

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

ROGER MACHADO MOTA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE MOAGEM DO
CLÍNQUER E DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DO CIMENTO NO
COMPORTAMENTO DA FALSA PEGA DO CIMENTO PORTLAND CPI-S**

São Cristóvão (SE)

(2019)

ROGER MACHADO MOTA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE MOAGEM DO
CLÍNQUER E DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DO CIMENTO EM SILOS NO
COMPORTAMENTO DA FALSA PEGA DO CIMENTO PORTLAND CPI-S**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química,
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

São Cristóvão (SE)

(2019)

M917a Mota, Roger Machado
Avaliação da influência da temperatura de moagem do clínquer e do tempo de armazenamento do cimento em silos no comportamento da falsa pega do cimento portland CPI-S / Roger Machado Mota ; orientador Edilson de Jesus Santos. – São Cristóvão, SE, 2019.
60 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Cimento Portland. 3. Cimento - Armazenamento. 4. Moagem (Beneficiamento de minério). I. Santos, Edilson de Jesus, orient. II. Título.

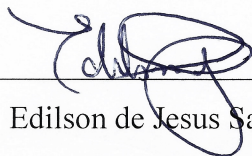
CDU 66.0:666.942

ROGER MACHADO MOTA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE MOAGEM DO
CLÍNQUER E DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DO CIMENTO EM SILOS NO
COMPORTAMENTO DA FALSA PEGA DO CIMENTO PORTLAND CPI-S**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 24 de maio de 2019.

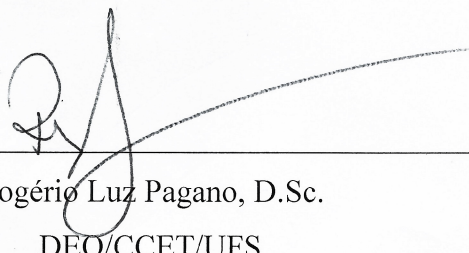
BANCA EXAMINADORA



Edilson de Jesus Santos, D.Sc. – Orientador
DEQ/CCET/UFS



Haroldo Silveira Dórea, D.Sc.
DQI/CCET/UFS



Rogério Luz Pagano, D.Sc.
DEQ/CCET/UFS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar paz e saúde, por guiar e iluminar sempre meu caminho.

À toda minha família, em especial meu pais, Benedicto, Sônia e Mariazinha, por acreditar em mim, me incentivando sempre a buscar o melhor para minha vida. Aos meus irmãos, Zuil, Tacio, Túlio e Lorena pela compreensão e amor, me ajudando sempre na hora que precisei. Amo todos vocês!

Ao Professor Dr. Edilson de Jesus, pelo seu apoio, colaboração e oportunidades. Obrigado pelos ensinamentos, pelos conhecimentos transmitidos ao longo da realização deste trabalho e acima de tudo pela amizade que conquistamos ao longo destes 10 anos.

À cimenteira localizada em Capanema – PA por todo apoio prestado e pela confiança depositada. Aos profissionais da Unidade, em especial Leomárcio Tessarolo, Sérgio Alves e Arnaldo Freitas pela disponibilidade do ambiente de trabalho, e por repassar todo o conhecimento para o sucesso deste trabalho. Aos profissionais do laboratório pelo apoio na resolução das análises deste relatório.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e sucesso deste trabalho.

RESUMO

O cimento Portland é um ligante hidráulico, obtido pela moagem de clínquer Portland com adição uma ou duas formas de sulfato de cálcio durante o processo de produção. O cimento Portland comum com adição (CPI-S), além das matérias-primas citada acima, tem adição de 6 a 10% da massa a ser processada na moagem de cimento de material carbonático contendo no mínimo 75% de CaCO_3 . Na etapa de moagem de cimento é adicionada ao clínquer a gipsita com a finalidade de retardar a reação de hidratação do aluminato tricálcico (C_3A), que é o constituinte do clínquer que apresenta maior reatividade com a água, tendo como função básica controlar o tempo de pega do cimento. Além da pega do cimento, outro comportamento que se destaca no cimento CPI-S, é a falsa pega, denominação dada ao enrijecimento prematuro anormal do cimento em poucos minutos após a adição de água. Alguns fatores podem ocasionar falsa pega no cimento Portland CPI-S, dentre eles, o tempo de armazenamento do cimento em silos e a temperatura de moagem do clínquer ou cimento. O aumento de temperatura ocasiona a desidratação do sulfato de cálcio dihidrato formando o hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4), podendo ocasionar a falsa pega. Neste trabalho, a influência da temperatura de moagem do clínquer (100, 105, 110, 120 e 130°C) e do tempo de armazenamento do cimento no silo (30, 60 e 120 min) no comportamento de falsa pega do CPI-S foram estudadas. Análises físico-químicas, TG/DTG, FRX e DRX foram utilizadas como análises complementares aos ensaios de falsa pega do CPI-S. Foi verificado que temperaturas acima de 110°C e tempo de armazenamento acima de 60 min do CPI-S são condições que favorecem a falsa pega do CPI-S.

PALAVRAS-CHAVE: Falsa pega, cimento Portland CPI-S, temperatura de moagem, tempo de armazenamento.

ABSTRACT

Portland cement is a hydraulic binder obtained by grinding Portland clinker with the addition of one or two forms of calcium sulfate during the production process. The standard Portland cement with addition (CPI-S), besides the raw materials quoted before, has an addition of 6 to 10% of mass to be processed in cement grinding of carbonate material containing at least 75% CaCO_3 . In the cement grinding stage gypsum is added to the clinker for the purpose to delay the reaction hydration of tricalcium aluminate (C_3A), that is the constituent of the clinker features the biggest reactivity with water, with the basic function of controlling the cement setting time. Besides the cement setting, another behavior that stands out in the CPI-S cement is the false setting, when cement stiffens prematurely in a few minutes after adding water. Some variables could cause false setting on the CPI-S Portland cement, among them cement storage time in silos and the clinker milling or cement temperature. The temperature increases cause calcium sulfate dihydrate to dehydrate, forming hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) or anhydrite (CaSO_4), which causes the false setting. In this study, the influence of clinker milling temperature (100, 105, 110, 120 and 130°C) and the cement storage time in silo (30, 60 and 120 min) was studied regarding CPI-S false setting behavior. Physicochemical analysis, TG/DTG, XRF, and XRD were applied as complementary analyses for the false setting of CPI-S assays. It was verified that temperatures above 110°C and cement storage above 60 min of CPI-S are conditions that favor the false setting of CPI-S.

