixiviados e/ou solubilizados dos resíduos, pH.
- Outros parâmetros: identificação das propriedades relacionadas à unidade de geração do resíduo, e das formas de beneficiamento que podem ser associadas: reologia, presença de óleos, graxas, conteúdo orgânico, pureza, consistência, capacidade de retenção de umidade, capacidade de moagem.

Quanto às razões técnicas e econômicas, a construção civil está entre os setores que apresentam grande potencialidade para o aproveitamento de resíduos sólidos industriais. Isto se deve, basicamente, à necessidade de redução do custo da construção (Cincotto & Kaupatez, 1988), ao grande volume de recursos naturais consumidos e à grande diversidade de insumos usados na produção.

A norma brasileira NBR10004/2004 da ABNT classifica os resíduos em:

- Resíduos classe I - perigosos: são aqueles que apresentam periculosidade (risco à saúde pública e/ou riscos ao meio ambiente), ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.
- Resíduos classe II – não inertes: são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos ou de resíduos classe III – inertes. Os resíduos classe II – não-inertes podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

- Resíduos classe III – inertes: quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo a NBR 10007/2004, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, segundo a NBR 10006/2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme listagem nº 8 da NBR10004/2004, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

De acordo com Vázquez (1997), a proteção ambiental é um dos maiores desafios que a sociedade enfrenta na atualidade. Os elementos centrais desta preocupação são as reduções no consumo energético e de matérias-primas naturais, e a produção de resíduos.

Na prática a legislação ambiental fez com que muitas empresas investissem em tecnologias mais limpas, ou seja, em processos produtivos que geram menos resíduos. Contudo, grandes volumes de resíduos sólidos são gerados e atualmente preocupam os empresários, devido principalmente a dois fatores:

- Custo relativamente elevado para a gestão e a destinação atual dos resíduos;
- Responsabilidade ambiental.

Com isso, várias indústrias, principalmente as mais importantes e as mais bem administradas, de diversos setores industriais, passaram procurar soluções alternativas.

2.7.1 RESÍDUOS COMO AGLOMERANTES

Inúmeros resíduos de diferentes processos industriais incorporam elevado conteúdo de energia. Aqueles que, devido a sua composição química, apresentam reatividade em meio aquoso, resultando em endurecimento, podem ser utilizados como aglomerantes. A sua reciclagem apresenta inúmeras vantagens. Reduz o volume de resíduos destinados a aterros sanitários e o risco de contaminação do meio ambiente, agravado pela disposição sem qualquer controle, observada em diferentes setores da atividade industrial no Brasil. A reciclagem também reduz o volume de extração de matérias primas necessárias a produção dos aglomerantes, preservando recursos naturais. Reduz ainda significativamente a liberação do CO₂ para a atmosfera, gerado em grande quantidade durante a produção do cimento *portland* e da cal, tanto pela queima do combustível quanto pela descarbonatação da rocha calcária, segundo a reação:



Ao ser dispensada a calcinação de uma parte do aglomerante e, algumas vezes, até mesmo eliminando ou reduzindo o grau de moagem, diminuindo-se consideravelmente o consumo de energia associado a produção dos aglomerantes. Não menos importante é o fato de que a utilização de resíduos permite alterar as características dos aglomerantes, especialmente do cimento *portland*, tornando possível a melhoria de seu desempenho em aplicações específicas.

Diferentes resíduos podem ser utilizados na produção de aglomerantes:

- A escória granulada de alto forno, resíduo da produção de ferro-gusa;
 - Cinza volante, produto da calcinação de carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado empregadas geralmente na produção de energia termelétrica;
 - Cinzas vegetais, como a cinza de casca de arroz, gerada durante a calcinação da casca de arroz, visando a obtenção de energia para a produção do arroz parboilizado;
 - Cal de carbureto, gerada durante a produção do gás acetileno; o fosfogesso, resíduo da indústria de fertilizantes fosfatados; e o gesso artificial ou químico, obtido no processo de remoção do SO_x de gases gerados por processos industriais, são exemplos de resíduos que produzem aglomerantes aéreos;
 - Sílica ativa, um resíduo industrial da produção do ferro silício ou do silício-metálico.
- (Freire, J.W., Beraldo, L.A, 2003).

2.8 AGLOMERANTES HIDRÁULICOS

2.8.1 A HIDRATAÇÃO

Os aglomerantes hidráulicos endurecem por reação química com a água, reação essa conhecida como hidratação. Em seus estágios iniciais, o mecanismo inicia-se com a dissolução do sólido no meio aquoso, formando espécies químicas diversas. Quando a dissolução atingiu tal nível que o meio aquoso se encontra saturado, ocorre uma combinação entre as diferentes espécies químicas e a água, levando a precipitação de sólidos hidratados, com fases de composição diferentes das presentes nos constituintes do aglomerante original. A formação de novos compostos permite a diferenciação de um aglomerante de um produto inerte como as argilas, cujo ganho de resistência se deve apenas a evaporação da água.

O mecanismo de dissolução-precipitação continua enquanto houver água suficiente. Os pequenos núcleos de produtos hidratados formados inicialmente vão crescendo, unindo-se

uns aos outros, formando um novo sólido contínuo com o formato desejado. Quando, devido a quantidade de produtos hidratados, a reação de hidratação prossegue por mecanismo topo químico, cada vez mais lento, uma vez que a água precisa penetrar por difusão através da camada hidratada, cada vez mais densa e espessa. (Freire, J.W., Beraldo, L.A, 2003)

O contato do cimento com a água provoca o processo de hidratação dos seus componentes principalmente os silicatos como silicato tricálcico (C_3S) e silicato dicálcico (C_2S), que liberam hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ em grande quantidade, sendo este último segundo alguns autores, aproximadamente 25% dos compostos hidratados, e sua formação pode ser representada, de acordo com Metha e Monteiro (2001), através das equações abaixo.



A sílica amorfa (SiO_2) presente em grande quantidade nas pozolanas reage com o hidróxido de cálcio formando silicatos de cálcio hidratados (CSH), este composto é o responsável pela resistência do concreto.

Essa reação é denominada reação pozolânica e ocorre basicamente através da equação a seguir:



Para que haja reatividade pozolânica, isto é, capacidade de o material se combinar com o hidróxido de cálcio, é necessário que a sílica não esteja em alto grau de cristalinidade: o quartzo é perfeitamente inerte.

Como a reação entre a pozolana e a cal $Ca(OH)_2$ se realiza com um dos componentes, a pozolana no estado sólido, o estado da sua superfície é determinante para o início da reação. Por isso é necessário que a área superficial em contato seja a maior possível.

Como o hidróxido de cálcio contribui muito pouco para a resistência da pasta de cimento hidratada e é, dentre os produtos da hidratação, o primeiro a ser solubilizado e lixiviado pela água, o seu consumo pela pozolana traz vantagens como o aumento da resistência mecânica e o aumento da durabilidade de concretos e argamassas.

Da mesma forma, o hidróxido de cálcio da pasta de cimento *portland* é o composto mais suscetível à carbonatação.

No entanto, uma característica positiva do Ca(OH)_2 no concreto armado é que ele mantém um alto pH, o que melhora a estabilidade da camada passivadora que protege o aço da armadura, de acordo com Aitcin (2000) e Neville (1997).

Segundo Cordeiro (2001) os efeitos benéficos da utilização de pozolanas em concretos não se limitam a reação pozolânica, salienta que existe também um efeito físico que advém da capacidade das pequenas partículas deste material se posicionar nos vazios entre partículas de cimentos e na interface agregado-pasta, conhecido como efeito microfiller.

De acordo com Metha (1994) a grande maioria das adições utilizadas nos concretos são subprodutos industriais, que se não forem utilizados, irão se acumular em depósitos, o que acarretará inevitáveis riscos de poluição do solo, da água e do ar, além de todos os inconvenientes paisagísticos.

A incorporação de resíduos na produção de materiais também pode reduzir o consumo de energia, não apenas pelo fato de esses produtos frequentemente incorporarem grandes quantidades de energia, mas, também, porque se podem reduzir as distâncias de transportes de matérias primas. (JOHN, 2000).

2.8.2 CARACTERÍSTICAS DOS AGLOMERANTES

A hidratação é sempre acompanhada por liberação de energia, que pode ser observada e quantificada pela elevação de temperatura da massa. Do ponto de vista termodinâmico, o processo de produção de aglomerantes envolve o consumo de quantidade apreciável de energia no processo de produção e, na hidratação, essa energia é, pelo menos em parte, liberada. Em outros termos, a hidratação ocorre porque o material anidro possui nível de energia superior aos dos produtos hidratados. (Freire, J.W., Beraldo, L.A, 2003)

Uma das características comuns a todos os aglomerantes é, portanto, a solubilidade no meio aquoso, em condições ambientais. O cimento *Portland*, a cal, e o gesso são solúveis em água. Essa solubilidade é conferida por sua composição química, microestrutura e superfície específica. Alguns compostos cristalinos como o $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_3S) e o $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S), presentes no cimento *portland*, são solúveis em água. No entanto, fases vítreas são sempre mais solúveis, porque do ponto de vista termodinâmico ainda retêm a energia de cristalização. Um exemplo dessa solubilidade é o SiO_2 . Na forma cristalina natural, o quartzo tem solubilidade em água, a temperatura ambiente, desprezível, cerca de 11 ppm a 25°C (Iller, 1979), não apresentando capacidade aglomerante. No entanto, quando no estado amorfo, apresenta solubilidade cerca de dez vezes superior. Essa solubilidade aumenta

exponencialmente com o aumento do pH para valores acima de 8, especialmente porque se inicia a precipitação de silicatos, como o de cálcio (Iller, 1979), fato que justifica o comportamento aglomerante. A sílica ativa é essencialmente SiO_2 vítreo. Produtos naturais, como os solos, são constituídos de minerais cristalinos e de argilo-minerais hidratados (nem sempre altamente cristalinos) e, posto que são as frações mais resistentes ao intemperismo, bastante estáveis, não possuem capacidade aglomerante outra que a oferecida pela secagem. Assim, os únicos produtos naturais conhecidos que apresentam reatividade com potencial aglomerante são as cinzas vulcânicas resultantes de erupção vulcânica com explosão.

Outro quesito é a composição química. Os aglomerantes hidráulicos hoje conhecidos estão baseados em compostos de cálcio, alumínio e silício. Os compostos hidratados mais comuns são os silicatos de cálcio hidratados ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, de estequiometria variável), aluminatos hidráulicos (C_xAH_y) etc. outras espécies químicas, como o SO_3 , Fe, Na, K etc., podem estar presentes, mas em quantidades menores. Os aglomerantes hidráulicos empregados são produtos de processos a altas temperaturas, portanto anidros, ou seja, não possuem água quimicamente combinada, apenas eventualmente água livre ou água de umidade.

A solubilidade dos vidros é controlada pela sua composição química. A estrutura. A estrutura dos vidros foi explicada cientificamente por Zachariensen (1932), que formulou a teoria hoje aceita de que os vidros são formados por uma cadeia polimérica aleatória formada principalmente de SiO_2 . No caso dos vidros com atividade aglomerante, esses podem conter também Al, Fe e eventualmente o Mg. Por isto mesmo, segundo essa teoria, essas espécies são denominadas formadores de cadeia. O comprimento da cadeia é controlado pela presença de cátions modificadores de cadeia, como o Ca. Quanto maior a proporção relativa entre os modificadores e os formadores de cadeia, maior será a solubilidade do vidro. Assim, mantida a mesma superfície específica, um vidro contendo mais modificadores de cadeia será mais solúvel que um vidro de SiO_2 puro. Do ponto de vista aglomerante, o Ca participa da reação de precipitação dos silicatos hidratados. O alumínio e o magnésio podem apresentar comportamento tanto de formadores de cadeia quanto de modificadores.

A formação do vidro é governada pela composição química e pela velocidade de resfriamento. Quando a velocidade de resfriamento é muito grande, não existe tempo disponível para que os átomos presentes na matéria fundida se desloquem de maneira a se organizarem em estrutura cristalina. Assim, os vidros retêm uma configuração atômica aleatória, em que a única condição existente é o balanço de cargas em cada ponto. Devido a

similaridade com o arranjo atômico dos líquidos e a sua tendência a deformações por fluência, os vidros são muitas vezes chamados de líquidos muito viscosos.

A finura ou área específica é outro requisito importante. Em primeiro lugar, a área de contato do sólido com o meio aquoso é fundamental na taxa de reação e precipitação de produtos hidratados, ou seja, o aumento de área específica resulta em aumento na velocidade de ganho de resistência mecânica. Atualmente a área específica Blaine dos cimentos *Portland* encontra-se entre 300 m²/Kg e 550 m²/Kg. No entanto, a eficiência do aumento da finura decresce devido ao fato de as partículas menores, de elevada energia superficial, tenderem a aglomeração ainda no estado seco, exigindo energias de mistura elevada, incompatíveis com os equipamentos hoje existentes, ou o emprego de aditivos para aumentar a sua dispersão e conseqüentemente, a superfície de reação. A finura é também importante no manuseio do aglomerante ainda no estado fresco: é que ele dá a coesão a pasta, controla fenômenos como exsudação da água e garante a trabalhabilidade ao sistema, condições sem as quais o produto não pode ser facilmente empregado com os procedimentos usuais de construção.

Finuras muito elevadas também exigem grandes quantidades de água de molhagem. Em qualquer sistema, o aumento da porosidade reduz a resistência mecânica. Nos aglomerantes, a porosidade é controlada:

- Pela compactação, responsável por poros de maiores dimensões;
- Pela água em excesso a necessária reação e formação dos produtos hidratados. Esse excesso de água variável é necessário para garantir a trabalhabilidade nas condições de aplicação. Nos cimentos *portland*, por exemplo, são necessários aproximadamente 0,23 g de água por grama de cimento. Quando empregados em concretos plásticos convencionais, a relação água-cimento é normalmente superior 0,5 g/g e, em argamassas de revestimento, a proporção água:cimento pode ser maior que 1 g/g.

Assim, pode-se simplificarmente dizer que possuem hidraulicidade potencial produtos que contenham Si, Ca e Al como elementos predominantes, encontrem-se ao menos parcialmente no estado anidro, possuam microestrutura preferencialmente vítrea e apresentem finura superior a 300 m²/Kg. (Freire, J.W., Beraldo, L.A, 2003).

2.8.3 TIPOS DE AGLOMERANTES

Uma classificação básica de aglomerantes é quanto a sua resistência a exposição prolongada a água, quando no estado endurecido, independente da reação que resultou no

endurecimento. Enquanto os materiais e componentes a base de gesso e cal deterioram sob exposição prolongada a água, os da família dos cimentos *Portland* resistem e endurecem mesmo sob a água.

Os aglomerantes resistentes a água e que endurecem mesmo sob a água são denominados aglomerantes hidráulicos. Os demais são denominados aglomerantes aéreos. Essa suscetibilidade é uma limitação importante para o emprego dos aglomerantes.

Os primeiros construtores a empregar um cimento hidráulico foram os romanos, chamando ao material aglomerante *calce strutto*, isto é, estrutura de cal. A cal era misturada com areia, cinzas vulcânicas da região de pozzuoli, próxima ao monte vesúvio, e resíduo cerâmico. O termo estendeu-se ao concreto, contendo agregado graúdo que, pela evolução da língua, passou a ser chamado de *calcestruzzo*.

Assim, em sua quase totalidade os aglomerantes hidráulicos são os que têm uma estrutura a base de óxido de cálcio. A formação da estrutura dos silicatos de cálcio hidratados, constituinte principal no desenvolvimento da resistência mecânica dos aglomerantes silicosos, é explicada por Taylor (1992) com base na estrutura de hidróxido de cálcio. Uma análise comparativa dos aglomerantes hidráulicos, ao longo da sua história, ressalta o enriquecimento da composição em cálcio. Atualmente, com o emprego de adições, como a escória e as pozolonas, o teor de cálcio médio está decrescendo novamente.

Compreende-se que os materiais vítreos hidráulicos ou potencialmente hidráulicos são capazes de reagir desde que exista no meio de reação cal suficiente, que complete a sua deficiência ou participe como reagente.

2.8.4 POZOLANAS

Uma categoria de aglomerantes potenciais são as pozolanas, definidas como produtos silicosos ou sílico-aluminosos, que, estando predominantemente na forma vítrea, se solubilizam em meio alcalino e reagem em solução com íons Ca^{2+} , levando a precipitação de silicatos de cálcio hidratados. Essa reação pode ser simplificada pela equação:



O resultado final da reação é o silicato de cálcio hidratado, principal produto de hidratação dos cimentos tipo *portland*. Sendo as pozolanas materiais sílico-aluminosos,

podem ser formados também aluminatos e sílico-aluminatos. O aumento do teor de CSH pode ser acompanhado de maneira aproximada pelo crescimento do pico correspondente na difração de raios-x, Malhotra (1992).

As pozolanas, isoladamente, não possuem capacidade aglomerante e necessitam de uma fonte de cálcio. No entanto, o cálcio pode estar presente nas pozolanas, existindo em alguns países pozolanas com mais de 25% de cálcio. Nesse sentido, a diferenciação entre pozolanas e escórias de alto-forno, do ponto de vista da sua composição química, é tênue, uma vez que existem escórias ditas ácidas, que contêm baixo teor de cálcio, embora apresentem morfologia muito diferente. (Freire, J.W., Beraldo, L.A, 2003)

2.8.5 AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE

A pozolanicidade de um material pode ser avaliada por diversos métodos químicos e físico- mecânicos e pela sua microestrutura.

2.8.5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Na avaliação de uma pozolana, é sempre fundamental realizar uma análise química completa. Uma pozolana deverá apresentar silício como elemento predominante. Essa análise pode ser realizada por diferentes métodos, como os espectroscópicos – fluorescência de raio-x, ou por métodos clássicos por via úmida. As espécies químicas determinadas são os óxidos de silício, de alumínio, de ferro e de cálcio e anidrido sulfúrico. Esse último provém da presença de substâncias sulfuradas na matéria prima calcinada ou no próprio combustível empregado no processo térmico que produziu o resíduo. Tem importância particular quando empregado com cimento, podendo causar expansão por formação de etringita já nas primeiras idades da hidratação. O teor de mínimo de SiO_2 nas pozolanas consideradas reativas, por Cincotto e Kaupatez (1988), foi de 44%.

A presença de Na e K em teor elevado é indesejável nas maiorias das aplicações, uma vez que, sendo solúveis, podem causar problemas de eflorescência ou reação álcali-agregado. Sendo parte da estrutura do vidro, os álcalis são liberados somente com a reação da pozolana.

Como a maioria das pozolanas é produzida em processos de combustão, o teor de carbono presente também deve ser controlado. Metha (1992) relata emprego de pozolanas com até 18% de carbono e Neville (1982) afirma que teores de até 12% não causam prejuízos.

O carbono não participa das reações de hidratação e sua presença significa, em princípio, menor teor real de pozolana disponível para reação.

Adicionalmente, a presença de carbono pode afetar o consumo de água de amassamento, além de afetar a coloração do produto final. Na caracterização do material pozolânico, o teor de carbono residual pode ser determinado pela calcinação até constância de massa a temperatura de 400°C; alternativamente, pode ser também determinado diretamente pela quantidade de CO₂ liberado pela calcinação a 1000°C. Na determinação da perda ao fogo, decomposições de fases hidratadas eventualmente presentes, liberando vapor de água, serão confundidas com carbono. Um ensaio mais completo é a termogravimetria (TG), que registra a perda de massa em diferentes temperaturas, permitindo identificar os eventos térmicos ocorridos.

2.9 CINZA DE CARVÃO MINERAL

O resíduo de combustão de carvão gerado por algumas indústrias de mineração que passaram a queimar carvão mineral para geração de energia traz problemas ambientais pela sua constituição granulométrica e pela quantidade com que é gerado. É um material interessante para a indústria cerâmica e a indústria de pavimentação e de revestimento, possuindo um potencial muito interessante para sua reciclagem nestas indústrias. Trata-se de resíduos silicoaluminosos com partículas finamente divididas, algumas vezes aglomeradas, produtos da combustão de carvão mineral pulverizado em leito de arraste em usinas termelétricas. Estima-se que a produção mundial de cinzas de carvão atinja, na atualidade, mais de 500 milhões de toneladas/ano, das quais apenas cerca de 20% são aproveitadas (MANZ, 1995).

De uma maneira geral, os grupos industriais que utilizam os subprodutos cinza e escórias de carvão podem ser divididos em três categorias principais (Silva et al. 1997; Zwonok et AL;1996; Jablonski & Tyson: 1988):

- construção (uso direto, como aterros, barragens, etc.);
- fabricação;
- estabilização de resíduos.

A parte destinada a construção é a que demanda maior quantidade de subprodutos do carvão.

A possibilidade de redução de custo na gestão de resíduos e até de aumentar o faturamento é sempre um argumento central em discussões com geradores de resíduos.

A Figura 2.8 apresenta a evolução de preço das cinzas volantes à medida que novas aplicações foram desenvolvidas: em um primeiro momento o gerador pagava para os consumidores retirarem o produto, enquanto, atualmente, o produto é vendido.

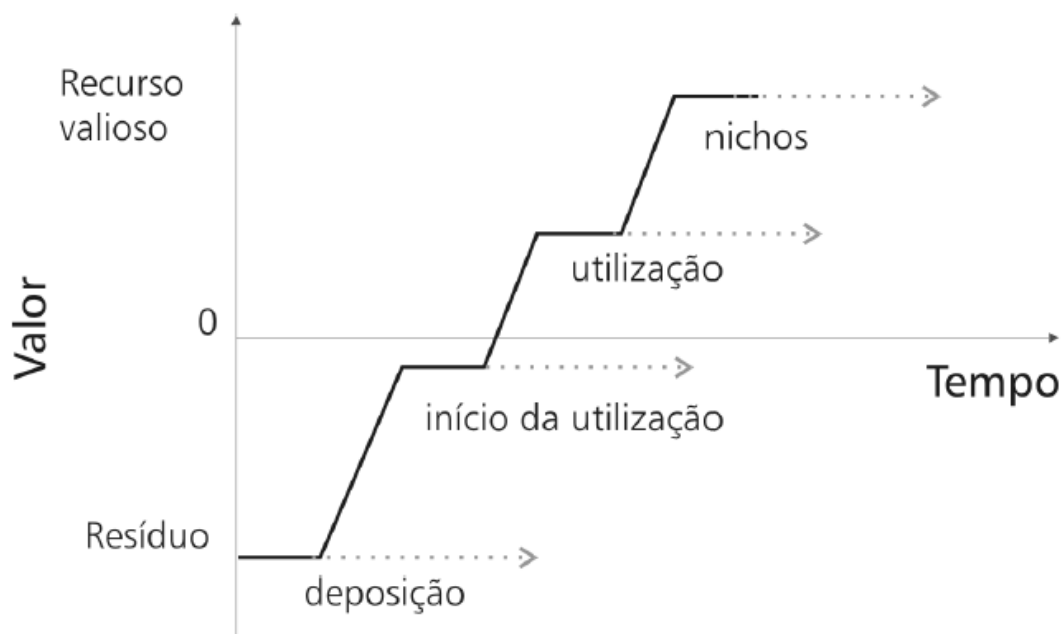


Figura 2.8 – Ganho de valor das cinzas volantes conforme a aplicação do produto foi se consolidando e descobrindo os seus nichos de aplicações onde ela melhora as propriedades do concreto.

Fonte: CORNELISSEN, 1997

2.9.1 CINZAS VOLANTES

Uma central termoeleétrica de dimensão média produz várias centenas de toneladas de cinzas por dia. As suas características físicas e químicas são extremamente diferenciadas em função, sobretudo, do tipo de carvão e fornos utilizados. A composição granulométrica das cinzas volantes se situam, geralmente, entre 5 e 200µm, com um tamanho médio de 30 a 50 µm. Assim, a utilização das cinzas volantes não necessitam, em geral, de ser submetida a trituração antes de ser utilizada. Além disso, as partículas tendem a apresentar uma forma esférica, o que confere uma boa plasticidade à massa. Trata-se de materiais, na sua grande parte, amorfos contendo percentagens muito baixas de componentes cristalinos, constituídos por agulhas finíssimas de mulita. A própria composição química parece ser muito variável:

sílica (30-55%), alumina (15-40%), ferro(5-14%), cálcio (1-15%), sódio (0,1-1,5%), potássio (0,2-3,6%), magnésio (1-5%). Encontram-se também vestígios de outros elementos.

A grande quantidade de pesquisas voltadas para a reciclagem de cinzas volantes está relacionada aos milhões de toneladas de cinzas produzidas pelos países que têm grande parte dos seus sistemas elétricos baseados em centrais termoeletricas.

Essas cinzas volantes são correntemente depositadas ou utilizadas como aterro, o que causa um impacto ambiental altamente negativo, em virtude: da potencialidade de lixiviação de substâncias tóxicas para o solo e o lençol freático, da mudança da composição elementar da vegetação que cresce nas circunvizinhanças dos depósitos e do aumento de elementos tóxicos através da cadeia alimentar (Erol et al.,2000).

2.9.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS CINZAS

De acordo com Lind (1999), os combustíveis sólidos contêm constituintes inorgânicos que formam as cinzas durante sua combustão. Estes componentes podem se encontrar no combustível como partículas minerais inclusas, partículas existentes nos interstícios moleculares do combustível, partículas minerais exclusas, partículas dispersas no combustível sem apresentar ligações com a matriz, sais, e ligações orgânicas com a matriz hidrocarbônica do combustível. A formação das cinzas está relacionada com uma sequência complexa de mecanismos desencadeados pela combustão do carvão. Gupta et al (1998) e Baxter (1993) indicam que o tipo de material inorgânico e as condições de combustão são os fatores que irão alterar a produção de cinzas, criando vapores, fumos e partículas maiores com diversas composições. Na Figura 2.8 está ilustrado o processo de formação das cinzas definida por Knudsen (2001), obtendo-se ao fim uma distribuição bimodal relacionada ao tamanho das cinzas.

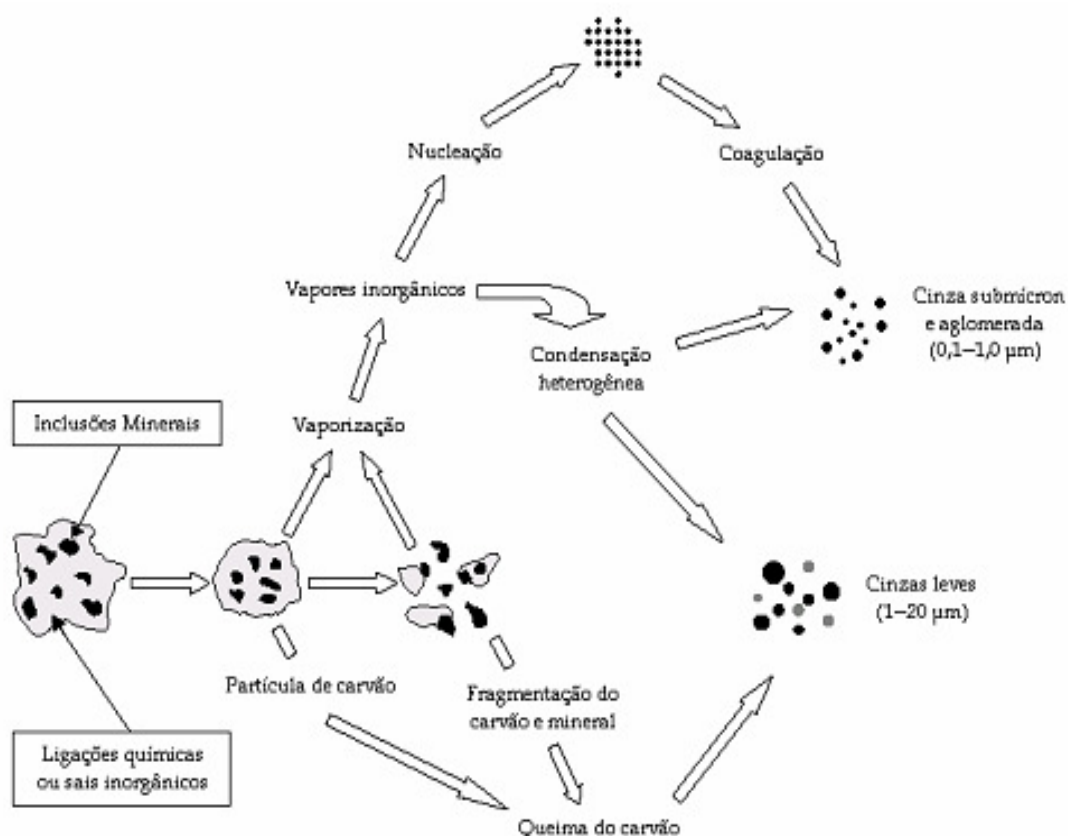


Figura 2.9- Ilustração esquemática das partes do mecanismo de formação das cinzas durante a combustão.

Fonte: KNUDSEN, 2001.

Esta distribuição bimodal é função de duas classes de mecanismos formadores das cinzas. A primeira engloba a formação de partículas com diâmetros maiores que $1\ \mu\text{m}$, geradas pela fragmentação do carvão e a subsequente coalescência destes fragmentos auxiliada pelos vapores. A segunda refere-se à nucleação, condensação e coagulação dos vapores dos sais alcalinos contidos no carvão, gerando partículas submicrométricas (Baxter, 1998). A segunda etapa é iniciada com as partículas de vapor agregando-se para formar uma nova partícula através de um processo de nucleação. Em sequência, estas partículas formadas agrupam-se, passando de um estado já líquido para sólido por um mecanismo semelhante à coagulação, e por isto assim definido. Parte deste vapor condensa-se e se junta às partículas coaguladas para formar as cinzas submicrométricas.

2.10 VANTAGENS DO USO DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL PARA CONFEÇÃO DE CONCRETO.

A seguir serão enumeradas algumas vantagens do uso de cinza de carvão mineral para produção de concreto, ratificando, portanto sua importância tanto no âmbito técnico, social e ambiental.

– Características Técnicas:

- Grande disponibilidade, estimado em mais de 1,4 Mt/ano;
- Uso no estado natural sem beneficiamento prévio;
- Reação pozolânica secundária;
- Incorporação como agregado em elementos pré-moldados;
- Redução do peso específico em elementos pré-moldados;
- Melhoria da qualidade do concreto produzido (textura e acabamento final);
- Equipamentos de vibroprensagem disponíveis no mercado interno;
- Aplicação após 48 h da moldagem e possibilidade de incorporação de pigmentos;

– Características Sociais:

- Possibilidade de estabelecimento de cooperativas para a produção de concreto a partir das cinzas;
- Meio efetivo para reduzir déficit habitacional através da redução nos custos das habitações sociais nas áreas de abrangência dos processos geradores de cinzas;
- Na produção de pré-moldados o trabalho é realizado protegido de intempéries climáticas;
- Redução de perdas na construção, uma vez que a diversidade de elementos permite paginação.

– Características Ambientais:

- Redução do passivo ambiental dos resíduos gerados da produção termoeletricas dispostos em bacia;
- Ferramenta para gestão ambiental da empresa envolvida;
- Aporte financeiro da empresa geradora nos estudos e aplicações dos blocos pré-moldados;
- Minimização dos custos da geração da energia térmica a carvão.

Inconveniente:

- O transporte das cinzas precisa de licença ambiental. (Coletânea Habitare, 1999)

2.11 CINZA DE CARVÃO MINERAL UTILIZADA COMO POZOLANA

A calcinação do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado é bastante comum, especialmente na geração de energia termoeleétrica. No Brasil, essa produção encontra-se concentrada basicamente nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, que detêm a quase totalidade do carvão mineral nacional.

A combustão do carvão nesses fornos gera duas cinzas: a cinza volante, assim chamada por ser recolhida nos gases de exaustão da caldeira, e as cinzas de grelha, ou cinzas pesadas, de granulometria mais grossa, que se depositam no piso da câmara de combustão. As cinzas volantes, além de representarem granulometria mais fina, são resfriadas mais rapidamente, apresentando composição mineralógica predominantemente vítrea. A Tabela 2.7 apresenta a faixa de variação da composição química das cinzas volantes nacionais. As cinzas de grelha apresentam-se na granulometria de uma areia grossa e, por serem resfriadas mais lentamente, possuem composição predominantemente cristalina, com potencial aglomerante baixo, especialmente nas composições predominantemente silicosas. Em países como a Inglaterra, são empregadas como agregados na produção de blocos de concreto.

Tabela 2.7 – Composição típica de cinzas volantes nacionais.

ELEMENTOS	TEOR (%)
SiO ₂	55,62 a 60,85
Al ₂ O ₃	28,85 a 29,25
Fe ₂ O ₃	7,15 a 3,15
CaO	1,36 a 2,32
MgO	0,94 a 0,48
SO ₃	0,35 a 0,20
Na ₂ O	0,26 a 0,36
K ₂ O	2,32 a 1,28

Fonte: Isaia, 1995

O Brasil produz aproximadamente 1,4 Mt de cinza volante ao ano (Marciano e Kihara, 1997) somente nas termoeletricas de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, mas esse valor deve crescer. Esse volume é em boa parte incorporado na fabricação de cimento e componentes de cimento-amianto. No entanto, as expansões previstas na rede de geração de

energia termoelétrica com base no carvão deverão ampliar significativamente o volume produzido, em médio prazo.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matérias primas

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram cinza de carvão mineral, cimento, areia e seixo. Foram adquiridos em lote único e armazenados em quantidade suficiente para todas as dosagens, evitando assim a possibilidade de alterações devido à diferença entre lotes de materiais. Estes materiais passaram por um pré-tratamento, descritos a seguir:

A cinza utilizada é proveniente da mineradora Alunorte, onde é gerada a partir da queima do carvão para geração de energia, trata-se de resíduos silicoaluminosos com partículas finamente divididas. Com esta cinza realizou-se uma análise granulométrica via úmida de acordo com a NBR 13237/ 2006 e constatou-se que mais de 80% do material passa na peneira de # 400. Portanto a cinza não necessita de tratamento prévio e pode ser utilizada diretamente como uma pozolana na mistura para confecção de concreto.

O cimento utilizado foi cimento *portland* CP II E 32, por ser um cimento livre de adição de pozolanas conforme NBR 11578 (ABNT, 1991), para que fosse possível a comparação com os traços adicionados de cinza de carvão mineral, que apresentam a reação pozolânica e o traço de referência por ser composto de 100% de cimento como aglomerante.

A areia utilizada é a mesma comercializada na região metropolitana de Belém. Esta areia após ser adquirida foi submetida à secagem e estufa durante 24 h. Logo depois desse período de secagem realizou-se uma análise granulométrica a seco por 30 minutos com finalidade de se determinar em qual peneira se encontra a maior parte da areia e se a mesma está adequada para a elaboração dos corpos de prova, sendo que a massa de areia a ser utilizada foi a que ficou abaixo de #100, já que esta possui maior área superficial e esfericidade, que são desejáveis para a realização dos ensaios.

O seixo a ser utilizado, é proveniente da região metropolitana de Belém e foi utilizado na confecção do concreto, não foi necessário nenhum tratamento prévio, além da secagem em estufa, e este material foi utilizado diretamente na betoneira.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2 EQUIPAMENTOS

Os Equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho estão especificados a seguir:

- Estufa: Marca FABBE Ltda - USIMAT (Usina de Materiais), Laboratório de Engenharia Química-UFPA.
- Moinho de bolas: Marca CIMAQ s.a, MODELO Work Index, serie 005 - USIMAT (Usina de materiais), Laboratório de Engenharia Química-UFPA.
- Forno tipo Mufla: Marca QUIMIS - USIMAT (Usina de Materiais), Laboratório de Engenharia Química-UFPA.
- Balanças Analíticas
- Marca: GEHAKA, modelo BG2000 - USIMAT (Usina de Materiais), LEQ - Laboratório de Engenharia Química-UFPA.
- Marca: GEHAKA, modelo BG4000 - USIMAT (Usina de Materiais), LEQ - Laboratório de Engenharia Química-UFPA.
- Marca: GEHACA, modelo BK 1000 [Gehaka].
- Misturador tipo betoneira, marca Fisher 130 litros (Figura 3.1).
- Prensa vibratória, marca Atlântica, modelo STD 2000.
- Britador de mandíbulas.
- Rot-up, modelo telasten, peneiras para análises Ltda.

O misturador tipo betoneira (ver Figura 3.1) foi utilizado para preparar a massa, composta por cinza, cimento, seixo e areia, que posteriormente seria prensada dando origem ao concreto.



Figura 3.1 – Misturador tipo Betoneira

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A base deste estudo é a comparação, de concretos adicionados de cinza de carvão mineral com o concreto de referência (sem adição de cinza).

O concreto de referência foi indispensável já que o uso de cinza de carvão mineral neste trabalho implica na substituição parcial de cimento, o que provoca mudanças na resistência do concreto em consequência das alterações microestruturais. A metodologia experimental empregada para a obtenção do concreto está descrita abaixo:

Após o tratamento sofrido pelas matérias primas descritos no item 3.1.1 foi fixada a composição percentual das matérias primas a serem utilizadas para a produção do concreto. Estes percentuais foram definidos a partir de estudos anteriores realizados no Laboratório de Engenharia Química da UFPA. Estas proporções estão descritas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Proporções das matérias primas utilizadas.