KEYWORDS: False setting, CPI-S Portland cement, milling temperature, cement storage time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma dos processos de produção via seca e via úmida.	17
Figura 2: Representação esquemática da hidratação do cimento Portland.....	29
Figura 3: Fluxograma de preparo e Caracterização das matérias-primas.....	40
Figura 4: Aspectos do clínquer antes da preparação (a), após passagem pelo britador de mandíbulas (b) e moinho de disco (c).	53
Figura 5: Aspectos da gipsita antes da preparação (a) e após passagem pelo moinho de disco (b).	53
Figura 6: Aspectos do calcário <i>in natura</i> (a) e após passagem pelo moinho de disco (b).	54
Figura 7: Difrátogramas de raios X dos cimentos (a) CPI-S 100.30, (b) CPI-S 130.120. (C3: Alita; C2: Belita; CA: Aluminato tricálcico; C: Calcita; B: Brownmillerita; G: Gipsita; S: Basanita; Pe: Periclásio; He: Hematita).....	61
Figura 8: Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTG dos cimentos CPI-S 100.30 e CPI-S 130.120.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira.	19
Tabela 2- Principais compostos do cimento Portland.	23
Tabela 3- Tipos de Cimento Portland.....	27
Tabela 4- Limite de composição do cimento Portland (porcentagem de massa).	28
Tabela 5- Condições experimentais de produção das amostras de CPI-S.	42
Tabela 6- Perda ao Fogo e composição química das matérias-primas por FRX.....	52
Tabela 7- Finura do CPI-S na peneira de 75 μ m.	54
Tabela 8- Valores obtidos da falsa pega do CPI-S para diferentes condições experimentais. .	55
Tabela 9- Valores encontrados de perda ao fogo e resíduo insolúvel do CPI-S.	57
Tabela 10- Requisitos físicos e mecânicos de massa específica, consistência normal, tempo de início e fim de pega, expansibilidade a quente e área específica das amostras de CPI-S.	58
Tabela 11- Composição química do CPI-S por FRX.	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 Cimento Portland: aspectos teóricos	16
3.1.1 Definição	16
3.1.2 Processo de fabricação do cimento Portland	16
3.1.3 Química do cimento Portland	22
3.1.4 Tipos de cimento Portland	27
3.2 Hidratação do CPI-S	28
3.2.1 Processo de Hidratação	29
3.2.2 Hidratação dos aluminatos	30
3.2.3 Hidratação dos silicatos	32
3.2.4 Hidratação do hidróxido de cálcio	33
3.3 Pega do cimento Portland	33
3.3.1 Tempos de pega do cimento	34
3.3.2 Parâmetros que influenciam a pega do cimento Portland	34
3.4 Falsa pega	36
3.4.1 Fatores que influenciam a falsa pega do cimento Portland	37
3.4.2 Temperatura do cimento	37
3.4.3 Tempo de armazenamento do cimento em silos	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Clínquer	41
4.2 Gipsita	41
4.3 Calcário	41
4.4 Cimento CPI-S	42
4.5 Determinação de perda ao fogo do clínquer, gipsita, calcário e cimento CPI-S	43
4.6 Determinação da falsa pega do CPI-S	43
4.7 Determinação de resíduo insolúvel (RI) do CPI-S	44

4.8 Determinação da massa específica do CPI-S	45
4.9 Determinação do índice de finura do CPI-S	46
4.10 Determinação da pasta de consistência normal do CPI-S.....	46
4.11 Determinação dos tempos de pega do CPI-S	48
4.12 Determinação da expansibilidade de Le Chatelier do CPI-S.....	49
4.13 Determinação da área específica do CPI-S	50
4.14 Caracterização dos materiais	51
4.14.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	51
4.14.2 Difração de raios X (DRX)	51
4.14.3 Análise Térmica (TG/DTG)	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização química das matérias-primas.....	52
5.2 Estudo da finura do CPI-S	54
5.3 Avaliação da falsa pega do CPI-S.....	54
5.4 Estudo da perda ao fogo (PF) e resíduo insolúvel (RI) do CPI-S.....	56
5.5 Estudo da massa específica, consistência normal, tempos de pega, expansibilidade a quente e área específica do CPI-S.....	57
5.6 Caracterização do CP I-S.....	59
5.6.1 Fluorescência de raios X (FRX).....	59
5.6.2 Difração de raios X (DRX)	61
5.6.3 Análise Térmica (TG/DTG)	62
6 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Cimento pode ser descrito como um material com propriedades adesivas e coesivas que o fazem capaz de unir fragmentos minerais na forma de uma unidade compacta. Atualmente é o segundo elemento mais consumido no mundo (LOPES *et. al.*, 2018). De acordo com a NBR 16697 (2018) há 11 tipos de cimento Portland comercializados hoje no Brasil.

O cimento Portland nada mais é do que um ligante hidráulico, obtido pela moagem de clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, uma ou duas formas de sulfato de cálcio. O cimento Portland comum com adição – CPI-S, além das matérias-primas citadas acima, tem adição de material carbonático, contendo de 6 a 10% em massa a ser processada na operação unitária da moagem de cimento (PILAR *et. al.*, 2016; DEMIRHAN *et. al.*, 2019) e conter no mínimo 75% de CaCO_3 (NBR 16697, 2018). Na etapa de moagem de cimento diversos parâmetros químicos, físicos e mecânicos devem ser controlados segundo NBR 16697 (2018). Dentre estes parâmetros, a temperatura de moagem de clínquer ou temperatura do cimento, pode ocasionar alterações em seu comportamento físico-químico. Nesta etapa é adicionada ao clínquer a gipsita, ajudando a retardar a reação de hidratação do C_3A , que é a fase do clínquer que apresenta maior reatividade com a água.

As reações pelas quais o CPI-S se torna um material aglomerante acontecem na pasta, constituída pela adição direta de algumas moléculas de água e cimento. Em outras palavras, a presença de água e dos silicatos e aluminatos presentes no cimento formam produtos hidratados que, com o tempo, resultam em uma massa firme e resistente. De acordo com Neville (2016) e Andrade (2017), o processo de hidratação do cimento é extremamente complexo e não é totalmente compreendido, existindo várias teorias sobre alguns dos fenômenos envolvidos.

Entre os diversos produtos da hidratação do CPI-S, pode-se destacar as reações de hidratação dos silicatos, hidróxido de cálcio e dos aluminatos. Os dois silicatos de cálcio, denominados de silicato tricálcico ou alita (C_3S) e silicato dicálcico ou belita (C_2S) são os principais compostos constituintes do cimento, sendo que o primeiro sofre hidratação muito mais rápida do que o segundo (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Além disso, os dois silicatos cálcicos, durante sua hidratação formam o silicato cálcico hidratado (C-S-H) que desempenha um papel dominante na determinação das

propriedades mecânicas, físicas e químicas do concreto (GARTNER *et. al.*, 2017). O C–S–H normalmente compõe de 50% a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada, sendo, portanto, a fase mais importante, determinando as propriedades da pasta. Ao contrário do C–S–H, o hidróxido de cálcio tem a sua estequiometria definida, Ca(OH)_2 e constituem de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratado. Já a reação de C_3A com a água é imediata, formando hidratos cristalinos, como o C_3AH_6 (hidrato de aluminato tricálcico), C_4AH_{19} (quarto hidrato de aluminato de cálcio) e C_2AH_8 (hidrato de aluminato dicálcico), com a liberação de uma grande quantidade de calor e ocupam cerca de 15 a 20% do volume de sólidos em uma pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016). Para o CPI-S é relevante não só a hidratação do C_3A , mas também a hidratação deste composto na presença de gipsita, responsável pela desaceleração da reação de hidratação e a pega instantânea do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A pega refere-se à passagem da pasta de cimento de um estado fluido para um estado rígido – em que a pasta adquire certa consistência que a torna imprópria a um trabalho, onde o processo físico-químico ocorre por meio de reações exotérmicas. O início de pega é o começo da perda da plasticidade da mistura entre a água e o cimento, acompanhada da elevação da temperatura da pasta. Já o fim de pega é quando a pasta deixa de ser deformada por uma pequena carga e começa a formar um bloco rígido.