AMOSTRA	AREIA(Kg)	SEIXO(Kg)	CIMENTO(Kg)	CINZA(Kg)	TOTAL(Kg)
0%	15	20	10	0	45
10%	15	20	9	1	45
20%	15	20	8	2	45
30%	15	20	7	3	45

Utilizando o misturador tipo betoneira foram realizadas quatro misturas diferentes sendo que a cada uma aumentava-se o teor de cinza, o tempo de mistura foi de 10 minutos para todos os traços. As misturas realizadas foram as seguintes: Com 0%, 10%, 20% e 30%, de cinza em substituição em massa na quantidade total de cimento. Foram utilizadas duas relações de água/ aglomerante (a/ag) para a produção do concreto que foi de 0,28 e 0,40. Estas relações água/aglomerante foram definidas a partir de estudos na literatura e adequados de modo experimental. Portanto 8 traços foram confeccionados. O concreto, (Figura 3.2) foi prensado em uma prensa vibratória marca Atlântica, Figura 3.3.



Figura 3.2 – Retirada dos blocos da prensa



Figura 3.3 – Prensa vibratória Atlântica

Os blocos de concreto tiveram um tempo de cura de 28 dias e posteriormente foram levados ao laboratório de Engenharia Civil onde foram feitos ensaios de massa específica, resistência à compressão e absorção de água. Os ensaios de difração de raios-x, e análise de imagens no microscópio eletrônico de varredura realizaram-se no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Foi feito também o teste de compressão com o concreto que possuía 7 dias, para verificar o ganho de resistência. Na Usina de Materiais (USIMAT) do laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará realizaram-se ensaios de água quimicamente combinada e porosidade aparente.

Os blocos foram confeccionados na usina de materiais da universidade federal do Pará e lá permaneceram durante todo o tempo de cura.

O fluxograma da Figura 3.4, mostra a rota da metodologia experimental utilizada no processo de fabricação dos blocos de concreto.

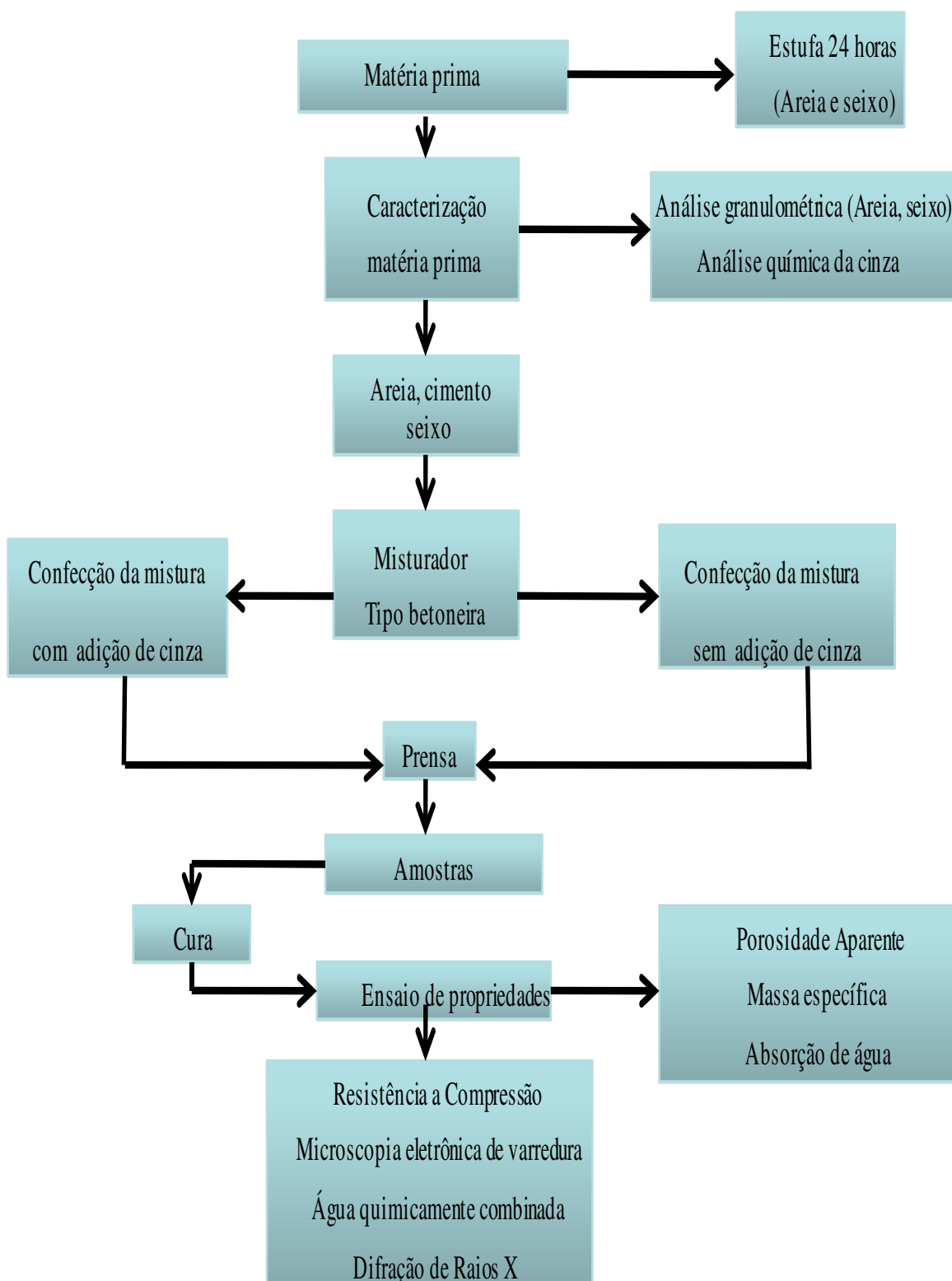


Figura 3.4 - Fluxograma da metodologia experimental para obtenção do concreto utilizado para testes.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.4 AS VARIÁVEIS UTILIZADAS NO PROCESSO DE ENSAIO DOS BLOCOS DE CONCRETO.

3.4.1 Variáveis independentes

- Relação água/aglomerante: valores em massa 0,28 e 0,40.
Aglomerantes: Cinza de carvão mineral e cimento.
- Tempo de cura: idade na qual as amostras foram ensaiadas.
7 e 28 dias para resistência a compressão.
7 e 28 dias para ensaio de água quimicamente combinada.
28 dias para ensaio de porosidade.
28 dias para ensaio de absorção de água.
28 dias para ensaio de difração de raios-x – DRX.
- Tipos de adições minerais: Cinza de carvão mineral
- Teor de substituição de cimento por cinza de carvão mineral: 0%, 10%, 20% e 30%.

3.4.2 Variáveis dependentes

- Resistência a compressão.
- Porosidade.
- Teor de água quimicamente combinada.
- Quantidade de CH e CSH, no ensaio de difração de raios-x.
- Formação microestrutural, presença de cristais, formatos e tamanhos destes, poros e microfraturas, observados no MEV.

3. 5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

3.5.1 Cinza de Carvão Mineral

A utilização da cinza de carvão mineral depende da sua composição química, a qual é função das variáveis operacionais do processo em que é gerada. Geralmente a cinza, (Figura 3.5) contém vários óxidos, sendo que os principais são os óxidos de alumínio, sílica e cálcio, além de outros óxidos em menor proporção que são os de titânio, manganês e zinco. Na

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Tabela 3.2 estão contidas as análises químicas da cinza de carvão mineral oriundo da mineradora ALUNORTE (Alumina do Norte do Brasil S/A), localizada em Barcarena-Pa.



Figura 3.5 – Cinza de carvão mineral.

Tabela 3.2- Composição Química da Cinza de Carvão Mineral

ELEMENTOS	TEOR*(%)	TEOR**(%)
Na ₂ O	0,09	0,941
MgO	0,46	1,836
Al ₂ O ₃	22,71	16,399
SiO ₂	51,71	42,53
P ₂ O ₅	0,08	0,194
S	0,65	-
K ₂ O	0,94	1,61
CaO	2,75	19,005
TiO ₂	0,86	0,897
MnO	0,04	0,073
Fe ₂ O ₃	5,93	7,081
PF	14,35	-
C.Orgânico	10,74	-
CO ₂ total	40,09	-
Cl (ppm)	1030(ppm)	0,056
SO ₃	-	9,208
ZnO	-	0,014
Rb ₂ O	-	0,011
SrO	-	0,046
BaO	-	0,095
Rb ₂ O	-	0,011

*Fonte: Coletânea Habitare (1999).

**Análises da cinza (utilizada no trabalho) realizadas no Centro de Geociências da UFPA.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As análises químicas da Tabela 3.2 foram realizadas no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Faz-se um comparativo com as análises realizadas com a encontrada na literatura. Analisando a Tabela 3.2 percebe-se que a cinza é predominantemente composta de sílica e alumina, sendo, portanto caracterizada como uma pozolana que possui estes elementos em grande quantidade em sua composição. A cinza em questão apresenta também elevado teor de cálcio, o que é muito desejável para uso na confecção de concreto, e isto se deve ao uso de calcário como lavador de gases nos leitos fluidizados da ALUNORTE.

A Tabela 3.3 apresenta a análise granulométrica realizada com a cinza de carvão mineral utilizada neste trabalho. Este experimento foi realizado na Usina de Materiais da Universidade Federal do Pará. A Figura 3.6, apresenta o histograma da análise granulométrica.

Tabela 3.3 - Análise granulométrica via úmida da cinza (NBR 13237/ 2006).

MALHA	ABERTURA	M.RETIDA	M.RETIDA	M.ACUMULADA	M.PASSANTE.AC
#(Tyler)	(μm)	(g)	(%)	(%)	(%)
100	149	0,01	0,01	0,01	99,99
200	74	2,13	2,13	2,14	97,86
250	63	0,7	0,7	2,84	97,16
325	43	9,25	9,25	12,09	87,91
400	38	7,55	7,55	19,64	80,36
-400	-38	80,36	80,36	100	0

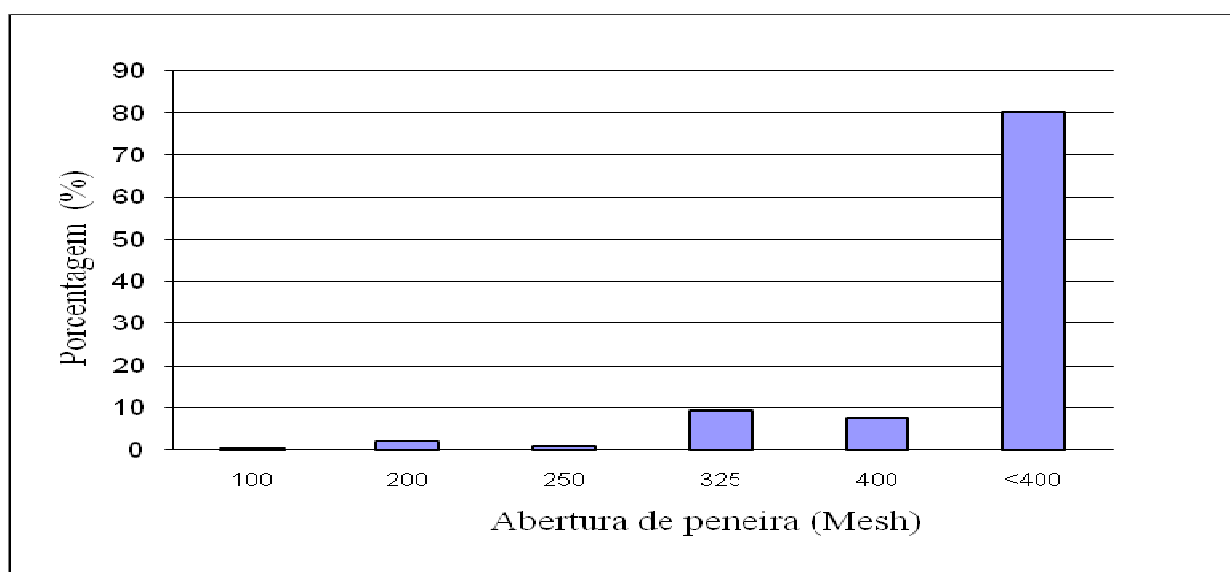


Figura 3.6 – Histograma da análise granulométrica da cinza de carvão mineral.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.5.2 Seixo

O seixo (Figura 3.7) utilizado como agregado para o concreto caracteriza-se como agregado miúdo, ver item 2.6.3(MEHTA e MONTEIRO,1994), como se pode observar na Tabela 3.4, a análise granulométrica foi realizada na Usina de Matérias da Universidade Federal do Pará (USIMAT). O material utilizado foi o que ficou abaixo da peneira de #10(Tyler).



Figura 3.7 – Seixo utilizado na produção do concreto.

Tabela 3.4 - Dados da análise granulométrica do seixo.

MALHA #(Tyler)	ABERTURA (μm)	M.RETIDA (g)	M.RETIDA (%)	M.ACUMULADA (%)	M.PASSANTE (%)
>5	6300	0	0	0	100
>5	5000	3,59	0,718	0,718	99,282
5	4000	15,12	3,024	3,742	96,258
8	2380	137,83	27,56	31,302	68,698
10	2000	47,71	9,542	40,844	59,156
80	177	285,13	57,02	97,864	2,136
270	53	7,55	1,51	99,374	0,626
-270	-53	3,07	0,614	100	0

3.5.3 Areia

A Tabela 3.5 mostra os dados da análise granulométrica. Onde se pode constatar que a maior parte da areia utilizada neste trabalho foi a que ficou abaixo da malha #100(Tyler),

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

visto que, abaixo desta malha o material possui morfologia esférica e alta área superficial, estando assim adequada para a confecção do concreto.

Tabela 3.5 - Dados da análise granulométrica da areia

MALHA #(Tyler)	ABERTURA (μm)	M.RETIDA (g)	M.RETIDA (%)	M.ACUMULADA (%)	M.PASSANTE (%)
14	1168	20,11	3,35	3,35	96,65
28	589	49,62	8,27	11,62	88,38
35	420	126,10	21,02	32,64	67,36
42	351	55,98	9,33	41,97	58,03
65	208	187,38	31,23	73,2	26,8
100	147	62,71	10,45	83,65	16,35
-100	-147	98,1	16,35	100	0

3.5.4 Cimento Portland

As principais fases do cimento *Portland* são o silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), o silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), o aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e a fase ferrita ou ferroaluminato tetracálcico, de composição média $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Na química do cimento é usual expressar os compostos individuais dos óxidos do clínquer utilizando as abreviações mostradas na Tabela 3.6. A partir da apresentação da Tabela 3.6, todas as menções aos compostos referentes ao cimento *Portland* serão na forma abreviada.

Tabela 3.6 - Abreviaturas utilizadas na química do cimento Portland.

ÓXIDOS	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_3\text{A}_4\text{S}_4$
SO_3	S	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2

Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No clínquer comercial essas fases puras não existem, o C_3S , por exemplo, é uma solução sólida contendo Mg, Al, álcalis, Zn, Ga, Fe, denominada de alita, com simetria monoclinica ou trigonal, podendo ser sintetizada na forma triclinica. O C_3S representa cerca de 50 a 90% do clínquer, forma-se a temperaturas acima de $1.250^{\circ}C$ pela reação do C_2S com o CaO e pode ser metaestabilizado através do rápido resfriamento da mistura calcinada. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de SiO_4 associados aos íons Ca, que são coordenados com oito oxigênios (Figura 3.8). O C_3S é responsável pelo rápido desenvolvimento de resistência, possuindo uma rápida taxa de reação com a água, com a liberação de 120cal/g.

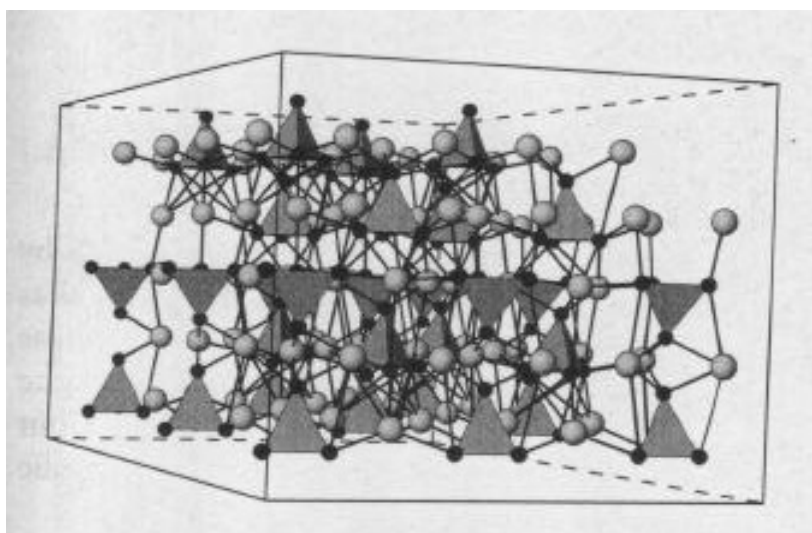


Figura 3.8- Estrutura cristalina do C_3S .

Fonte: Pöllmann (2002)

O silicato dicálcico, C_2S ocorre sob a forma β , sendo denominado de belita, contendo Al, Mg e K₂O, com simetria monoclinica, muito embora existam quatro formas conhecidas de C_2S : α , α' , β e γ . O C_2S constitui entre 10 a 40% do clínquer e possui maior capacidade de incorporar outros íons do que o C_3S . Possui uma taxa de reação com a água lenta, muito menor que o C_3S , acarretando em uma liberação de calor de hidratação de 60 cal/g (ZAMPIERI, 1993). O seu modelo estrutural é apresentado na Figura 3.9, sendo constituído por ligações poliédricas de tetraedros de SiO_4 associados a íons Ca.

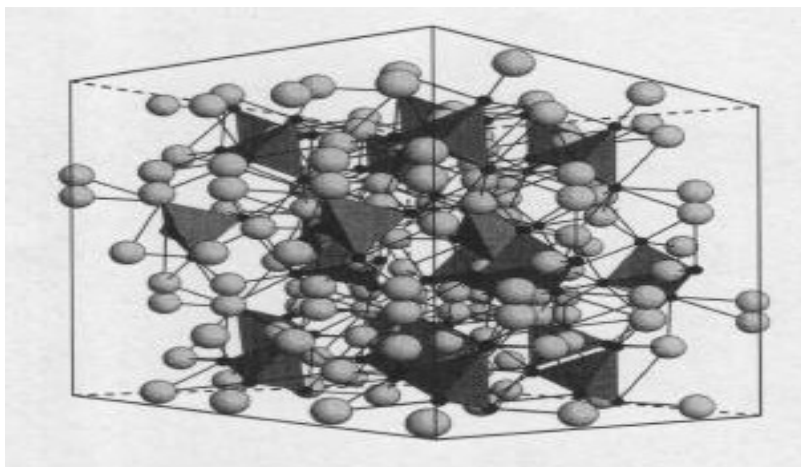


Figura 3.9 - Estrutura cristalina do C_2S .

Fonte: Pöllmann (2002)

3.5.4.1 TIPOS DE CIMENTOS NO BRASIL

A Tabela 3.7 mostra o tipo e a constituição dos cimentos *Portland* normatizados no Brasil. Pode-se afirmar que hoje em dia a grande maioria dos cimentos produzidos são com a incorporação de algum tipo de adição mineral, preferencialmente aqueles com percentuais elevados de incorporação como o CP III (com até 70% de escória de alto-forno) e o CP IV (com até 50% de algum tipo de pozolana). O objetivo disto é reduzir os custos energéticos gastos com a produção do clínquer. Para ilustrar o quadro, recentemente na região metropolitana de Belém, a única empresa que fornece cimento a granel, a Cimentos do Brasil SA (CIBRASA), deixou de fabricar o cimento CP II Z, com incorporação de até 14% de pozolana (argila calcinada), em prol do CP IV, com percentuais de 32% da mesma pozolana.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Tabela 3.7 - Tipos e constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.

Tipo de		Constituição				Norma ABNT/ NBR
Cimento Portland	Sigla	Clíquer +Gesso	Escória	Pozolana	Mat. Carbonático	
Comum	CPI	100%		0%		5732
	CPI-S	95-99%		1-5%		
Composto	CPII-E	56-94%	6-34%	0%	0-10%	11578
	CPII-Z	76-94%	0%	6-14%	0-10%	
	CPII-F	90-94%	0%	0%	6-10%	
Alto Forno	CPIII	25-65%	35-70%	0%	0-5%	5735
Pozolânico	CPIV	45-85%	0%	15-50%	0-5%	5736
Alta resistência inicial (ARI)	CPV	95				5733
		- 100%	0%	0%	0-5%	
Resistente aos sulfatos	RS	Idêntico a um dos cinco anteriores do qual é derivado				5737
Destinado à cimentação de poços petrolíferos	CPP Classe G	100%		0%		9831

Fonte: ABNT (1991 a b c d e; 1992a; 2006a)

Como citado anteriormente o cimento utilizado neste trabalho foi o CP II-E, que é livre de adição de pozolanas.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DA CINZA

Para determinar o teor de umidade, foi medida uma pequena quantidade de cinza e colocou-se em uma estufa, de acordo com a NBR 9656/1986.

Para calcular o valor do teor de umidade em base seca foi utilizada a Equação 3.1:

$$X_{(\%bs)} = \left(\frac{M_C - M_{ss}}{M_{ss}} \right) 100 \quad (3.1)$$

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Onde $X_{(\%bs)}$ é a quantidade percentual de umidade em base seca, M_c é a massa da quantidade de cinza, M_{ss} é a massa do corpo seco que não varia com o tempo no processo de secagem.

3.7 DETERMINAÇÃO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE APARENTE DO CONCRETO.

Após o tempo de cura dos concretos, foi necessário avaliar suas propriedades cerâmicas e verificar como se comportavam os blocos de concreto com seus respectivos teores de cinza. Nesta etapa, faz-se necessário determinar as propriedades cerâmicas do produto acabado tais como: porosidade aparente PA (%), massa específica ME (kg/m^3) e absorção de água. Estes ensaios estão de acordo com a NBR 9778/2005.

- Porosidade Aparente - PA (%)

É representada pelo quociente do volume de poros abertos, de cada corpo de prova, pelo volume aparente do mesmo.

A medida da porosidade foi definida através da Equação (3.2):

$$PA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde: M_u é a massa úmida (g), M_s é a massa seca (g) e M_i é a massa imersa (g).

- Massa Específica - ME (Kg/m^3)

A massa específica da amostra foi calculada através da Equação (3.3):

$$ME (\text{Kg/m}^3) = M_s / M_u - M_i \quad (3.3)$$

- Absorção de água (%)

É representada pelo quociente da massa absorvida de água pelo corpo de prova saturado de água pela massa seca do corpo de prova. Calcula-se em (%), de acordo com a Equação 3.4.

$$Aa (\%) = (M_u - M_s) / M_s \times 100 \quad (3.4)$$

3.8 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

Os ensaios de resistência a compressão foram realizados em uma máquina Universal AMSLER de 200 toneladas de capacidade em acordo com a NBR 5739/1994, no laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Os corpos de prova moldados foram ensaiados com idade de 7 e 28 dias. A Figura 3.10 demonstra o equipamento utilizado para a realização dos ensaios.



Figura 3.10 – Equipamento utilizado para ensaios de resistência a compressão, Laboratório de Engenharia Civil, (UFPA).

3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras consistiram de pó passante na peneira de # 0,075 μm , retirado através de britagem e moagem, dos corpos-de-prova de concreto e posteriormente foram tratadas com álcool etílico absoluto através de um processo onde a amostra era colocada em filtro de papel pelo qual praticamente só passava o álcool.

Tal processo foi repetido por 3 vezes com a finalidade de induzir a paralisação das reações de hidratação e pozolânica e posteriormente foram secas em estufa por 12 horas à

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

temperatura de 60°C e em seguida foram acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados.

As amostras dos blocos de concreto descritos neste trabalho foram submetidos a análise de difração de raios – x no centro de geociências da Universidade Federal do Pará.

3.10 MICROESTRUTURA DO CONCRETO

A observação microscópica do concreto possibilita a identificação de três componentes do concreto: a pasta de cimento, os vazios e as partículas do agregado, Figura 3.11.

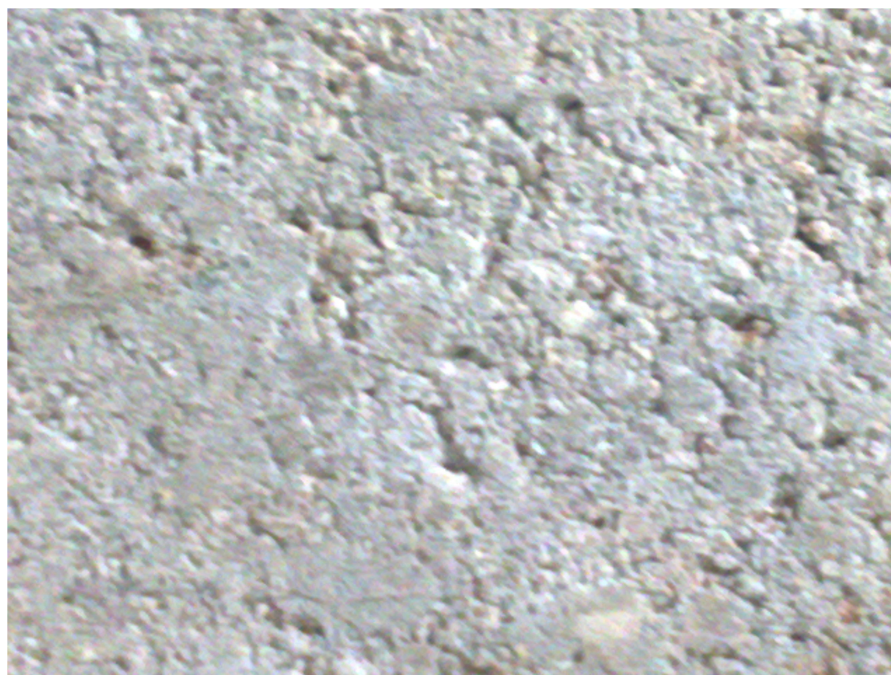


Figura 3.11- Aparência do concreto, imagem sem ampliação.

No estudo da microestrutura do concreto, três fases são de grande importância: agregado, matriz da pasta de cimento e uma interface bem definida entre estas, denominada interface pasta agregado ou Zona de Transição (ZT), Figura 3.12.

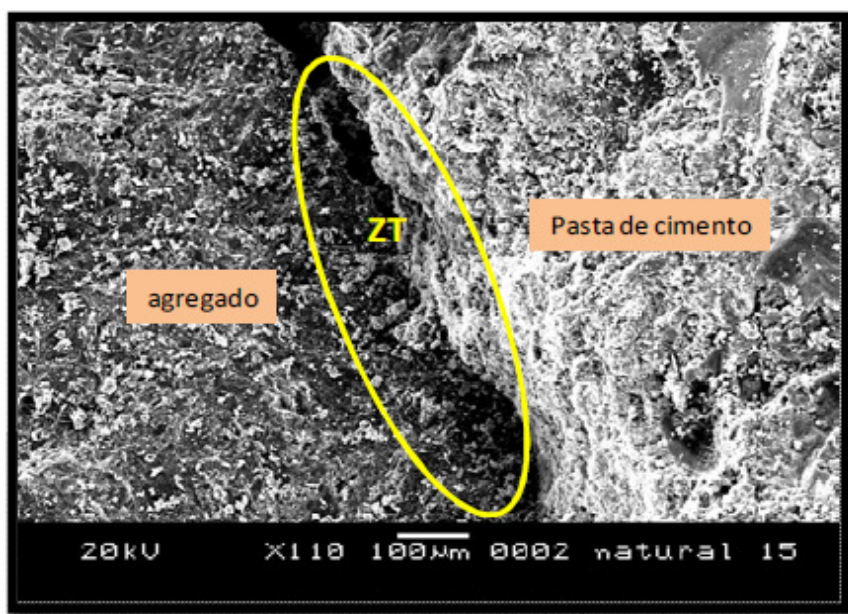


Figura 3.12 – Imagem de concreto, interface pasta agregado – MEV, ampliação 110 X.

Fonte: Duarte, M.A (2008)

A interface pasta agregado é um ponto importante no estudo da microestrutura do concreto, pois esta fase é o ponto fraco do concreto em relação à resistência mecânica do concreto, e suas características e componentes são determinantes das características do concreto endurecido, em relação a resistência mecânica e a durabilidade.

De acordo com Metha (1994) a zona de transição é o elo fraco da corrente e como a fase de limite de resistência do concreto.

Para Roy e Idorn (1993), as propriedades físicas e mecânicas da pasta de cimento *Portland*, das argamassas e dos concretos resultam de uma série de processos complexos que acontecem durante a mistura e lançamento, incluindo as reações de hidratação.

Quando o cimento entra em contato com a água, os componentes se hidratam e preenchem os espaços originalmente ocupados pela água e este preenchimento é tanto maior quanto menor a relação água/aglomerante (a/ag).

O concreto endurecido é composto por hidratos pouco cristalinos como: Silicato de cálcio hidratado (CSH); o aluminato de cálcio e os sulfoaluminatos mais cúbicos e cristalinos e também o hidróxido de cálcio (CH) que é mais hexagonal e cristalino.

A hidratação do cimento resulta numa estrutura complexa composta de grãos de cimentos anidros, produtos de hidratação e poros.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O estudo microestrutural é importante devido à variedade de componentes que determinam as características dos concretos, porém eles só podem ser estudados mediante técnicas apropriadas, pois são dimensões microscópicas e variam de uma gama de tamanhos conforme Figura 3.13.

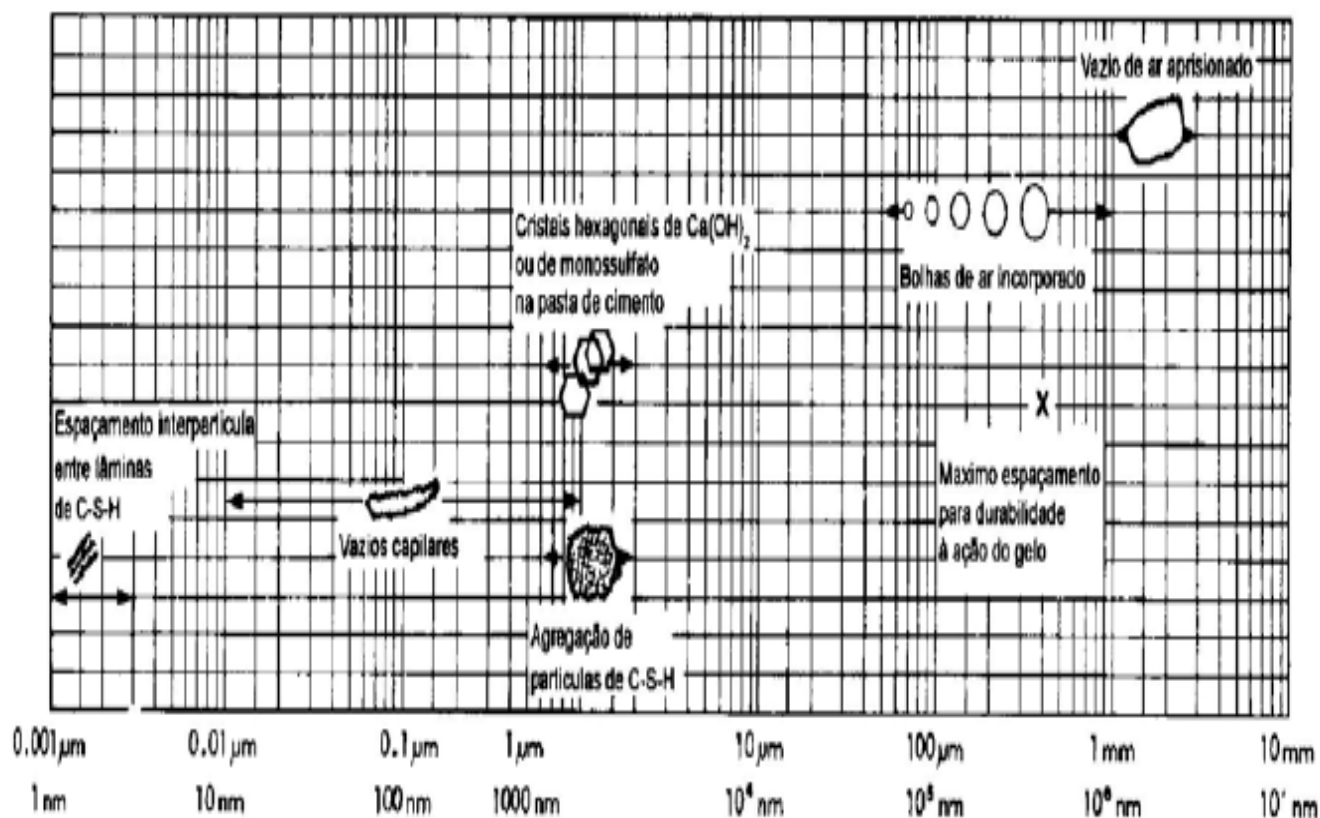


Figura 3.13 – Dimensões gerais dos componentes microestruturais do concreto.

Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

No concreto endurecido a fase sólida é composta por agregados, hidratos e grãos de clínquer anidros, no entanto, a fase porosa contém vazios preenchidos de água ou ar, que apresentam uma forma muito mais complexa e as pastas ou argamassas tem sua microestrutura modificada durante o processo de hidratação ao longo do tempo afetando assim as propriedades físicas e químicas.

Para Aitcin (2000), a microestrutura da zona de transição dos concretos convencionais é inerentemente fraca e impede o concreto a funcionar como um verdadeiro material composto.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A presença de grandes poros e microfissuras diminuem a resistência do concreto e a resistência das partículas do agregado não chega a desempenhar papel algum na resistência mecânica, já que não há transferência de tensões entre a massa da pasta e o agregado.

O emprego do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite evidenciar a morfologia dos compostos hidratados em função das condições de hidratação. As análises realizadas neste trabalho foram feitas no aparelho do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, Figura 3.14.



Figura 3.14 – Microscópio Eletrônico de Varredura (CG-UFPA)

3.11 - ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA

Os ensaios de água quimicamente combinada foram realizadas na usina de materiais (USIMAT) da Universidade Federal do Pará.

As amostras consistiram de pó retirado dos corpos de prova de concreto e foram submetidos ao mesmo processo de paralisação de reação, secagem e acondicionamento que o pó utilizado para os ensaios de DRX, já descritos no item 3.9.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O teor de água combinada foi determinado pela diferença de massa da amostra aos 105°C (P105) e 550°C(P550), sendo assim a quantidade de água não evaporável.

Segundo MARSH & DAY (1988) e SELLEVOLD & JUSTNES (1993), apud ISAIA (1995), o teor de água quimicamente combinada é dado por $AC = [(P105 - P550)]/P105$ onde:

- O valor P105 foi determinado pesando 20 g de amostra a qual foi levada à estufa a 105°C, até que atingissem a constância de massa com tolerância de 0,01 g.
- O valor de P550 foi determinado levando em seguida as amostras para uma mufla com temperatura de 550°C, mantendo durante uma hora e depois colocadas num dessecador até atingir a temperatura ambiente, então foram pesados com precisão de 0,01 g. A Figura 3.15 demonstra o forno tipo mufla e o dessecador utilizados.



Figura 3.15 – Forno tipo mufla e dessecador utilizados para determinação de água quimicamente combinada.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DO TEOR DE UMIDADE DA CINZA E DOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE APARENTE DO CONCRETO.

Os ensaios do teor de umidade da cinza, absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente do concreto estão descritos no item 3.6 e 3.7 respectivamente e foram gerados os seguintes resultados.

4.1.1 Umidade da cinza.

O teor de umidade da cinza utilizada para confecção do concreto foi de 2,58%, valor este que demonstra a baixa quantidade de água presente no material que ocorre pelo fato do resíduo ser gerado em processos de combustão.

4.1.2 Absorção de água.

Na Figura 4.1 temos os resultados de absorção de água para a relação a/ag 0,28 e 0,40, ambos aos 28 dias.