Além da pega, outro comportamento que se destaca no cimento CPI-S, é a falsa pega, que é a denominação dada ao enrijecimento prematuro anormal do cimento em poucos minutos após a adição de água. A falsa pega difere da pega instantânea, já que não há liberação de calor importante (NEVILLE, 2016). Quando o C_3A do cimento é de baixa reatividade, como é o caso do cimento parcialmente hidratado ou cimentos carbonatados que tenham sido armazenados de forma inadequada, e ao mesmo tempo uma grande quantidade de gesso está presente no cimento, a solução irá conter uma baixa concentração de íons aluminato, mas irá rapidamente tornar-se supersaturada com relação aos íons de cálcio e sulfato, levando à rápida formação de grandes cristais de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com uma correspondente perda de consistência e, por conseguinte ocasionando a falsa pega no cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Alguns fatores corroboram para ocasionar a falsa pega no CPI-S, tais como os álcalis do cimento, ativação do C_3S por conta das altas umidades, a temperatura de moagem do clínquer e o tempo de armazenamento do cimento em silos. A influência da temperatura do cimento é a causa mais contundente que ocasiona o fenômeno de falsa pega no cimento.

Admite-se que ela está ligada à desidratação do sulfato de cálcio, quando a temperatura de operação da moagem de clínquer ou cimento se eleva. A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) parcialmente calcinada perde 75% de sua água de cristalização formando o hemi-hidrato ou basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4), que possui uma solubilidade bem maior que a gipsita e, quando misturada com água forma uma solução supersaturada que tende a depositar os cristais de dihidrato. Além disso, quando o cimento é misturado com água, ele se hidrata em cristais de sulfato de cálcio com forma de agulha. Dessa maneira, a falsa pega pode ser denominada de “pega do sulfato de cálcio”, com resultante enrijecimento da pasta (NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2016; MEHTA e MONTEIRO, 2014; BAUER, 2000).

Outro parâmetro que deve se destacar é o tempo de armazenamento do cimento em silos. Este parâmetro combinado com a temperatura pode ocasionar a falsa pega em decorrência do efeito de compactação do cimento no interior do silo. Isso causará um aumento de temperatura do cimento armazenado e, conseqüentemente reações de desidratação no CPI-S. Este tempo praticado de estocagem tem que ser suficiente para que o cimento perca calor necessário no interior dos silos, antes de ser expedido, pois este fato pode ser determinante na ocorrência de patologia no concreto.

Como a falsa pega é um parâmetro indesejável na indústria cimenteira, por conta dos altos custos de produção, principalmente de energia e matéria-prima, o seu controle torna-se necessário, justificando o estudo dos fatores que ocasionam essa anomalia no cimento CPI-S.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a influência da temperatura e o tempo de armazenamento do cimento no silo combinados, no comportamento de falsa pega do CPI-S.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar se o cimento com comportamento de falsa pega influencia nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do CPI-S;
- Avaliar se o CPI-S atende aos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos pela NBR 16697 quanto a perda ao fogo, resíduo insolúvel, teor de óxido de magnésio, teor de trióxido de enxofre, finura de retido na peneira de 75 μm , tempo de início de pega, e expansibilidade a quente, em diferentes temperaturas de moagem do cimento e tempos de armazenamento de cimento no silo;
- Avaliar os requisitos facultativos do CPI-S, tais como a massa específica, área específica Blaine, tempo de fim de pega e pasta de consistência normal;
- Caracterizar as matérias-primas quanto às suas propriedades físico-químicas, e
- Caracterizar os cimentos CPI-S tratado termicamente quanto às suas propriedades físico-químicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta capítulo serão apresentados uma visão sobre o cimento Portland e as características que o define. Além disso, enfatiza-se o comportamento da falsa pega do cimento e os fatores que influenciam para sua ocorrência no cimento Portland comum com adição (CPI-S). A revisão de literatura é instrumento indispensável para o entendimento do objetivo central do presente estudo, norteados os caminhos que levam para o seu embasamento, em livros e pesquisas recentes.

3.1 Cimento Portland: aspectos teóricos

Nesta seção é exposto a definição de cimento Portland, de quais formas são fabricados, as matérias-primas utilizadas, as principais operações unitárias empregadas no processo de fabricação, os principais controles químicos utilizados em toda a cadeia produtiva de uma indústria cimenteira e os tipos de cimento Portland existentes atualmente no Brasil.

3.1.1 Definição

A NBR 16697 (2018) define cimento Portland como um ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos.

3.1.2 Processo de fabricação do cimento Portland

O cimento é produzido essencialmente da mistura de um material cálcico, como calcário, e a sílica e alumina encontradas em argilas e o ferro. Todos combinados de acordo com suas composições químicas requeridas para a mistura (LABAHN, 1985; BATTAGIN, 2011).

De forma genérica, o processo de fabricação de cimento consiste em transformar a matéria-prima através de diversas operações unitárias. A matéria-prima crua é moída até a obtenção de um pó bastante fino, misturada intimamente em proporções predeterminadas e queimadas em um forno rotativo a uma temperatura de aproximadamente 1400°C. No forno, ocorre a sinterização do material e sua fusão parcial na forma de clínquer, que após ser resfriado recebe uma determinada quantidade de gipsita (sulfato de cálcio), sendo então novamente moído até resultar em um pó fino. O produto resultante é o cimento Portland (TARTUCE e GIOVANNETTI, 1990; METHA e MONTEIRO, 2001; NEVILLE e BROOKS, 2013; GALHARDO, 2014).

A mistura e a moagem das matérias-primas podem ser feitas tanto com uso de água como em condição seca. Daí surgem as denominações processo por via úmida e por via seca, conforme mostra a Figura 1.

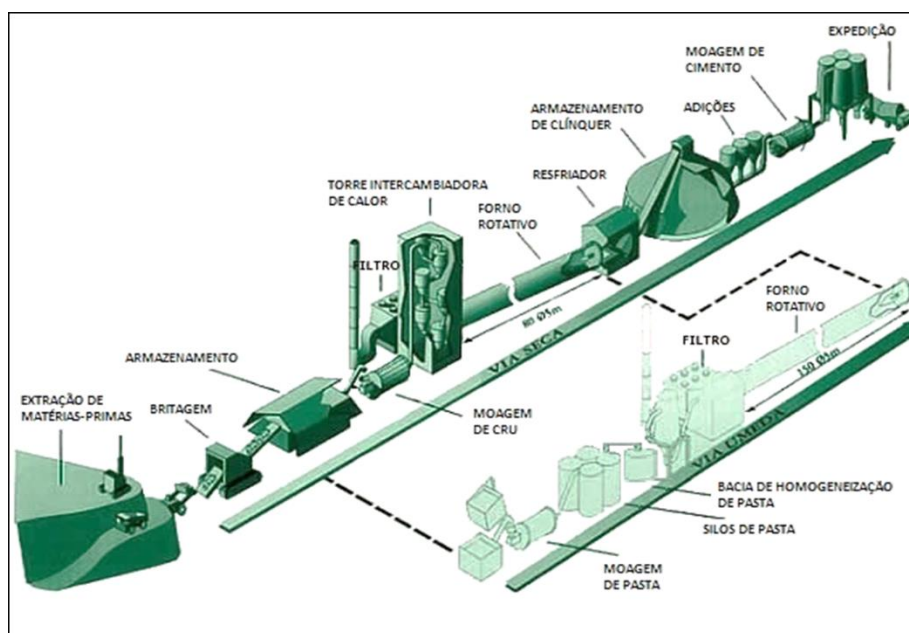


Figura 1: Fluxograma dos processos de produção via seca e via úmida.

a) Extração das matérias-primas

As matérias-primas são normalmente extraídas em jazidas subterrâneas ou a céu aberto de rochas calcárias, ou margas, localizadas geralmente nas proximidades das plantas de produção de cimentos e outros constituintes minoritários, que podem ser adicionados à mistura crua utilizados como corretivos como os materiais silicicosos (areia, quartzo),

materiais contendo alumínio (bauxita, caulim) e materiais contendo ferro (minérios de ferro, piritas).