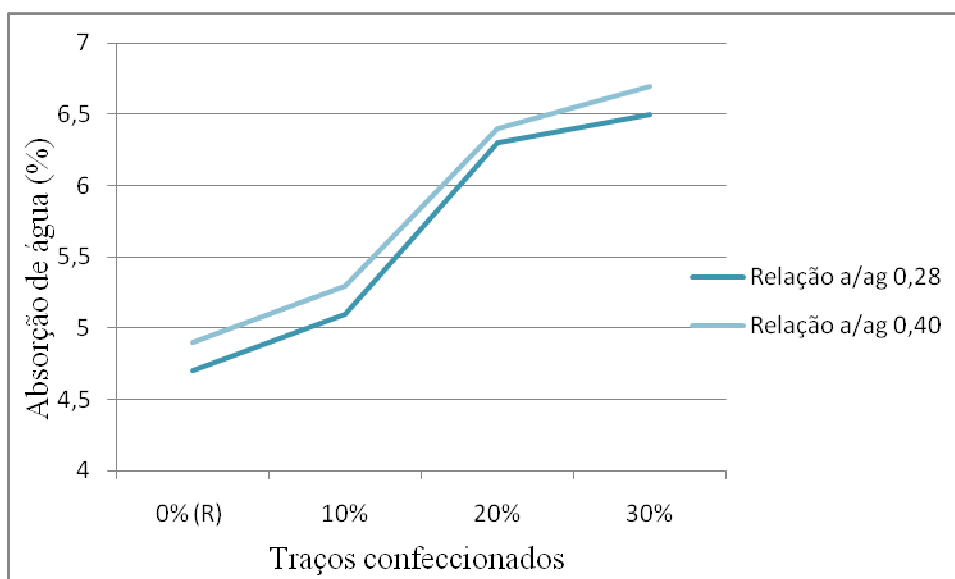


Figura 4.1 – Absorção de água aos 28 dias.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da Figura 4.1 verifica-se um aumento da absorção de água à medida que se aumenta a relação a/ag, isso acontece para todos os traços, entretanto com o traço R, isto ocorre com menor intensidade, observa-se também que a medida que se aumenta a adição de cinza de carvão mineral a absorção de água se eleva. Ambos os casos acarretam um aumento do volume de vazios no material, justificando, portanto o aumento de absorção de água.

4.1.3 Massa Específica.

Na Figura 4.2 estão os resultados obtidos para a massa específica para a relação a/ag 0,28 e 0,40 aos 28 dias.

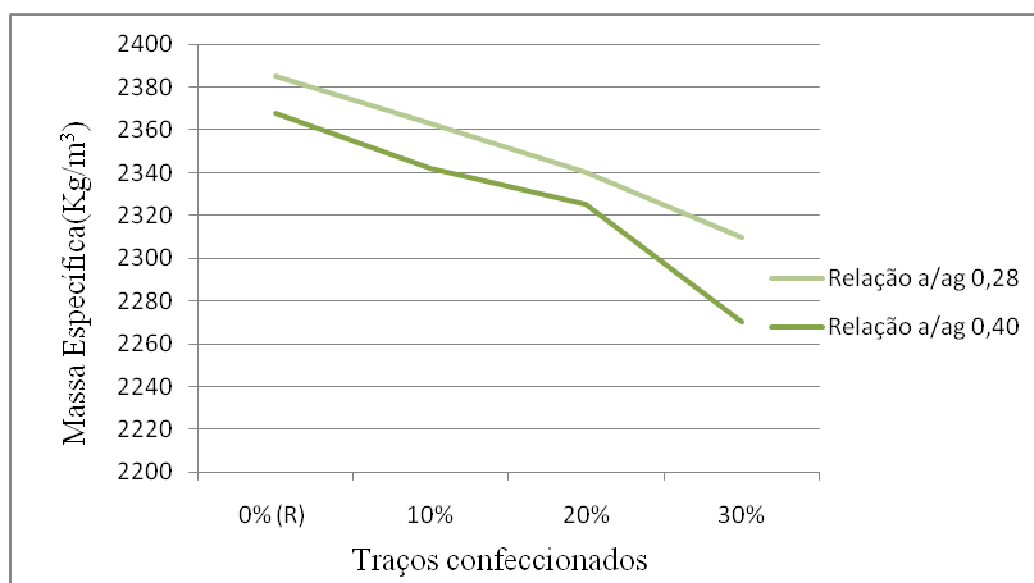


Figura 4.2- Massa Específica aos 28 dias.

A Figura 4.2 demonstra uma diminuição da massa específica com o aumento da adição de cinza de carvão mineral e com o aumento da relação a/ag. Isso demonstra o aumento do volume de vazios nos traços com adição, resultados estes que confirmam os resultados de porosidade (Figura 4.3), e os resultados de resistência a compressão, no qual as resistências diminuem com o aumento da adição de cinza. Os concretos estudados neste trabalho caracterizam-se como de massa específica normal que possuem valores que variam de 2000 Kg/m³ a 2800 kg/m³, ver item 2.6.1.

4.1.4 Porosidade Aparente

Na Figura 4.3, estão os resultados obtidos para a porosidade aparente para a relação a/ag 0,28 e 0,40 aos 28 dias.

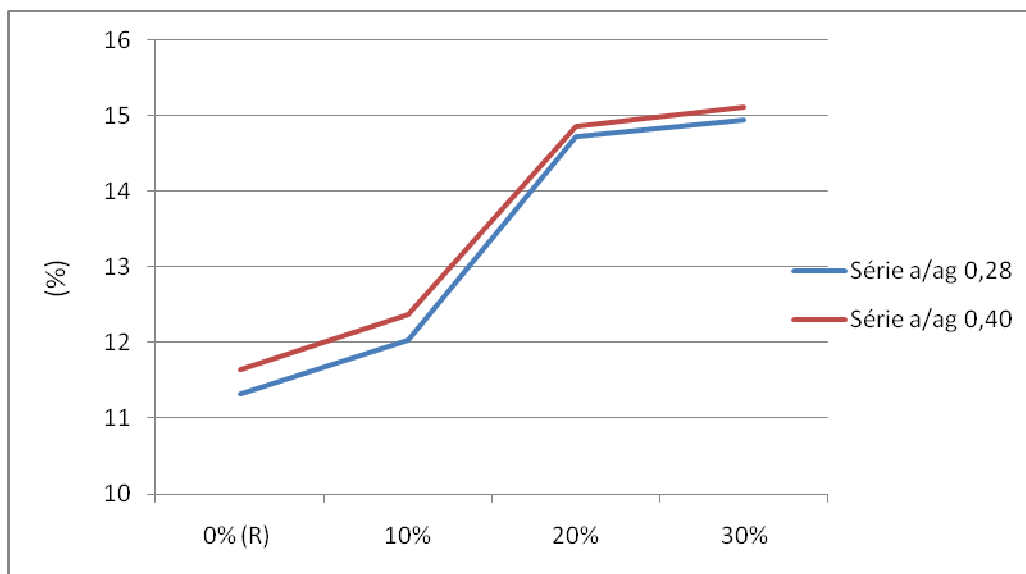


Figura 4.3 – Porosidade aparente aos 28 dias.

A Figura 4.3 demonstra um aumento da porosidade aparente de acordo com o aumento da adição de cinza de carvão mineral e com o aumento da relação a/ag nos traços de concreto. Resultados estes que confirmam mais uma vez os resultados de resistência a compressão, descritos no item 4.2. Comprova-se também que para relações a/ag maiores existe maior espaço livre entre as partículas, já que para a mesma quantidade água existe menos aglomerante, o que resulta maior porosidade.

4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.

4.2.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 7 DIAS

Para relação a/ag 0,28 tem-se que todos os traços com adição de cinza de carvão mineral apresentam resistência à compressão inferior ao traço de referência (R), Figura 4.4, o traço com adição de 10% de cinza teve uma resistência menor, entretanto próxima ao traço R. O traço com 30% de adição apresentou o pior resultado entre todos os traços.

Quando a relação a/ag é 0,40, o traço de referência continua com resistência superior aos outros. Constata-se que com o aumento de cinza de carvão mineral as resistências vão diminuindo.

Os traços com adição de 10% de cinza de carvão mineral apresentaram resistências próximas ao traço de referência para todas as relações a/ag.

Com a relação a/ag 0,28, Figura 4.4, as resistências são maiores e superam os traços com relação a/ag 0,40.

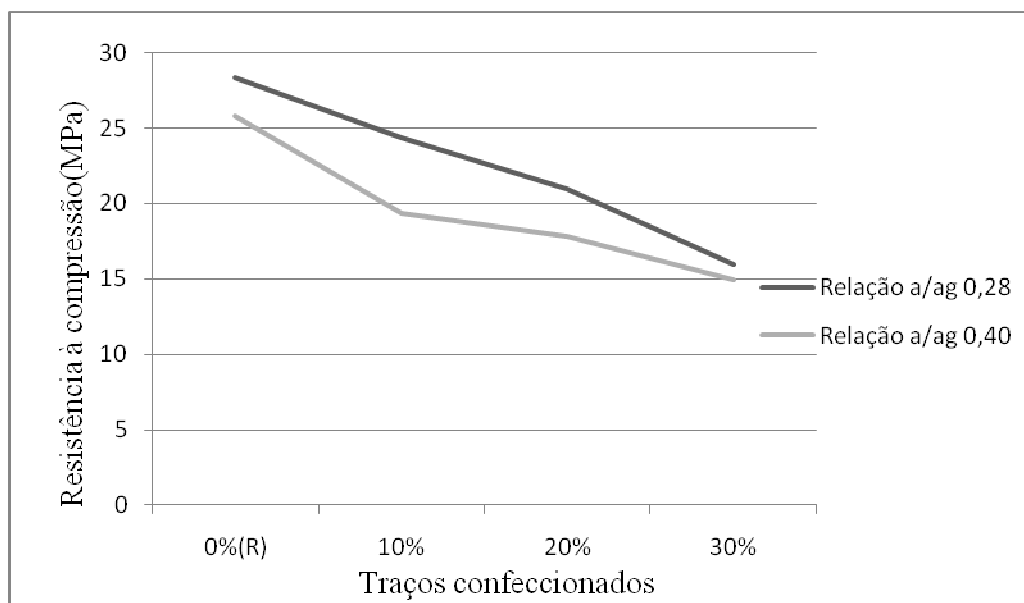


Figura 4.4 – Resistência a compressão dos concretos aos 7 dias.

4.2.2 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AOS 28 DIAS

Com um tempo de cura maior, destacou-se o avanço das reações de hidratação dos componentes do cimento e também do progresso das reações pozolânicas dos traços com cinza de carvão mineral, resultando valores de resistência à compressão maiores que os valores apresentados aos 7 dias.

Assim como o comportamento aos 7 dias, para os 28 dias a relação a/ag 0,40 Figura 4.5, todos os traços de carvão mineral apresentaram valores inferiores ao traço de referência. Quando a relação a/ag foi 0,28 obteve-se valores de resistência a compressão superiores para todos os traços em comparação a relação a/ag 0,40. Entretanto o traço com adição de 10% de cinza obteve um valor menor, porém muito próximo ao traço de referência. Já este mesmo traço quando comparado a relação a/ag 0,40 obteve um valor maior.

Na Figura 4.5 observam-se os valores de todos os ensaios de resistência a compressão realizados.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aumento da resistência dos concretos com adição de cinza de carvão mineral, quando comparado com a idade de 7 dias, foi considerável e se explica pela evolução das reações pozolânicas, que normalmente se acentuam em idades superiores, porém percebeu-se que o mesmo não aconteceu com o traço R, que apresentou crescimento de resistência menor. Isto se explica pelo fato do traço R não apresentar a reação pozolânica devido ser o aglomerante composto 100% de cimento, que provavelmente teve uma reação de hidratação rápida até os 7 dias e mais lenta ao passar do tempo contando principalmente com a hidratação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH), que se hidratam e dão resistência ao concreto.

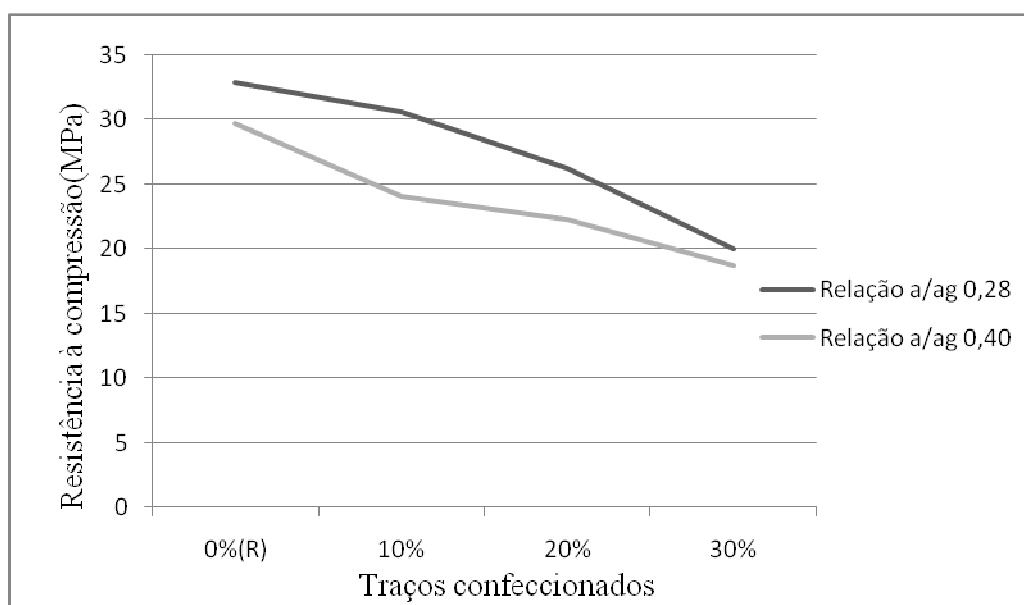


Figura 4.5 – Resistência a compressão dos concretos aos 28 dias.

4.2.3 – COMPARAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS DOS 7 PARA OS 28 DIAS PARA AS DUAS RELAÇÕES A/AG.

A Figura 4.6, demonstra o ganho de resistência do concreto dos 7 para os 28 dias, este aumento de resistência é ocasionado pelas diversas reações de hidratação que ocorrem no material. É importante ressaltar que os concretos com adição de cinza de carvão mineral possuem maior ganho de resistência do que o traço de referência, fato este que pode ser explicado pelo desenvolvimento das reações pozolânicas, que foram possibilitadas pela grande quantidade de sílica nas partículas de cinza de carvão mineral, que reagiram com o CH produzido pelas reações de hidratação do cimento e também pela baixa granulometria da cinza que potencializou estas reações.

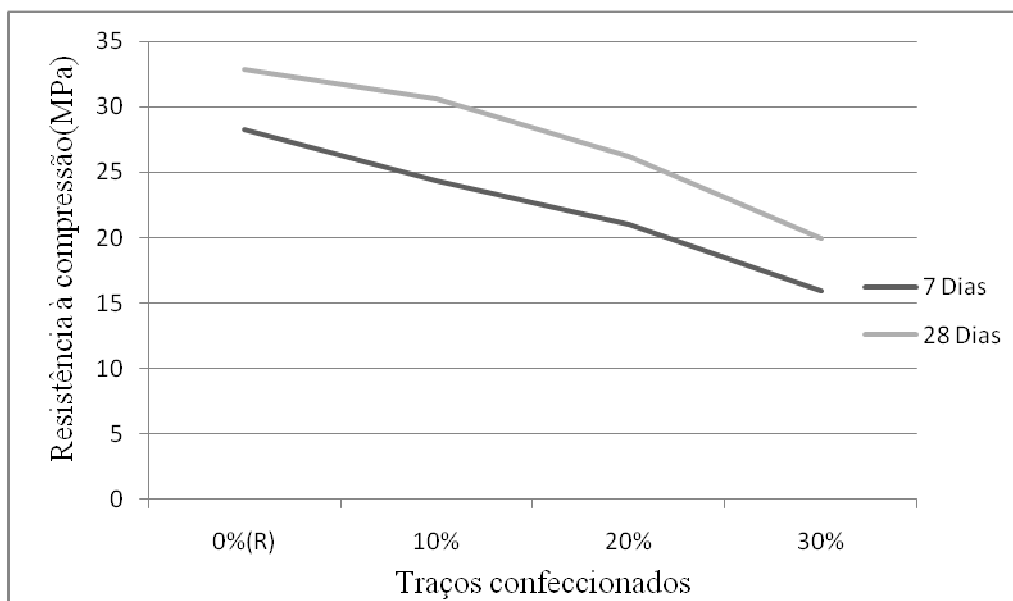


Figura 4.6 - Comparação do ganho de resistência dos concretos dos 7 para os 28 dias, para a relação a/ag 0,28.

Para a relação a/ag 0,40, Figura 4.7, percebe-se também um aumento das resistências dos concretos dos 7 para os 28 dias, apesar dos valores serem menores, quando comparados a relação a/ag 0,28, verifica-se também um ganho de resistência maior nos traços que possuem adição de cinza de carvão mineral comparado ao traço de referência.

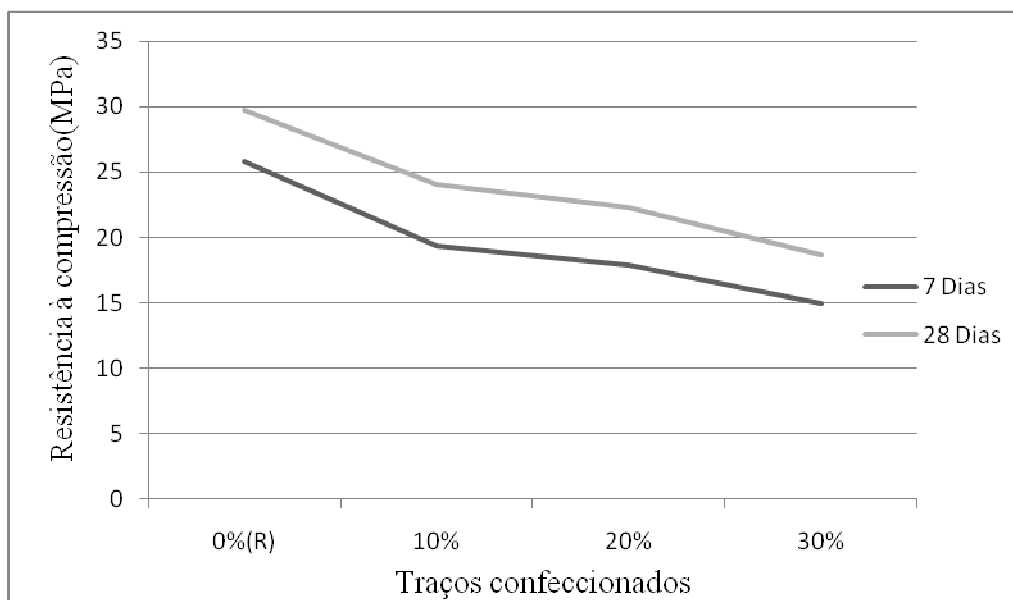


Figura 4.7 - Comparação do ganho de resistência dos concretos dos 7 para os 28 dias, para a relação a/ag 0,40.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nesta etapa as amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de cinza e com as relações a/ag 0,28 e 0,40 foram submetidas a difração de raios-x, com o objetivo de analisar as fases presentes no concreto.

Com a obtenção dos picos de intensidade de cada fase com a difração de raios-x, fez-se uma análise de sua evolução. Os picos utilizados para este estudo foram de CH, CSH e SiO₂. O objetivo principal desta análise é observar a variação dos picos cristalinos de CH e CSH dos diferentes traços. Na realização desse estudo utilizaram-se as composições citadas acima, todas com 28 dias.

4.3.1 RELAÇÃO A/AG 0,28.

O traço de referência (R), Figura. 4.8, apresenta pico pronunciado de CSH para $d = 1,9 \text{ \AA}$ (3500 counts) e outro pico marcante em $d = 3,05 \text{ \AA}$ (2300 counts), o CH apresenta pico de 2050 counts em $2,63 \text{ \AA}$.

O traço com 10% de adição de cinza (relação a/ag 0,28), apresentou diminuição do pico principal de CH em $2,63 \text{ \AA}$ (1050 counts) e também para CSH que apresentou 1900 counts em $1,9 \text{ \AA}$ e 1150 counts em $3,05 \text{ \AA}$.

O traço com 20% de adição (relação a/ag 0,28), apresentou picos menores ainda quando comparados com o traço R e 10%, em $1,93 \text{ \AA}$ o pico CSH, é de 1050 counts, menor do que o valor do traço com 10% de adição e bem menor quando comparado com o traço R, talvez por ser o CSH formado nos traços com cinza de carvão mineral, menos cristalinos que CSH do traço de referência. O pico de CH em $2,63 \text{ \AA}$ é de 700 counts, menor quando comparado com o traço com 10% de adição e também com o traço R que pode ser explicado pela combinação do CH com a cinza de carvão mineral e também pela menor produção de CH, já que existe cerca 80% de cimento na mistura.

O traço com 30% de adição, seguindo a tendência dos traços com adição de cinza de carvão mineral apresentou picos menores ainda quando comparados aos outros anteriores (R, 10% e 20%). Em $1,9 \text{ \AA}$ o pico de CSH, é de 800 counts, o pico de CH em $2,63 \text{ \AA}$ é de 500 counts.

De maneira geral esta perceptível nos difratogramas que os picos de CH se apresentam menores para os traços com cinza de carvão mineral, provavelmente pela reação pozolânica da sílica presente na cinza, com o CH, formando CSH e consumindo parte do CH.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Houve também diminuição dos picos de CSH, com a explicação provável pela diminuição de parte do cimento, reduzindo o CSH primário, mas produzindo CSH secundário, proveniente da reação pozolânica, possivelmente menos cristalino que os primários.

A diminuição dos picos de CSH retrata uma situação coerente com os resultados de resistência à compressão aos 28 dias, Figura 4.5.

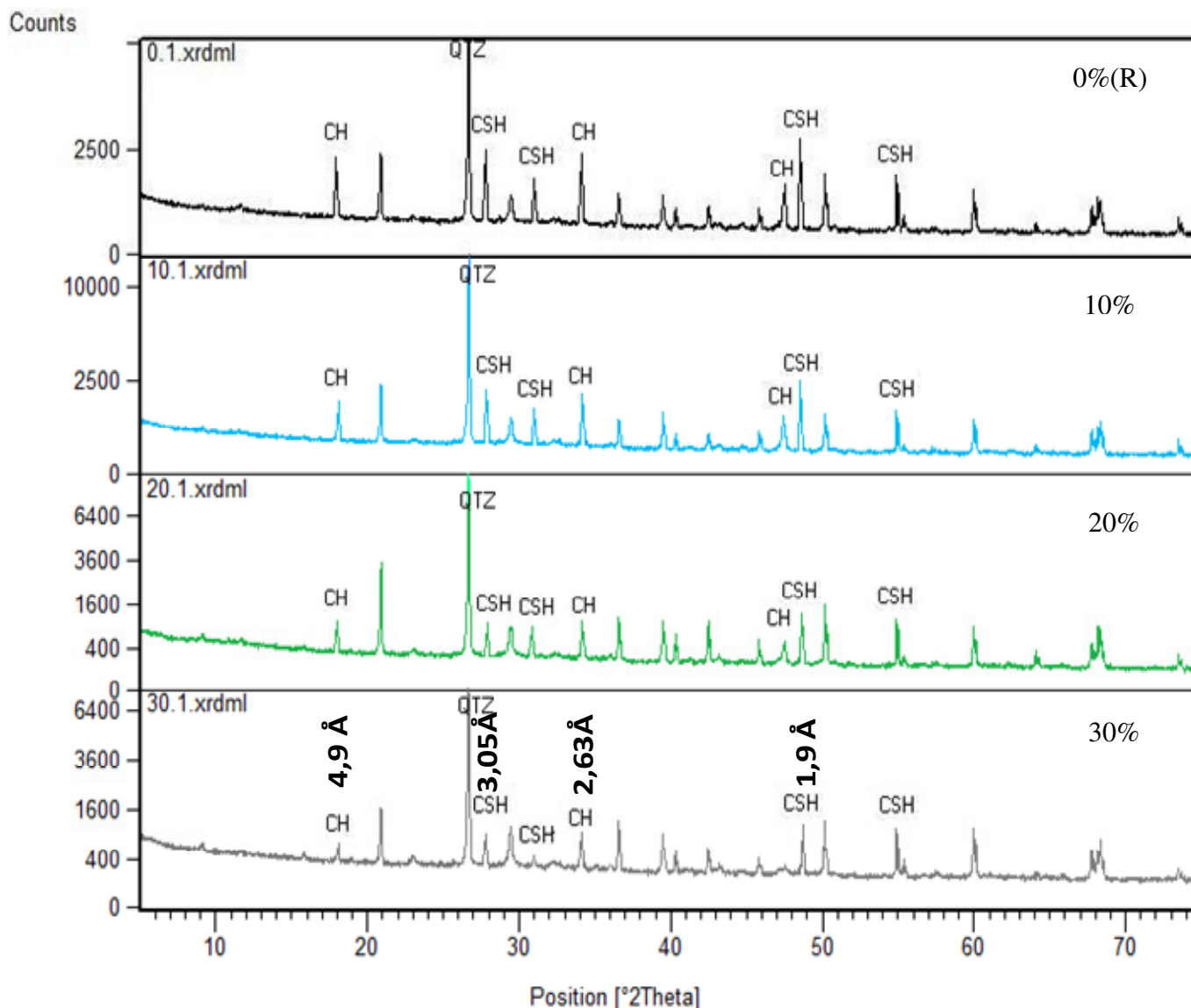


Figura 4.8 – Difração de raios-x, para os traços com 0%(R), 10%, 20% e 30% de adição de cinza para a relação 0,28, aos 28 dias.

4.3.2 RELAÇÃO A/AG 0,40.

O traço R, fig. 4.9, apresentou os picos de CSH pouco menores quando comparados com a relação a/ag 0,28 , Figura 4.8, sendo 2100 counts para $d = 3,05 \text{ \AA}$ e 3300 counts para $d = 1,9 \text{ \AA}$, esta redução, ajuda a explicar a redução de resistência a compressão do traço R, Figura 4.5 , quando a relação a/ag variou de 0,28 para 0,40, resultando em maior porosidade e também formação de menos cristais de CSH.

Quanto ao CH o pico em $2,63 \text{ \AA}$, ficou em 1850 counts, tendo uma pequena variação quando comparado com a relação 0,28 (2000 counts), já que houve uma menor produção de CH, haja vista que verificando também os picos de CSH, estes também foram produzidos em menor quantidade.

Os traços com cinza de carvão mineral para esta relação a/ag, apresentaram a mesma tendência, ou seja, diminuição dos picos de CH em relação a R.

O traço com 10% de adição de cinza, apresentou pico de 650 counts de CH em $2,63 \text{ \AA}$, significando um provável consumo destes cristais na formação de CSH, embora estes tenham apresentado 850 e 1300 counts respectivamente em $3,05 \text{ \AA}$ e $1,9 \text{ \AA}$, ou seja menores que o traço R, o que pode ser explicado pela menor quantidade de cimento neste traço, e também pela possibilidade do CSH secundário formado ser menos cristalino que o CSH formado pelos silicatos de cimento.

O traço com 20% de adição de cinza, apresentou picos menores de CH quando comparado ao traço R e o com 10%, já para os picos de CSH obteve-se 550 counts em $3,05 \text{ \AA}$ e 700 counts em $1,9 \text{ \AA}$, apresentando, portanto uma diminuição.

O traço com 30% de adição, apresentou picos menores tanto de CH quanto de CSH quando comparado com os anteriores, entretanto os resultados obtidos para este traço foram muito semelhantes ao traço com 20% de adição.

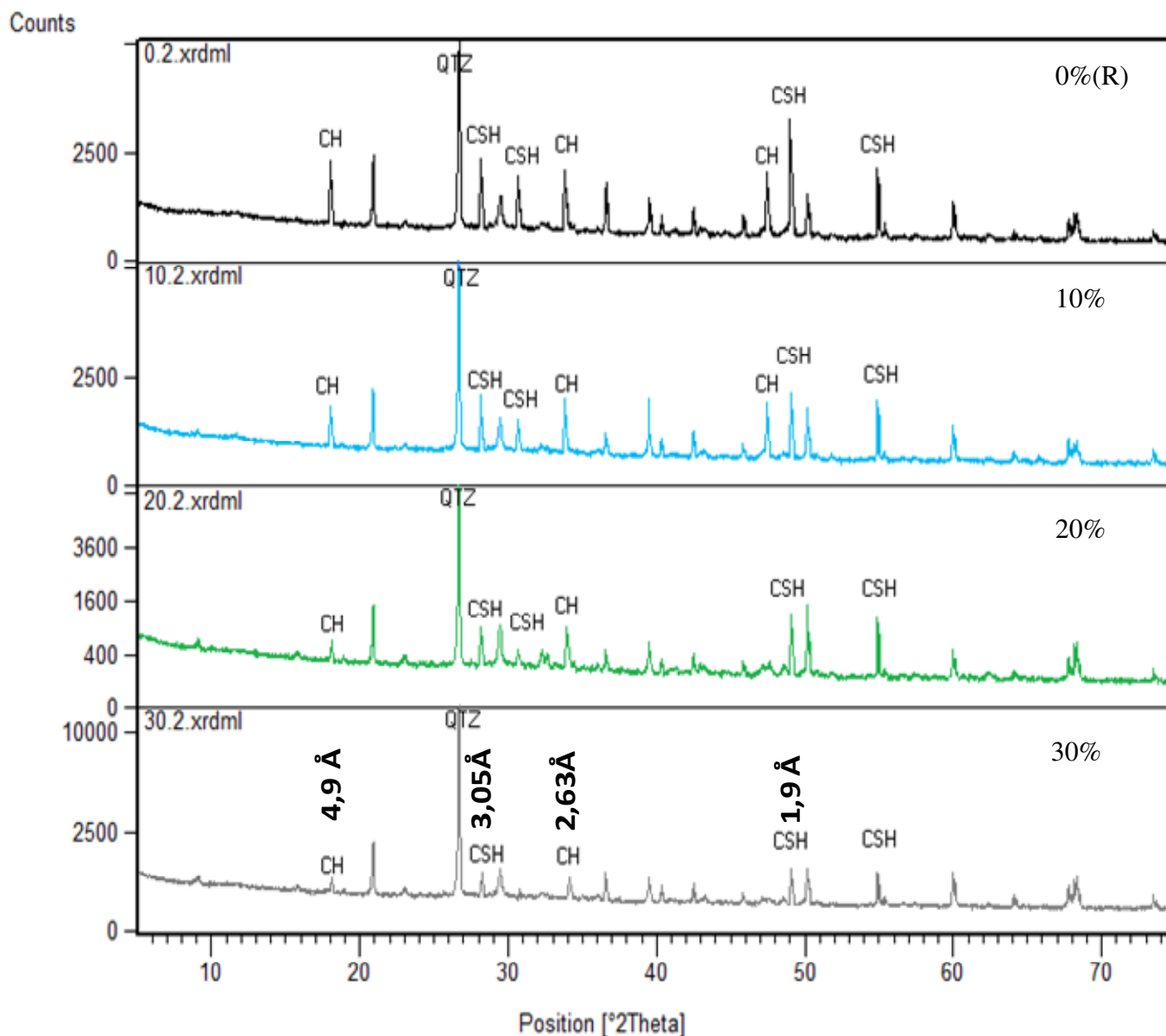


Figura 4.9 – Difração de raios-x, traço 0% (R), 10%, 20% e 30% de adição de cinza para a relação 0,40, aos 28 dias.

4.4 ANÁLISES DE IMAGENS NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).

4.4.1 – VARIAÇÃO COM A RELAÇÃO A/AG.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam micrografias, obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), para ampliações a partir de 90 x, de amostras dos diferentes traços para

relações a/ag 0,28 e 0,40. Desta forma, é possível observar alguns aspectos da interface entre o agregado e a matriz de pasta ou cimento, principalmente a presença de poros de grandes diâmetros.

Observou-se que para todos os traços com relação a/ag 0,28 a matriz de pasta de cimento e a interface com o agregado, apresentam-se mais homogêneas, com menos poros ou com poros de menor diâmetro e apresentam-se com uma pasta mais densa do que os mesmos traços com a relação a/ag 0,40.

Para a relação a/ag 0,40 observou-se que o traço R (Referência) parece ser o mais denso e apresenta menos poros que os traços com adição de cinza de carvão mineral. Os traços com 20% e 30% de adição de cinza têm uma pasta com aspecto menos compacta além de apresentar poros de maior dimensão.

O traço com 10% de adição de cinza, apresenta um aspecto de pasta bastante compacta comparado com os demais, na relação a/ag 0,28, apresenta-se mais homogêneo e a presença de poros é pouco perceptível, até mesmo quando comparada ao traço R. Já o traço com 30% de adição (a/ ag 0,40) tem um aspecto menos homogêneo e apresenta mais poros que os demais traços.

Esta situação é similar ao comportamento da porosidade aparente, apresentada na Figura 4.3, já que se percebe que para a relação a/ag 0,28 no qual o traço R, seguido do traço com adição de 10% apresentam valores com menor porosidade e o traço com 30% de adição (a/ag 0,40) com maior valor de porosidade aparente.

Foram identificados através das imagens dois tipos de fraturas, a fratura transgranular e a fratura intergranular.

As fraturas transgranulares ocorrem nos traços que possuem baixo teor de cinza de carvão mineral, observando o rompimento do agregado e a argamassa mais forte e resistente, na Figura 4.12, verifica-se este comportamento.

As fraturas intergranulares estão presentes nos traços com maior teor de cinza de carvão mineral, observando a fratura na argamassa e não no agregado, o que pode se observar na imagem 4.13.

A Figura 4.14 retrata muito bem os produtos de hidratação do concreto, onde se observa os silicatos dicálcicos e tricálcicos (C_2S e C_3S) que são produzidos a partir do cimento e produzem cristais de hidróxido de cálcio (CH) que quando combinado com a sílica da origem aos silicatos de cálcio hidratados.

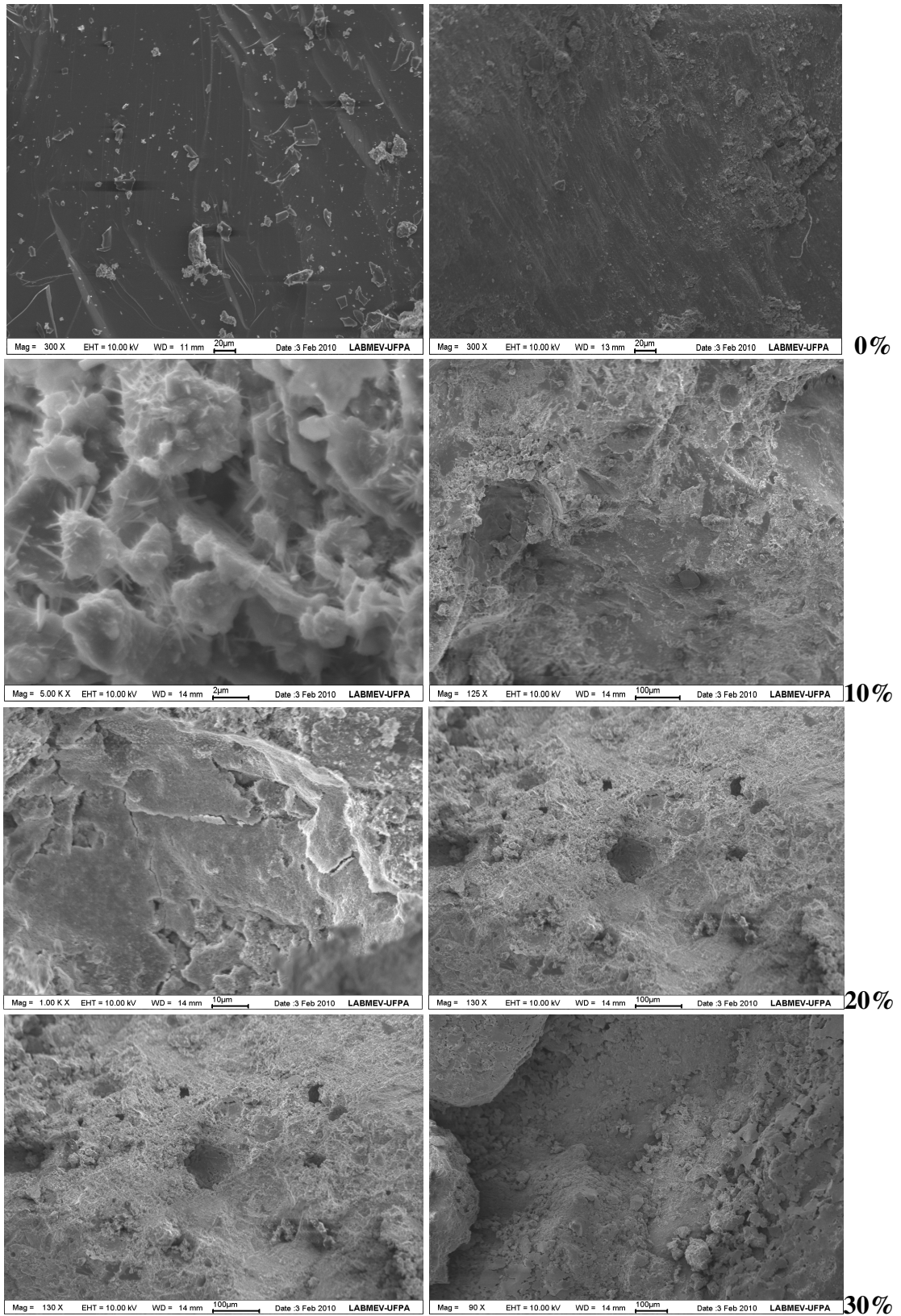


Figura 4.10 – Imagens obtidas com MEV – amostras de concreto aos 28 dias – com 0%, 10%, 20% e 30% de adição de cinza respectivamente. Relação a/ag 0,28.