Sendo os silicatos de cálcio os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para a produção do cimento devem suprir cálcio e sílica em formas e proporções apropriadas. Os materiais de carbonato de cálcio, que ocorrem naturalmente como pedra calcária, mármore, giz e até conchas do mar são as fontes industriais comum de cálcio, tendo argila e dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) como as principais impurezas. Já as argilas, ao invés de quartzos e arenitos, são as fontes preferidas de sílica suplementar na mistura.

As argilas também contêm óxido de alumínio (Al_2O_3), frequentemente óxidos de ferro (Fe_2O_3), e álcalis. A presença de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e álcalis na mistura de matérias-primas ajuda na formação de silicatos de cálcio a temperaturas consideravelmente mais baixas. Portanto, quando não estão presentes quantidades suficientes de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas matérias-primas principais, estes são propositalmente incorporados à mistura por adição de materiais secundários, como o minério de ferro. Como resultado, além dos silicatos de cálcio, o produto final também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

b) Britagem

O calcário extraído é transportado em caminhões até a instalação de britagem, para ser reduzido a dimensões adequadas ao processamento industrial. Na indústria de cimento, há vários tipos de britador utilizado para reduzir a granulometria da matéria-prima *in natura*. Geralmente acontece dois tipos de britagem: a primária, com uso do britador de mandíbulas, onde acontece a cominuição grossieria do material e a secundária, com o uso de britador de martelos, onde acontece a redução mais fina do material, e o controle é feito através de uma grelha de saída, onde a granulometria do material na saída gira em torno de 25 mm na malha de peneira de #170 mesh. Em seguida, há o armazenamento do calcário separado da argila e o minério de ferro.

c) Moagem de Cru e Homogeneização

A partir dessa etapa do processo há diferenciação entre via úmida e via seca. No processo por via úmida, a moagem e a homogeneização da mistura de matérias-primas são executadas em forma de pasta, contendo de 30,0 a 40,0% de água (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Já no processo por via seca, a matéria-prima britada é lançada em proporções adequadas em um moinho onde é secada e reduzida a um pó fino, denominado farinha crua. A farinha crua que tem um teor de umidade de 0,2% passa em um pré-aquecedor, geralmente do tipo de suspensão. Aí é aquecido em torno de 800°C antes de entrar no forno (NEVILLE, 2016). Em termos de energia é mais eficiente do que o processo por via úmida porque a água usada para produzir a pasta deverá ser subsequentemente evaporada antes da operação de clínquerização.

É importante salientar que para facilitar a formação dos compostos desejados no clínquer do cimento Portland é necessário que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada e com os parâmetros químicos pré-estabelecidos – os chamados módulos químicos (FSC, MS, MA) em conformidade com o processo, nos silos de homogeneização antes do tratamento térmico.

A indústria cimenteira controla a qualidade da farinha ou pasta através de parâmetros químicos relacionados aos seus óxidos principais, mostrados na Tabela 1. Os limites apresentados dos parâmetros podem sofrer variações de acordo com as condições do processo de fabricação.

Tabela 1- Principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira.

Parâmetros Químicos	Fórmula	Faixa de Trabalho
FSC – Fator de Saturação da cal	$FSC = \frac{100 \times CaO}{2,8 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3}$	90 – 100
MS – Módulo de Sílica	$MS = \frac{Si_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2,2 – 2,6
MA – Módulo de Alumina	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,5 – 2,5

Segundo Duda (1977), o FSC está estreitamente relacionado às proporções de cal livre (CaO_L), alita e belita no clínquer. O aumento do FSC, com o teor de cal livre fixo, implica no aumento do conteúdo de alita e diminuição da belita, com o aumento da resistência mecânica à compressão do cimento, principalmente em relação às resistências iniciais, de 3 e 7 dias. Já para um FSC superior a 100, é formado excesso de cal livre e, conseqüentemente, decréscimo da resistência. É importante ressaltar também que, um aumento do FSC vai fazer

com que o forno consuma mais combustível, devido à maior demanda energética para a descarbonatação do CaCO_3 .

O valor de MS, numa dada temperatura, é inversamente proporcional ao conteúdo de uma das fases do processo de clinquerização, a denominada fase líquida e diretamente proporcional ao conteúdo de alita e belita. A primeira favorece a reação de consumo de CaO , com formação de alita e, também, a formação de colagem no revestimento do interior dos fornos formado pelos tijolos e concretos refratários. Dessa forma, um valor baixo de MS é favorável ao processo de clinquerização. Em contrapartida, a elevação do MS ocasiona aumento da temperatura máxima, significando maior consumo energético (SHIMADA, 1999).

Segundo Taylor (1997), o módulo de alumina (MA), controla a composição e a viscosidade da fase líquida, com influência significativa na temperatura e no processo de clinquerização. Os óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 agem como fundentes, proporcionando economia no consumo energético.

d) Clinquerização

Este processo de queima do material cru moído e homogeneizado é a operação unitária mais crítica dentro de uma indústria cimenteira. É nessa etapa onde ocorre as reações de transformação da matéria-prima *in natura* em clínquer e onde se despende os maiores gastos de energia.

Nos fornos das unidades de via úmida, para a produção do clínquer é necessário fornecer energia em excesso para proceder primeiro à evaporação da água contida na matéria-prima. Os fornos de via seca não usam água para moer a matéria-prima e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino, denominado cru ou farinha. Enquanto os processos de via úmida necessitam de altos valores de energia térmica acima de 5000 MJ, por tonelada de clínquer, um processo por via seca que opera com forno rotativo com pré-aquecedor e pré-calcinador de cinco ou seis estágios pode consumir somente 3000 MJ de energia térmica por tonelada de clínquer produzida (SILVA, 1994). Atualmente no Brasil, mais de 99% de toda a produção de cimento Portland é efetuada em fornos por via seca (SNIC, 2010).

O forno é levemente inclinado e a mistura é carregada pela extremidade superior enquanto o carvão pulverizado (ou outra fonte de calor) é insuflado por um jato de ar na extremidade mais baixa do forno, onde a temperatura pode alcançar 1500°C . A quantidade de carvão necessária para a produção de uma tonelada de cimento varia entre 100 kg e 350 kg, o

comprimento, o diâmetro e a rotação dependem do processo utilizado. Atualmente, também são utilizados gás e outros materiais combustíveis (NEVILLE e BROOKS, 2013).

O forno rotativo é instalado horizontalmente, com uma inclinação que varia entre 2 a 4°, através do qual circulam em contracorrente os gases de aquecimento resultantes da queima de um combustível, e a matéria-prima para a produção do clínquer de modo que várias reações químicas ocorram ao longo do forno. Os fornos estão revestidos internamente com material refratário que protege a sua carcaça de aço, o que faz com que seja dificultada a perda de calor para o exterior.

Inicialmente a água é eliminada e CO₂ é liberado do carbonato de cálcio. Na sequência o material seco passa por uma série de reações químicas, até que finalmente, na parte mais quente do forno, cerca de 20 a 30% do material se liquefaz e óxido de cálcio, sílica e alumina se recombina. A massa se funde na forma de esferas com diâmetros variáveis entre 3 e 25 mm, sendo esse material conhecido como clínquer (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Posteriormente, o clínquer passa por resfriadores que proporcionam meios para uma troca de calor com o ar a ser utilizado na combustão do carvão pulverizado e posteriormente é armazenado em silos ou em galpões.

e) Moagem de Cimento

A moagem de cimento é a responsável por moer o clínquer resfriado, um material bastante duro, em conjunto com a gipsita, o sulfato de cálcio dihidratado, porque o clínquer reage até mesmo com a umidade do ar, endurecendo rapidamente, logo, é necessária a adição de sulfato de cálcio para retardar o tempo de pega (OLIVEIRA e CREPALDI, 2017). O material moído, ou seja, o cimento, tem cerca de $1,1 \times 10^{12}$ partículas por quilograma. Nesta operação unitária acontece a produção dos diversos tipos de cimento, a depender do tipo de adição que é moído junto ao clínquer e a gipsita. Após ser processado no sistema de moagem, o cimento é transportado para os silos de armazenamento.