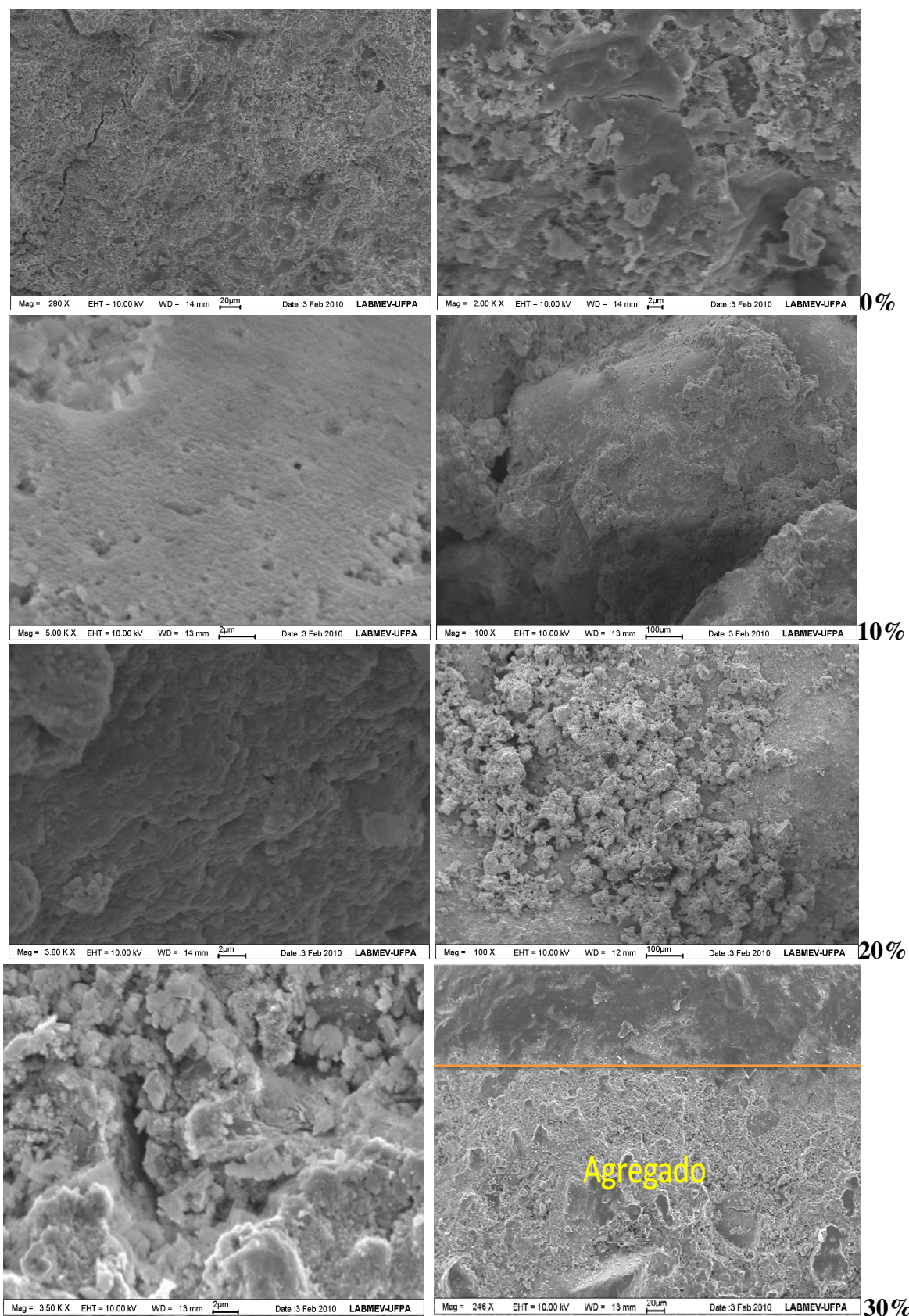


Figura 4.11 – Imagens obtidas com MEV – amostras de concreto aos 28 dias- com 0%, 10%, 20% e 30% de adição de cinza respectivamente. Relação a/ag 0,40.

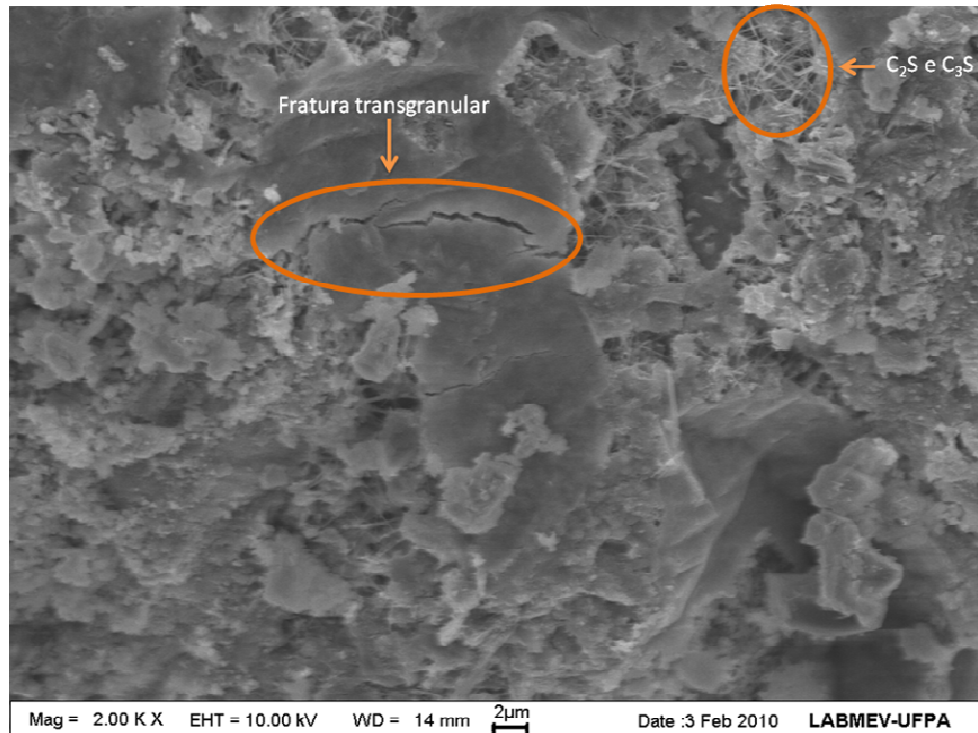


Figura 4.12 – Imagem de fratura transgranular.

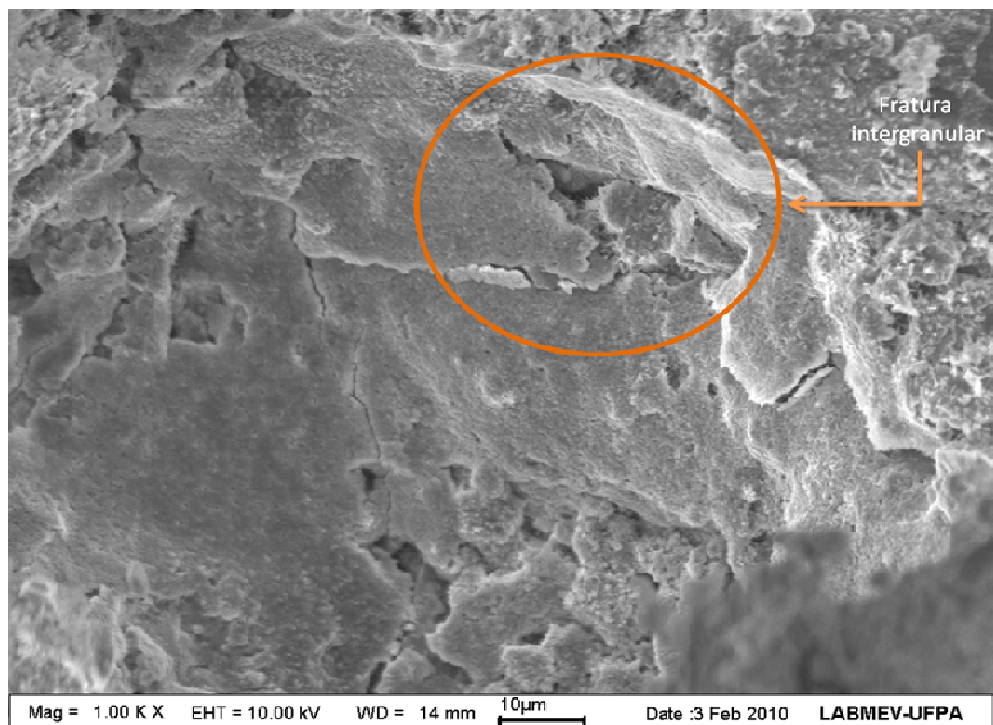


Figura 4.13 – Imagem de fratura intergranular.

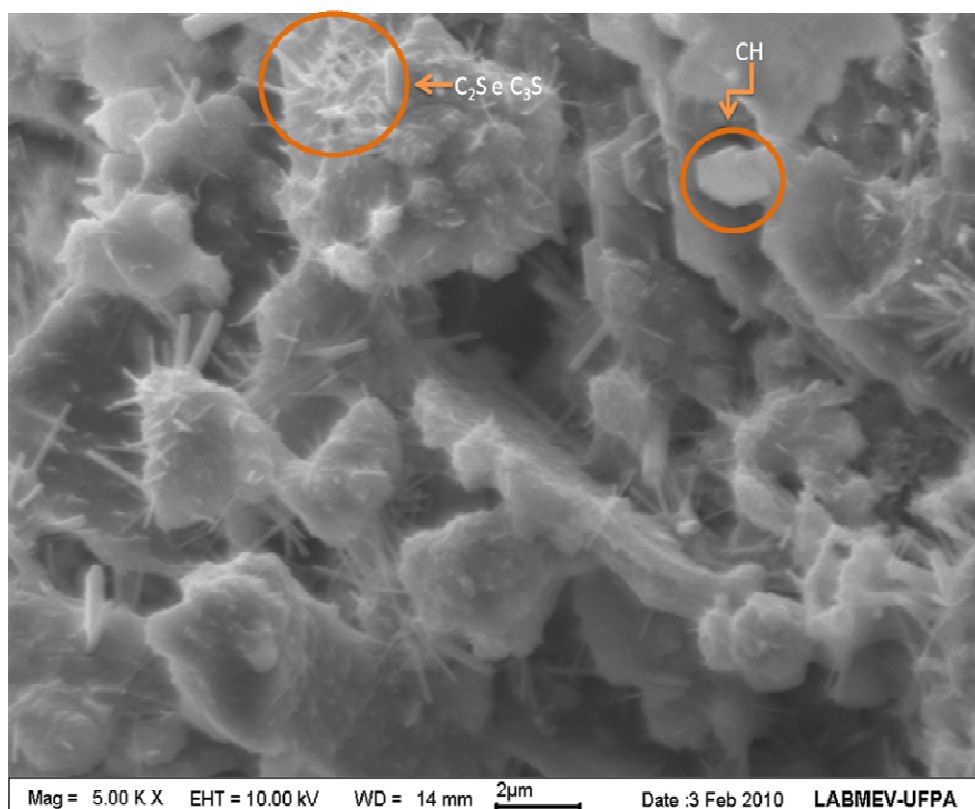


Figura 4.14 – Imagem dos compostos de hidratação do cimento.

4.5 ANÁLISE DE ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA

A Figura 4.15 apresenta os resultados obtidos para os diferentes traços do ensaio para os 7 dias, e para as diferentes relações a/ag.

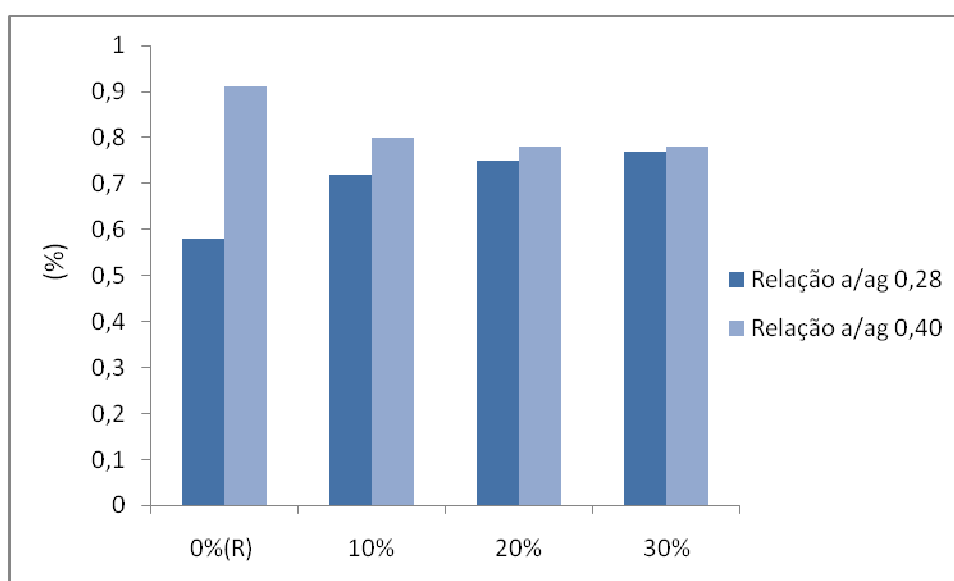


Figura 4.15 – Água quimicamente combinada aos 7 dias

O teor de água quimicamente combinada foi crescente para todos os traços à medida que a relação a/ag aumentou. A explicação para este comportamento seria que para relações a/ag maiores existe maior espaço livre entre as partículas, já que para a mesma quantidade de água existe menos aglomerante, resultando maior porosidade e mais espaços para o preenchimento dos produtos hidratados que geralmente são maiores, como é o caso do hidróxido de cálcio que tende a se formar em cristais de grandes aglomerados ou em grandes dimensões.

Já para as relações a/ag menores existe mais aglomerante e os cristais se hidratam em tamanhos menores por haver menos espaço livre e o resultado é uma menor quantidade de água quimicamente combinada.

Aos 28 dias, Figura 4.16, o teor de água quimicamente combinada foi maior para todos os traços, e para todas as relações a/ag, em relação aos 7 dias. Isto se explica pelo aumento da atividade química provocado pela hidratação dos silicatos de cimento, principalmente pelas reações pozolânicas existentes nos traços com adição de cinza de carvão mineral, gerando, portanto mais produtos hidratados e reduzindo a quantidade de água evaporável devido aumento da água quimicamente combinada.

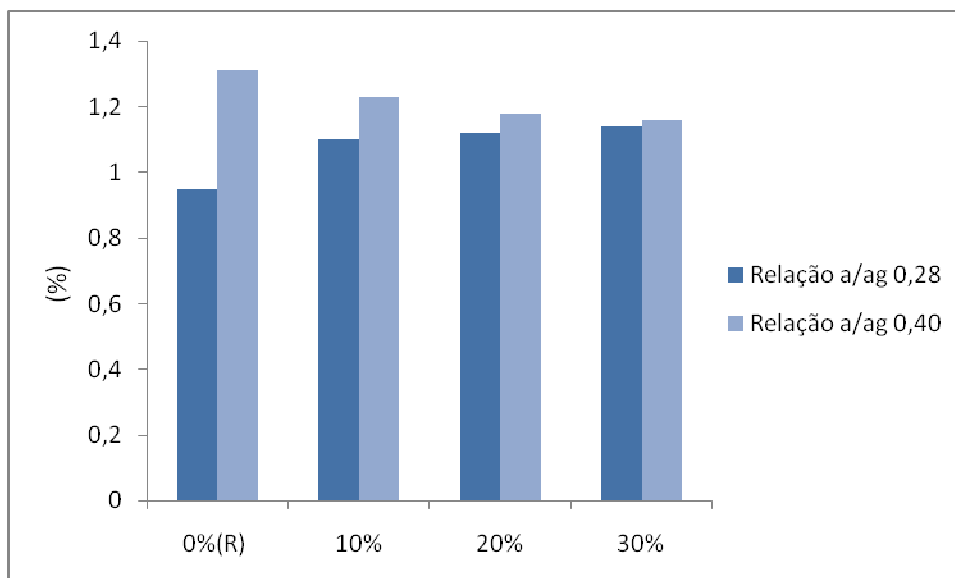


Figura 4.16 – Água quimicamente combinada aos 28 dias

4.5.1 – COMPARAÇÃO COM O TRAÇO DE REFERÊNCIA.

A seguir os traços são comparados com o traço de referência aos 28 dias, sendo cada valor tanto aos 7 como aos 28 dias foi relacionado com o traço de referência aos 28 dias, que teve percentual arbitrado de 100%.

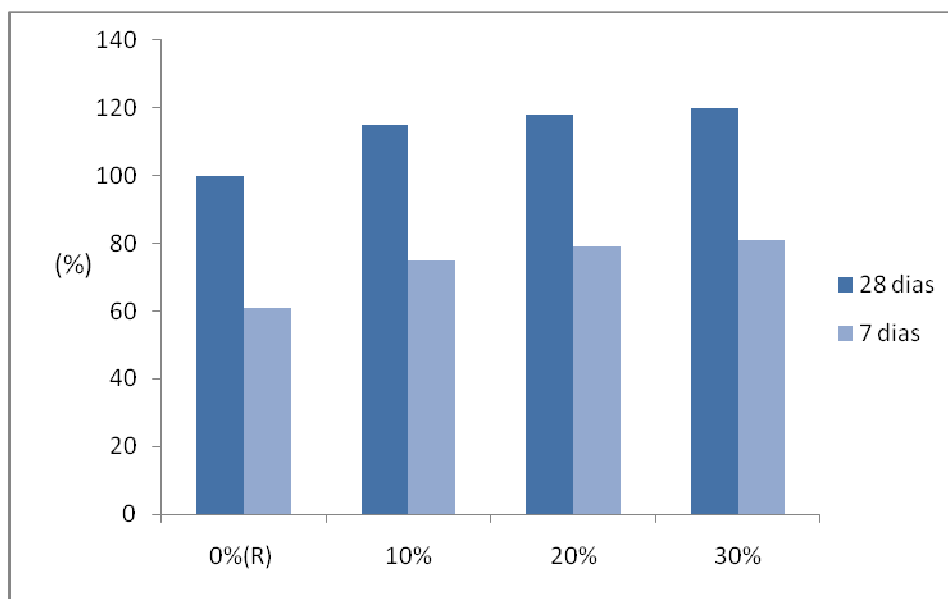


Figura 4.17 – Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias em relação à R aos 28 dias, relação a/ag 0,28.