Nesta etapa de moagem de cimento diversos parâmetros são controlados afim de produzir o cimento dentro dos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos pela NBR 16697 (2018). Dentre estes parâmetros, a temperatura do cimento pode ocasionar alteração em seu comportamento físico-químico, como a falsa pega. Nesta etapa é adicionada ao clínquer a gipsita, ajudando a retardar a reação de hidratação do C₃A, que é a fase do clínquer que apresenta maior reatividade com a água. Durante a moagem pode ocorrer a

desidratação da molécula de gipsita, em função do aquecimento deste material no interior do moinho em função das elevadas temperaturas de moagem. Isso pode ocasionar a falsa pega do cimento produzido, uma vez que o produto formado pela desidratação da gipsita é a basanita, composto mais solúvel que a gipsita e quando colocado em contato com a água o sistema instantaneamente ficará rígido.

Outro parâmetro que deve se destacar é o tempo de armazenamento do cimento em silos. Este parâmetro pode ocasionar a falsa pega, em decorrência do efeito de compactação do cimento no interior do silo, ocasionando um aumento de temperatura do cimento armazenado, e conseqüentemente reações de desidratação no CPI-S. Geralmente nos silos há sistemas de aeração, que faz com que o cimento fique em constante movimentação, evitando que haja esse aumento de temperatura do cimento. Este tempo praticado de estocagem tem que ser suficiente para que o cimento perca calor necessário no interior dos silos, antes de ser expedido, pois este fato pode ser determinante na ocorrência de patologia no concreto.

f) Expedição

A última etapa deste conjunto de operações unitárias que há no processo de produção de cimento é a expedição de cimento, que pode se dar na forma de sacos de 50 kg, big-bags e caminhões graneleiras.

3.1.3 Química do cimento Portland

Na química do cimento Portland é necessário conhecer os compostos formadores do clínquer e a finalidade de cada um na composição final do cimento. Assim, é realizada abordagem das matérias-primas utilizadas, e em seguida, a funcionalidade de cada componente formador do cimento.

a) Matérias-primas

As matérias-primas usadas na fabricação do cimento Portland se constituem, principalmente, de calcário (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), que representam aproximadamente 95 a 96% da composição do cimento. Esses compostos reagem entre si ao longo do forno, dando origem a uma série de produtos complexos, e apesar de ter uma pequena quantidade de cal não combinada com os componentes silicatos, é alcançado um estado de equilíbrio químico. No entanto, o equilíbrio não se mantém durante o

resfriamento, e a velocidade de resfriamento afeta o grau de cristalização e a quantidade de material amorfo, conhecido como fase vítrea, presente no clínquer resfriado. Essa fase vítrea difere consideravelmente das propriedades dos compostos cristalinos de mesma composição química.

Além das matérias-primas principais, outros compostos em menor proporção são encontrados no cimento, como o óxido de magnésio (MgO) e uma pequena porcentagem de anidrido sulfúrico (SO_3), que é adicionado após a calcinação para retardar o tempo de pega do produto. Tem ainda, como constituintes menores, as impurezas, óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e outras substâncias de menor quantidade. Os óxidos de potássio e sódio constituem os denominados álcalis do cimento (KIHARA *et. al*, 1980).

As características do cimento são consequência direta das composições das matérias-primas, principalmente do clínquer, e o gesso, modificadas pelas mudanças introduzidas nos processos de moagem e armazenamento.

b) Composição do cimento Portland

Na caracterização do cimento Portland é imprescindível o conhecimento sobre o clínquer e os compostos formados a partir dele. Na Tabela 2 estão destacados os compostos principais do cimento, juntamente com sua composição em óxidos e abreviações. Essa designação abreviada, utilizada pela química do cimento, descrevem os óxidos por letras, assim denominadas: $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. E no cimento hidratado temos o H_2O , representado por H (NEVILLE e BROOKS, 2013 e BENMOHAMED *et al.*, 2016).

Tabela 2- Principais compostos do cimento Portland.

Nome do Composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Os constituintes discriminados na Tabela 2 correspondem a mais de 95% da composição do cimento e as quantidades relativas dos minerais do clínquer são de

fundamental importância nas propriedades do cimento (MTARFI *et al*, 2017). A composição potencial é calculada então, a partir da quantidade medida de óxidos presentes no clínquer, admitindo-se a ocorrência da cristalização total dos produtos do equilíbrio.

A operação de determinação da composição potencial do cimento Portland normalmente usada para cálculo é baseada no método de composição de Bogue, onde publicou em 1929 um estudo em que desenvolveu o método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas. As equações propostas por Bogue são apresentadas a seguir. Lembrando que os termos em parênteses são as concentrações dos óxidos.

$$C_3S = 4,07 (CaO) - 7,60 (SiO_2) - 6,72 (Al_2O_3) - 1,43 (Fe_2O_3) \quad (1)$$

$$C_2S = 8,60 (SiO_2) + 1,08 (Fe_2O_3) + 5,07 (Al_2O_3) - 3,07 (CaO) \quad (2)$$

$$C_3A = 2,650 (Al_2O_3) - 1,692 (Fe_2O_3) \quad (3)$$

$$C_4AF = 3,043 (Fe_2O_3) \quad (4)$$

Esse cálculo, idealizado por Bogue em 1929, baseia-se na análise química do clínquer ou cimento e parte do pressuposto que os compostos principais do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) possuem uma composição exata e são totalmente cristalizados, daí então o termo potencial (NEVILLE e BROOKS, 2013). Embora usado correntemente na indústria, apresenta várias limitações. De fato, esse método leva em consideração uma temperatura de clínquerização irreal próxima a 2.000°C, perfeita combinação dos óxidos, existência de equilíbrio entre C_3S , C_2S e fase líquida, e que este estado seja mantido durante o resfriamento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

c) Silicato tricálcico (C_3S)

O silicato tricálcico (C_3S) ou alita é um composto do clínquer de cimento Portland que se apresenta sob grande número de polimorfos, porém que apresentam pouca variação da sua estrutura cristalina. É um dos constituintes essenciais do clínquer (40 a 70%), com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento (TAYLOR, 1997; PLISKIN, 1993).

d) Silicato dicálcico (C_2S)

O silicato dicálcico (C_2S) apresenta cinco polimorfos bem definidos, sendo que, ao contrário do C_3S , os polimorfos apresentam estruturas cristalinas claramente diferentes. Belita é a denominação dada à solução sólida envolvendo o silicato dicálcico em suas diferentes fases, que são estabilizadas a depender das condições de resfriamento e da presença de óxidos menores (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) em sua estrutura cristalina. Embora ocorra em proporções menos expressivas que a alita, é um dos constituintes principais do clínquer Portland, com contribuição significativa nas resistências mecânicas do cimento a idades avançadas (GOBBO, 2003).

e) Aluminato tricálcico (C_3A)

O C_3A é um dos compostos do clínquer Portland formados a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização e o conteúdo desse composto é variável (em torno de 0 e 10%). Na indústria o clínquer normalmente contém formas de aluminato cúbico ou ortorrômbico, isoladas ou combinadas (CAMPBELL, 1999).

A presença de C_3A no cimento é indesejável, sua contribuição é pouca para a resistência do cimento, exceto nas primeiras idades. Quando a pasta enrijecida é atacada por sulfatos, a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) pode causar degradação do concreto. Apesar disso a presença do aluminato de cálcio na composição do cimento facilita a combinação do óxido de cálcio com a sílica (NEVILLE e BROOKS 2013).

f) Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)

Fase ferrítica C_4AF ou brownmillerita é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, também designado na indústria do cimento por ferrita. Supõe-se que C_4AF seja a composição mais estável sendo utilizada para representar a solução sólida como um todo (GOBBO, 2003). Fase ferrítica compõe de 5-15% de clínquer de cimento Portland comum. A taxa em que reage com a água parece ser um pouco variável, talvez devido a diferenças em composição ou outras características, mas em geral é inicialmente alta e intermediária entre aquelas da alita e belita em idades mais avançadas (TAYLOR, 1992). Ao comparar com os outros três compostos, não afeta significativamente o comportamento do cimento. Entretanto, ele reage com a gipsita para formar sulfoferrito de cálcio e sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos (NEVILLE, 2016).

Além dos quatro principais compostos, tem-se ainda outros constituintes mineralógicos secundários: cal livre, periclásio e sulfato alcalino.

g) Cal livre (CaO_L)

A cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clinquerização e são sempre encontrados sob a forma de cristais arredondados e sempre associados à alita e a fase líquida. Na maioria das vezes, a cal livre não coexiste com o C_2S , uma vez que uma combinação entre ambos resultaria no C_3S . A única exceção ocorre na transformação do C_3S em C_2S e CaO livre secundário, isto é, a decomposição de uma fase instável a temperaturas mais baixas. Isto ocorre quando a velocidade de resfriamento do clínquer é realizada de forma lenta.

h) Periclásio

O periclásio está presente no clínquer rico em MgO , produzido a partir de calcários magnesianos, quando o teor de magnésio é superior a 2%, em que o excedente se cristaliza como periclásio. Segundo Gobbo (2003), o periclásio é um componente de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e, por isso, indesejável. Tem de ser ressaltado que o seu excesso também é indesejável, por sofrer lenta expansão no concreto.

i) Sulfatos alcalinos

Os sulfatos alcalinos ocorrem em várias formas cristalinas dos sistemas hexagonal e ortorrômbico e são formados pela reação entre SO_3 e os óxidos de sódio e potássio (Na_2O e K_2O), conhecidos como os álcalis, apesar da existência de outros álcalis no cimento. Segundo Neville (2016), estes álcalis reagem com alguns agregados e os produtos dessa reação álcali-agregado causam a desintegração do concreto e influenciam principalmente na velocidade de desenvolvimento de resistência do cimento. O SO_3 geralmente está contido nos derivados dos combustíveis, como o coque de petróleo e também na gipsita.

Dessa forma, pode-se constatar que a composição química dos constituintes presentes no clínquer e as diferenças em sua estrutura cristalina influenciam fatores como a cinética de hidratação e a reatividade com a água, assim como as características microestruturais dos produtos de hidratação formados. Dessas fases, o C_3A e o C_3S são os constituintes mais reativos do clínquer de cimento Portland (AÏTCIN e FLATT, 2016).

3.1.4 Tipos de cimento Portland

Segundo a NBR 16697 (2018) há no Brasil 11 tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição e aplicação, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Tipos de Cimento Portland.

Sigla	Nome Técnico	Norma
CPI	Cimento Portland Comum	NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos
CPI-S	Cimento Portland comum com adição	
CPII-E	Cimento Portland composto com escória de alto-forno	
CPII-Z	Cimento Portland composto com material pozzolânico	
CPII-F	Cimento Portland composto com material carbonático	
CPIII	Cimento Portland de alto-forno	
CPIV	Cimento Portland pozzolânico	
CPV-ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial	
CP-RS	Cimento Portland resistente a sulfatos	
CP-BC	Cimento Portland de baixo calor de hidratação	
CPB	Cimento Portland branco	

O cimento Portland comum com adição – CPI-S, obtido pela moagem de clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, uma ou duas formas de sulfato de cálcio, tem adição de 6 a 10% da massa de material carbonático a ser processada na moagem de cimento (PILAR *et. al.*, 2016; DEMIRHAN *et. al.*, 2019). Essa fonte de material carbonático tem que conter no mínimo 75% de CaCO_3 (NBR 16697, 2018).

A Tabela 4 estabelece os limites mínimos e máximos admissíveis na composição de cada tipo de cimento.

Tabela 4- Limite de composição do cimento Portland (porcentagem de massa).

Designação normalizada – cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + Sulfato de Cálcio	Escória Granulada de Alto Forno	Material Pozolânico	Material Carbonático
Comum sem adição	CPI	95 – 100		0 – 5	
Comum com adição	CPI-S	90 – 94	0	0	6 – 10
	CPII-E	51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
	CPII-Z	71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Composto	CPII-F	75 – 89	0	0	11 – 25
	CPIII	25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Alto-forno	CPIV	45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Pozolânico	CPV-ARI	90 – 100	0	0	0 – 10
Alta resistência inicial	CPB	75 – 100	-	-	0 – 25
Branco estrutural		50 – 74	-	-	26 – 50
Branco não estrutural					

Segundo a NBR 16697 (2018), quaisquer um dos cinco tipos básicos (CPI, CPII, CPIII, CPIV e CPV-ARI) podem ser considerados resistentes aos sulfatos e de baixo calor de hidratação respectivamente, desde que obedeçam algumas condições de ensaios contidas na norma correspondente.

3.2 Hidratação do CPI-S

O termo hidratação consiste na totalidade de mudanças que ocorrem quando o cimento anidro, ou uma de suas fases constituintes, é misturada com água, sofrendo uma série de reações químicas que irão provocar o enrijecimento do sistema. Cada uma das reações ocorre em tempos e taxas diferentes (BASTOS, 2016). Na presença de água, os silicatos – que representam cerca de 75% do cimento Portland, e aluminatos do cimento Portland se hidratam, formando compostos hidratados que, com o passar do tempo, produzem uma massa sólida e resistente (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Ainda hoje o processo de hidratação do cimento é extremamente complexo e não é totalmente compreendido, existindo várias teorias sobre alguns dos fenômenos envolvidos (NEVILLE, 2016; ANDRADE, 2017). O processo de hidratação envolve muito mais do que a união de moléculas de água aos compostos originais do cimento. Embora sejam formados

alguns hidratos simples, como, por exemplo, Ca(OH)_2 , ocorre um processo complexo de dissolução e precipitação, implicando em uma reorganização dos compostos originais do cimento para formarem novos compostos hidratados.

Com o intuito de obter um claro entendimento das mudanças físicas e químicas durante o processo de hidratação do cimento Portland, nos tópicos a seguir serão mostrados os processos de hidratação do CPI-S e as reações de hidratação dos aluminatos, silicatos e do hidróxido de cálcio separadamente.

3.2.1 Processo de Hidratação

Segundo Neville e Brooks (2013), a hidratação dos compostos de cimento é dada por reações exotérmicas. A quantidade de calor liberada por grama de cimento anidro até a hidratação completa a uma dada temperatura é definida como o calor de hidratação. A temperatura em que ocorre a hidratação afeta fortemente a velocidade de desenvolvimento de calor, que para fins práticos é mais importante que o calor total de hidratação.

A Figura 2 mostra a curva calorimétrica da hidratação do cimento Portland.