Conforme a Figura 4.17, verifica-se que aos 28 dias, para a relação a/ag 0,28, o teor de água quimicamente combinada do traço R é maior (39%) em relação aos 7 dias, demonstrando portanto o avanço das reações de hidratação do cimento.

Os traços com adição de cinza de carvão mineral têm valores superiores em comparação ao traço de referência, tanto para 7 quanto para 28 dias, o que pode ser explicado pelo fato destes traços terem além da hidratação do cimento, mais uma reação química na presença de água, a reação pozolânica, entre o CH e a sílica presente na cinza de carvão mineral, gerando mais produtos hidratados como CSH.

O comportamento na comparação da porcentagem de água quimicamente combinada aponta para um acréscimo aos 28 dias em relação aos 7 dias para todos os traços estudados.

O traço com adição de 10% de cinza tem um acréscimo de 15% de água quimicamente combinada e um decréscimo de 25% aos 28 dias e aos 7 dias respectivamente, quando comparado ao traço de referência aos 28 dias, comportamento este que é coerente com

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

os resultados de resistência a compressão, Figura 4.6, onde verifica-se um aumento das resistências dos 7 para os 28 dias.

Quando a relação a/ag passa a ser 0,40, Figura 4.18, os traços com adição de cinza de carvão mineral tem menores valores em relação ao traço de referência, 93%, 90% e 88%, para 10%, 20% e 30% de adição de cinza respectivamente, todos aos 28 dias. Já aos 7 dias, o traço R teve uma diferença de 31% em relação ao mesmo traço aos 28 dias. Os traços com adição de cinza de carvão mineral seguiram esta tendência e todos foram inferiores aos traços com 28 dias. Isto demonstra o aumento da porosidade, e a queda da resistência a compressão para esta relação. O teor de água quimicamente combinada também aumentou dos 7 para os 28 dias, comportamento este esperado.

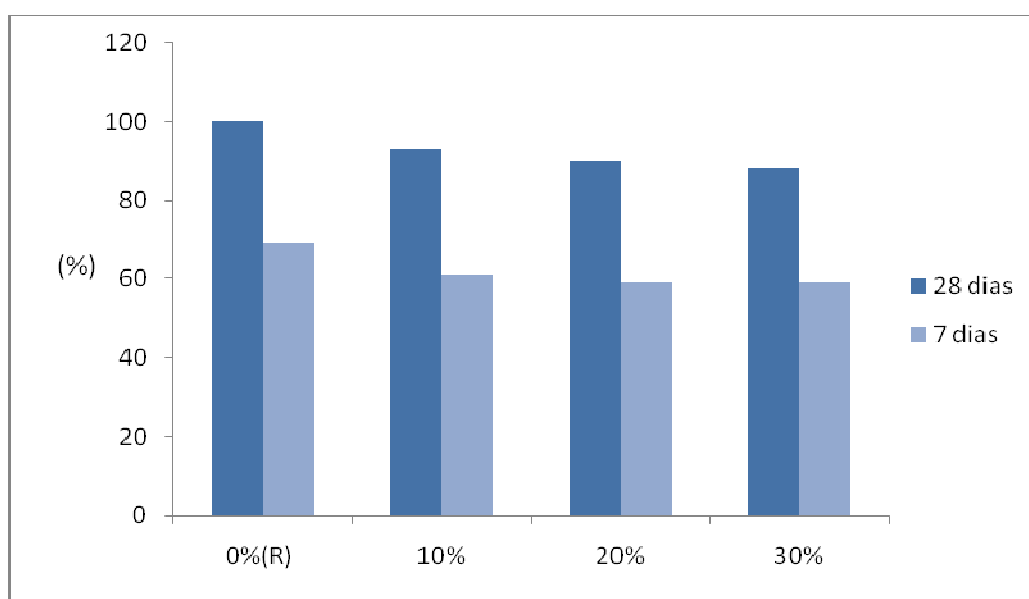


Figura 4.18 – Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias em relação à R aos 28 dias, relação a/ag 0,40.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1- CONCLUSÕES

A resistência à compressão dos traços com adição de cinza de carvão mineral tanto aos 7 quanto aos 28 dias, foram menores que o traço de referência. Este comportamento foi verificado para as relações a/ag 0,28 e 0,40. Entretanto os traços com adição de cinza, principalmente com 10% adição (relação a/ag 0,28) obteve um ganho de resistência superior comparado ao traço R, demonstrando portanto a ocorrência de reações pozolânicas, o traço de referência para a relação a/ag 0,28 obteve um ganho de resistência de 13,95% enquanto que este mesmo traço para a relação a/ag 0,40 obteve um ganho de 13,24%. Para todos os traços com adição de cinza de carvão mineral ocorreu um ganho em média de 20% em resistência tanto para a relação a/ag 0,28 quanto para a relação a/ag 0,40.

A cinza de carvão mineral substitui bem o cimento quanto ao critério de resistência, já que foram realizadas substituições de 10%, 20% e 30% de cimento em massa e as resistências, apesar de se apresentarem abaixo do traço de referência, demonstraram que podem ser utilizadas para determinadas finalidades na construção civil. O traço com adição de 10% de cinza aos 28 dias obteve valor próximo ao traço R, para relação a/ag 0,28. O maior valor de resistência a compressão obtido dentre os traços com adição de cinza de carvão mineral foi o traço com 10% de adição e com uma relação a/ag 0,28, que foi de 30,58 MPa e o menor valor obtido foi o de 30% de adição para relação a/ag 0,40 que foi de 18,7 MPa (aos 28 dias). Estudos comprovam que para idades superiores, como aos 91 dias, observa-se um ganho de resistência maior ainda dos concretos com adição de cinza de carvão mineral, devido à continuação das reações pozolânicas que são possibilitadas pelo alto teor de sílica nas partículas de cinza e que reagem com o CH produzido pelas reações de hidratação do cimento. Com base nestes dados, conclui-se que para concretos que necessitem de resistência aos 28 dias o teor ótimo de adição de cinza de carvão mineral, deverá estar pouco abaixo de 10%, já que para todas as relações a/ag estudadas, a resistência à compressão ficou pouco abaixo do traço de referência. Em trabalhos encontrados na literatura foi verificado também o uso de cinza de casca de arroz, no qual o autor faz substituições de 0%, 15% e 25% e seus resultados para resistência a compressão para a relação a/ag 0,45 são 42, 38 e 23 MPa respectivamente, para os 28 dias (Duart, M.A ,2008).

Os traços para as duas relações a/ag de concreto com 0%, 10%, 20% de adição de cinza de carvão mineral caracterizam-se como concreto de resistência moderada (ver item 2.6.1), já que estes possuem valores de resistência a compressão entre 20 MPa e 40 MPa. O

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

traço com adição de 30% tanto para a relação a/ag 0,28 quanto para 0,40 apresentaram resistências pouco menores que 20 MPa, caracterizando-se portanto como um concreto de resistência baixa, de acordo com a NBR 8953/1992.

Com relação ao ensaio de água quimicamente combinada, a primeira conclusão refere-se a comparação entre 7 e 28 dias. Todos os traços apresentaram maiores valores de água quimicamente combinada aos 28 do que aos 7 dias e este comportamento é explicado pelo desenvolvimento das reações de hidratação do cimento e também da reação pozolânica nos traços com cinza de carvão mineral, e estas duas reações resultam em maior quantidade de produtos hidratados.

O teor de água quimicamente combinada também está relacionado com a porosidade, que propicia maior espaço livre para o crescimento de cristais e estes cristais formados são geralmente de maior dimensão, fato que se observa com o aumento do valor de água quimicamente combinada, mesmo para os traços onde a atividade pozolânica ou as reações de hidratação do cimento foi maior.

A determinação da porosidade aparente demonstrou que a porosidade dos concretos com adição de cinza de carvão mineral diminuiu na medida em que se diminui a relação a/ag.

O ensaio de difração de raios-x possibilitou observar os traços com adição de cinza de carvão mineral apresentar picos menores de hidróxido de cálcio que o traço de referência, quando comparados as mesmas posições principalmente em 4,9 Å e 2,63 Å, sendo estes resultados esperados já que o desenvolvimento das reações pozolânicas se dá com a combinação da sílica presente na cinza de carvão mineral e o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação dos silicatos do cimento, por isso a redução do hidróxido de cálcio é uma ratificação da ocorrência destas reações.

O uso de cinza de carvão mineral para a fabricação de concreto é muito desejável, além dos aspectos técnicos discutidos observam-se também os parâmetros econômicos que são fundamentais para viabilidade de qualquer projeto bem como os aspectos ambientais que hoje são muito exigidos pela legislação vigente e que naturalmente acarretam uma melhoria da qualidade de vida.

5.2- SUGESTÕES

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros que complementariam o trabalho feito nessa dissertação ou que podem vir a melhorar o desempenho do material trabalhado. São elas:

- Determinar a relação água/ aglomerante ideal para a confecção de concreto, assim como a relação água/ aglomerante limite.
- Realizar uma difração de raios-x comparativa verificando a quantidade de C_2S e C_3S produzidos nos traços com e sem adição de cinza de carvão mineral e consequentemente verificar as fases presentes.
- Realizar diferentes misturas com adição de cinza de carvão mineral e verificar o comportamento apresentado.
- Realizar ensaios de resistência a compressão para idades mais avançadas, como para 91 e 180 dias, com o objetivo de observar as reações secundárias que se intensificam para estas idades.
- Realizar um estudo econômico para verificar com precisão a economicidade do uso de cinza de carvão mineral em substituição ao cimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIJ, NÚCLEO DE MEIO AMBIENTE, Resíduos Industriais, [on line]. [Consultado em 05/11/2009]. Disponível na internet em: < <http://www.meioambienteacij.com.br/home.php?goto=residuos> >.

AITCIN.P.C Concreto de alto desempenho.1.Ed.São Paulo:Pini, 2000.

ALSTOM POWER SERVICES. **FiCirc™ CFB Treinamento Operacional**. 2006

-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

NBR 8953: Concreto para Fins Estruturais – Classificação por Grupos de Resistência, ABNT, 1992.

NBR 5738: Moldagem e cura dos corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto, ABNT, 1994.

NBR 5739: Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos, ABNT, 1994.

NBR 9656: Determinação de Umidade por Secagem em Estufa, ABNT, 1986.

NBR 10004: resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

NBR 10006: Solubilização de resíduos, ABNT, 2004.

NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos, ABNT, 2004.

NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, ABNT, 2005.

NBR 11578: Cimento Portland comum: Especificação, ABNT, 1991.

NBR 13237/ 2006: Granulometria – Peneiramento úmido, ABNT, 2006.

ALBUQUERQUE, L. F.; BORBA, R. F.; KAUTZMANN, R. M.; SILVA, M. V. M. e SÜFFERT, T. - 1993 - **Bacia do Rio Gravataí: Jazidas Carboníferas e Aspectos**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ambientais de seu Eventual Aproveitamento - Porto Alegre - METROPLAN - 111 p. - 6 anexos – Inédito

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO – 1989 a 2000 – Brasília – DNPM.

BALANÇO MINERAL BRASILEIRO – 1988 – Brasília – DNPM.

BAXTER, L., L., “Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 4, nº2, pp 85 – 102, 1993.

BAXTER, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R. J., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W., Oden, L. L., 1998, The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, nº 54, 47–78.

BP Global – Consumo mundial de carvão mineral.[On line]. [Consultado em 03/11/09]. Disponível na internet em: < www.bp.com >.

CARRISSO, C. C. R.; POSSA, V. M. Carvão Mineral Aspectos Gerais e Econômicos. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. Caracterização dos Resíduos do Estado de Santa Catarina e as possibilidades de valorização na construção civil In: ENCONTRO SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 1., e ENCONTRO SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 1., 1997. Anais... Canela. p.81-86.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W.; ZWONOK, O. Desenvolvimento de Blocos e Tijolos a Partir de Cinzas de Fundo e Cal Hidratada- CIPECAL, v.4, Coletânea Habitare, 1999.

CINCOTTO, M. A. e KAUPATEZ, R. M. Z. “Seleção de materiais quanto a atividade pozolânica”, in *Tecnologia de edificações*. São Paulo: IPT-PINI, 1988, pp.23-26.

COAL FACTS – 2000 – Home Page – World Coal Institute.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORDEIRO, G. C, Concreto de alto desempenho com metacaulinita. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2001.

CORNELISSEN, H. A. W. Upgrading and quality improvement of FPA. In: GOUMANS, J.J; SENDEN, G. J.; VAN DER SLOOT, H. A. (Ed.). **Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice**. Amsterdam: Elsevier, 1997. p. 289-300.

DOERELL, P. E. – 2001 – **Coal** – Home Page – Engineering & Mining Journal.

DUART, M.A, Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento, 2008.

EIA COUNTRY ENERGY PROFILES. [on line]. [Consultado em 10/05/2010]. Disponível na internet: <<http://tonto.eia.doe.gov/country/index.cfm>>.

EROL, M.; Genç, A.; Övecoglu, M.L.; Yücelen, E.; Küçükbayrak, S.; Taptik, Y. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam, v.20, p.2209-2214, 2000.

FREIRE, J.W., BERALDO, L.A. “ Tecnologia e materiais alternativos de construção”, Editora UNICAMP, 2003.

GHAFOORI, N.; BUCHOLC, J. Properties of High-Calcium Dry Bottom Ash Concrete. **ACI Materials Journal**. V. 94, n. 2, p. 90-101, 1997.

GOMES, A. P. et al. Carvão Fóssil. [on line]. [Consultado em 22/06/2009]. Disponível na internet em : <
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010340141998000200006&script=sci_arttext&tlng=en>.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações unitárias**. Volume 1. São Paulo: Edição do autor, 1980.293 p.

GUERRA, A. J. & GUERRA, A. J. T. – Novo dicionário geológico-geomorfológico, 1997. Editora Bertrand Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUPTA, R., P., WALL, T., F., KAJIGAYA, I., MIYAMAE, S., TSUMITA, Y., “Computer controlled scanning electron microscopy of inerals in coal – implicatios for ash deposition”, Prog. Energy Combust. Sci, 24, pp 523 – 543, 1998.

ILLER, R.K. The chemistry of silica. Nova York: Whilley e Sons Ed., 1979.

ISAIA, G.C. Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas a corrosão da armadura. Tese de doutorado em engenharia civil, Escola politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

INFORMATIVO ANUAL DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA – 1993, 1994, 1995, 1999 e 2000 – Brasília – DNPM.

INFORME MINERAL, Desenvolvimento e Economia Mineral, p.13, DNPM, 2009.

JABLONSKI, G. J. & TYSON, S. S. *Overview of coal combustion by-product utilization*. Fifth annual international Pittsburgh coal conference. Proceedings. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 1988. p. 15-22.

KNUDSEN, S., K., “Numerical investigation of ash deposition instraw-fired boilers – Using CFD as the framework for slagging and fouling predictions”, Tese de doutorado, Instituto de Tecnologia em Energia, Universidade de Aalborg, Dinamarca, 2001.

KOLAY, P. K; SINGH, D. N. Physical, Chemical, Mineralogical, and Thermal Properties of Cenospheres From an Ash Lagoon. Cement and Concrte Reserch, v. 31, p. 539-542, 2001

LIND, T., 1999, Ash formation in circulating fluidized bed combustion of coal and solid biomass, Dissertation for the degree of Doctor of Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.

MALHOTRA, V.M et al. Role of silica fume in concrete: a review. In:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Advances in concrete technology. Canada, 1992.

MANZ, O. E. Worldwide Production of Coal Ash and Utilization in Concrete and Other products. In: 1995 INTERNATIONAL ASH UTILIZATIONS SYMPOSIUM, Lexington, Nov. 1995. Anais. Lexington, University of Kentucky Center for Applied Energy Research and the Journal FUEL. 1 v. 5 p. CHIES, F.; ZWONOK, O.; SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.

MARCIANO, E. e KIHARA, Y. “ Looking green”, World cement, abr.,1997,pp. 82-88.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. CONCRETE Microstruture, Properties and Materials, 2001. 239 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994, 577p. ISBN85-7266-040-2.

NETO, C. S. **Agregados para concreto**. In: CONCRETO: Ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 324-343.

NEVILLE, A.M. Propriedades do concreto. 2.ed. São Paulo: Pini, 1997.

PERA, Hildo. **Geradores de Vapor**. São Paulo: Editora Fama, 1990.

PÖLLMANN, H. Composition of cement phases. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). **Structure and Performance of Cements**, 2nd ed. London and New York: Spon Press, 2002. p.25-56.

PORTAL SÃO FRANCISCO – MEIO AMBIENTE – FONTE DE ENERGIA.CARVÃO MINERAL. [on line]. [Consultado em 21/06/2009]. Disponível na internet: < <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-carvao-mineral/carvao-mineral-2.php>>.

PRATT, P.L.; GHOSE, A. **Phil.Trans.R.Soc. London**, v.93, 1983.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, C.C et al. **Materiais de Construção Civil**. Belo Horizonte, 2000. 96 p.

ROY, D.M.; IDORN et al. **Concrete Microstructure**, Strategic Highway Research Program C – 340, National Research Council, EUA, 1993.

SARDÁ, M. C. Diagnóstico do entulho gerado no município de Blumenau-SC: potencialidades de uso em obras públicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UFSC, 129f. 2003.

SILVA, N. I. W., CHIES, F. & ZWONOK, O. *Usos de cinzas de carvão na construção civil*. I Encontro nacional sobre edificações e comunidades sustentáveis. Anais. Canela: ANTAC, 1997. p. 15-20.

SIQUEIRA, J.S. Influência da granulometria do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado circulante, 2008.

SOUZA SANTOS, P. “Tecnologia de Argilas”. Vol 1, Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SUMÁRIO MINERAL – 1989 a 2001 – Brasília – DNPM.

SUMÁRIO MINERAL -2003- Brasília –DNPM

TAYLOR, H.F. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1992, 475p. ISBN 0-12-683900-X.

VÁZQUEZ, E. Utilización de residuos en la C. E. E: Aspectos políticos y ambientales. Estado del arte y normalización. Reciclagem na construção civil, alternativa econômica para proteção ambiental. Anais. São Paulo: NUDEPE/POLI-UPE, 1997. p. 64-66.

WENDER, A.A.; BALDO, B.B. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico – Parte II. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WORLD COAL INSTITUTE, CARVÃO FATOS DE 2007, [on line]. [Consultado em 25/06/2008]. Disponível na internet: <
<http://www.worldcoal.org/pages/content/index.asp?pageID=188>>.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993. 233f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia da Universidade de São Paulo, São Paulo.