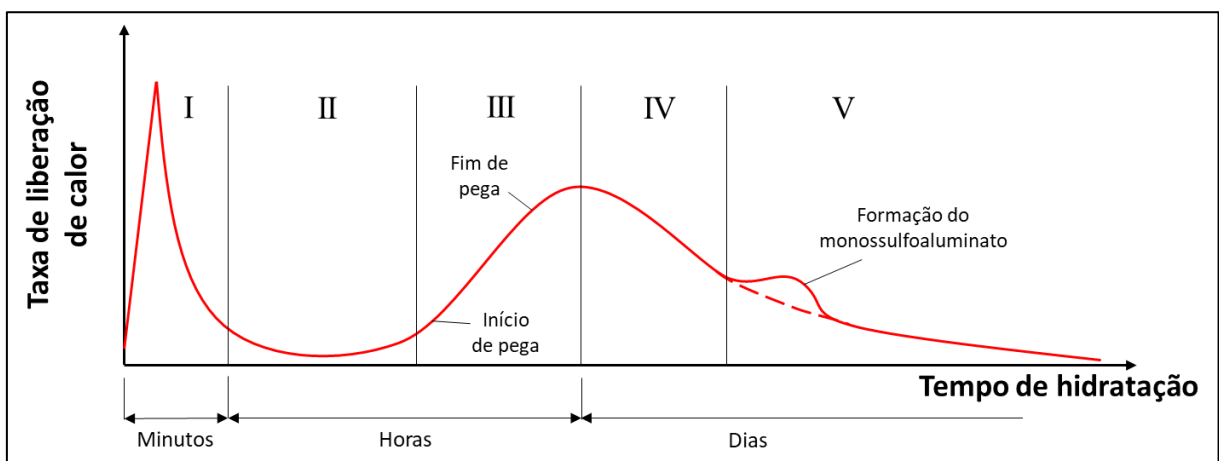


Figura 2: Representação esquemática da hidratação do cimento Portland.

Fonte: Adaptada Manzano, 2016

O estágio I – dissolução inicial, acontece nos primeiros minutos logo após a adição da água, quando os grãos de cimento começam a reagir e os componentes facilmente solúveis

em água como álcalis, sulfato de cálcio começam a se dissolver (AGOSTINHO, 2017). Nesta fase, pode ser visto o primeiro pico da evolução do calor de hidratação, bastante elevado e curto, caindo bruscamente. A principal reação deste pico envolve a dissolução do aluminato tricálcico (C_3A) e do sulfato de cálcio ($CaSO_4$), formando etringita. Passados alguns minutos, um gel amorfo rico em alumina e silicato (também com um alto teor de cálcio e sulfato) é formado ao redor da superfície dos grãos de cimento (AGOSTINHO, 2017).

O estágio II – período denominado de dormência, também conhecido como período de indução, em que a velocidade é bastante baixa. Esse período dura entre uma e duas horas e, durante ele, a pasta de cimento é trabalhável (NEVILLE, 2016; BIANCHI, 2014).

O estágio III – aceleração, é responsável pelo segundo pico exotérmico. Em determinado momento, a camada superficial é rompida, possivelmente pelo mecanismo de osmose ou pelo crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio. É causado pela supersaturação iônica da fase aquosa (mecanismo de dissolução-precipitação). Nesta fase, os principais constituintes do cimento, o silicato tricálcico (C_3S) e o silicato dicálcico (C_2S), reagem com a água e formam rapidamente o silicato de cálcio hidratado amorfo (C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). A velocidade de hidratação e, portanto, a liberação de calor aumenta lentamente, e os produtos de hidratação dos grãos individuais entram em contato entre si, ocorrendo a perda de trabalhabilidade, ou seja, a pega do cimento (MANZANO, 2016).

Após esse pico, dar-se início o estágio IV – desaceleração, com a redução da taxa de calor, devido à baixa concentração de íons na solução. A velocidade de hidratação diminui por um longo período, sendo a difusão através dos poros dos produtos hidratados o fator de controle. A hidratação agora é controlada pelo mecanismo topoquímico (AGOSTINHO, 2017).

Por fim, o estágio V – caracterizada pela reação lenta. Como na maioria dos cimentos, ocorre uma retomada da velocidade de hidratação, há como resultado um terceiro pico, menor do que os anteriores. Esse pico é associado à retomada da reação do C_3A após o esgotamento do sulfato de cálcio, ocasionando a formação de monossulfoaluminato (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

3.2.2 Hidratação dos aluminatos

Segundo Neville (2016), a quantidade de C_3A presente na maioria dos cimentos é relativamente baixa, cerca de 15 a 20%, mas seu comportamento e seu relacionamento estrutural com as outras fases no cimento o tornam um composto bastante importante nas reações de hidratação. O aluminato tricálcico hidratado forma um material intersticial prismático escuro, possivelmente com outras substâncias em solução sólida e frequentemente, se apresenta na forma de placas circundadas pelos silicatos de cálcio hidratados.

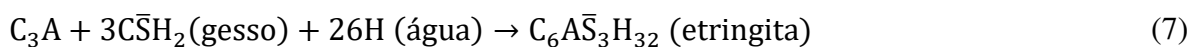
A reação de C_3A com a água é imediata, formando hidratos cristalinos, como C_3AH_6 (hidrato de aluminato tricálcico), C_4AH_{13} (quarto hidrato de aluminato de cálcio) e C_2AH_8 (hidrato de aluminato dicálcico), com a liberação de uma grande quantidade de calor conforme mostra as Equações 5 e 6. Para o cimento Portland é relevante não só a hidratação do C_3A , mas também a hidratação deste composto na presença de gipsita, responsável pela desaceleração da reação de hidratação daquele aluminato. Esse efeito de retardo pode ser explicado pelo fato de que quando a gipsita e álcalis entram em solução rapidamente, a solubilidade do C_3A é reduzida na presença de hidroxila, sulfato e álcalis (MEHTA e MONTEIRO, 2014).



Em que $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $H = H_2O$.

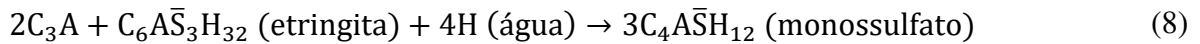
No processo de hidratação do C_3A , dependendo da concentração de aluminato e íons sulfato na solução, pode-se precipitar a etringita – trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou o monossulfato – monossulfoaluminato de cálcio hidratado. O primeiro se cristaliza como pequenas agulhas prismáticas, enquanto o segundo se cristaliza como finas placas hexagonais.

A Equação 7 mostra a reação química de formação da etringita, o primeiro hidrato a se cristalizar por causa da alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora da hidratação, contribuindo para o enrijecimento, a pega e o desenvolvimento da resistência inicial.



Em que: $\bar{S} = SO_3$

Em seguida, após o sulfato ter sido consumido, quando a concentração de íons aluminato volta a se elevar devido à nova hidratação de C_3A e C_4AF , a etringita se torna instável e é gradualmente convertida para a fase monossulfato conforme evidencia a Equação 8, que é o produto final da hidratação de cimentos Portland que contenham mais de 5% de C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 2014).



3.2.3 Hidratação dos silicatos

Segundo Neville e Brooks (2013), os dois silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) são os principais compostos constituintes do cimento, sendo que o primeiro sofre hidratação muito mais rápida do que o segundo. Além disso, os dois silicatos cálcicos, durante sua hidratação formam o silicato cálcico hidratado (C-S-H) que desempenha um papel dominante na determinação das propriedades mecânicas, físicas e químicas do concreto (GARTNER *et al.*, 2017). No entanto, é bom ressaltar que nos cimentos, os silicatos de cálcio contêm pequenas impurezas de óxidos presentes no clínquer que exercem um forte efeito nas propriedades dos silicatos hidratados.

A notação C-S-H não implica uma composição química fixa e normalmente contém pequenas quantidades de Al, Fe, Mg e outros íons. Esta fase compõe de 50% a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada, sendo, portanto, a fase mais importante, determinando as propriedades da pasta. Sua morfologia varia desde fibras pouco cristalinas até redes reticulares e sua resistência é atribuída, principalmente, às forças de Van der Waals (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014) e Neville e Brooks (2013), fazendo a consideração aproximada de que o $C_3S_2H_3$ é o produto final da hidratação completa tanto do C_3S como do C_2S , descrevem as reações envolvendo cada composto segundo as Equações 9 e 10, respectivamente:

Para o C_3S :



Para o C_2S :



Como a velocidade de reação do C_3S é muito maior do que a do C_2S , faz com o que o silicato tricálcico tenha maior significância para o tempo final da pega e para o ganho de resistência inicial da pasta de cimento hidratada do que o silicato dicálcico.

3.2.4 Hidratação do hidróxido de cálcio

Os cristais de hidróxido de cálcio, conhecido também como portlandita, constituem de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratado. Ao contrário do C–S–H, o hidróxido de cálcio tem a sua estequiometria definida, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Isso tende a causar a formação de grandes cristais com morfologia prismática hexagonal distinta. A morfologia costuma variar de indefinível a pilhas de grandes placas e é afetada pela disponibilidade de espaço, temperatura de hidratação e impurezas presentes no sistema. Comparado à estrutura cristalina C–S–H, a sua potencial contribuição à resistência do concreto é limitada devido à área superficial consideravelmente mais baixa.

3.3 Pega do cimento Portland

A pega refere-se à passagem da pasta de cimento de um estado fluido para um estado rígido, onde o processo físico-químico ocorre por meio de reações exotérmicas. Segundo Bauer (2000) é um fenômeno que compreende a evolução das propriedades mecânicas da pasta no início do processo de endurecimento, propriedades essencialmente físicas, consequentes, entretanto, de um processo químico de hidratação. É um fenômeno definido como o momento em que a pasta adquire certa consistência que a torna imprópria a um trabalho.

De acordo com Polari (2007), uma explicação da mudança de um estado fluído para um estado rígido, é que durante a hidratação, a formação de portlandita (C–H), de etringita não bloqueante e principalmente de C–S–H (silicato de cálcio hidratado), produz uma rede cada vez mais entrelaçada, cujas pontes hidrato-anidro contribuem para o aumento da

viscosidade da pasta. Portanto, ela adquire, uma certa coesão que aumentará progressivamente durante a formação dos hidratos.

Segundo Neville (2016), ainda que durante a pega a pasta ganhe alguma resistência, para efeitos práticos é importante distinguir pega de endurecimento, já que este se refere ao ganho de resistência da pasta de cimento após a pega. A partir de um certo tempo após a mistura, quando o processo de pega alcança determinado estágio, a pasta não é mais trabalhável, não admite operação de remistura. Tal período de tempo constitui o prazo disponível para as operações de manuseio das argamassas e concretos, após o qual esses materiais devem permanecer em repouso, em sua posição definitiva, para permitir o desenvolvimento do endurecimento.

3.3.1 Tempos de pega do cimento

O início de pega é o começo da perda da plasticidade da mistura entre a água e o cimento, acompanhada da elevação da temperatura da pasta. Já o fim de pega é quando a pasta deixa de ser deformada por uma pequena carga e começa a formar um bloco rígido.

Segundo a NBR 16607 (2017), tempo de início de pega é, em condições de ensaio normalizados, o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de $(6,0 \pm 2,0)$ mm da placa base. E o tempo de fim de pega, é o intervalo de tempo decorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta.

3.3.2 Parâmetros que influenciam a pega do cimento Portland

A pega do cimento pode ser afetada por diversos parâmetros de natureza física, tais como a finura, umidade relativa do ar, amassamento e temperatura, ou químico, como por exemplo, C_3S , C_3A , CaO livre e aditivos químicos.

a) Finura

A granulometria do cimento age de maneira direta sobre o tempo de pega. Quando se aumenta a finura do cimento, ocorrerá o aumento da área específica e as partículas finas são rapidamente hidratáveis, ou seja, mais rápido ele reagirá. Considera-se geralmente que as

partículas de cimento maiores que 45 μm são difíceis de hidratar e aquelas maiores que 75 μm nunca se hidratam completamente. Logo, a taxa de reatividade, e consequentemente o início do tempo de pega, pode ser aumentada através de uma moagem mais fina do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

b) Amassamento

Segundo Polari (2007), se o amassamento da pasta for muito enérgico, há uma tendência de acelerar as reações de hidratação, e assim, reduzir o tempo de pega. Essa hipótese pode ser explicada pela fragmentação e desaglomeração dos grãos de cimento, surgindo assim novas superfícies mais reativas.

De acordo com Pinheiro (2008), quanto maior a quantidade de água de amassamento, maior o intervalo de tempo necessário para saturar a solução. Isto causa a ampliação do período de indução retardando o início da precipitação dos cristais de dihidrato e, por conseguinte, aumenta o tempo de pega.

c) Umidade relativa do ar

Quando o cimento é colocado em um ambiente úmido, a umidade presente no meio pode alterar a reatividade dos aluminatos e se combinar com os sulfatos alcalinos podendo formar até mesmo a etringita.

Durante a aeração podem estar presentes alguns cristais de hidratos no cimento (partículas muito finas ou cristais de material hidratado). Esses cristais possibilitariam uma aceleração das reações de hidratação e pega do cimento, na medida em que promoveriam a precipitação de novos hidratos derivados dos íons em solução.

d) Temperatura do ambiente

A temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam a cinética química de hidratação. Quanto maior a temperatura, mais rapidamente e mais intensa será a hidratação do cimento Portland. Porém, uma diminuição da temperatura desacelerará as reações de hidratação e consequentemente o tempo de pega, principalmente se a temperatura for muito baixa.

Segundo Neville (2016), o tempo de pega do cimento diminui com o aumento da temperatura, mas acima de cerca de 30°C, pode-se observar um efeito inverso. A temperaturas baixas a pega é retardada.

e) Composição mineralógica do clínquer

A composição mineralógica do clínquer é um parâmetro importante para a pega do cimento. Um menor tempo de pega pode ser observado nos cimentos ricos em C_3A e C_3S , visto que a hidratação desses compostos pode ser acelerada pela CaO livre do clínquer.

De acordo com Oliveira e Crepaldi (2017), no cimento Portland, a quantidade de C_3A (tri aluminato de cálcio) livre para reagir com a água promove a pega imediata. Adiciona-se, então sulfato de cálcio para neutralizar parte do C_3A , diminuindo a velocidade da hidratação e, conseqüentemente, aumentando o tempo de pega.

Já o impacto da cal livre no tempo de início da pega é significativo. Genericamente, um aumento de 1% da CaO livre, se traduz por uma diminuição do tempo de pega médio. O efeito acelerador da CaO livre é mais pronunciado abaixo de 1%. Isto pode estar relacionado ao fato de que, em baixos teores, a CaO livre é totalmente hidratada, formando $Ca(OH)_2$, que é muito ativa, o que não ocorre em clínquer que contém entre 2 e 3% de cal livre (AÏTCIN e FLATT, 2016).

f) Aditivos químicos

Os aditivos químicos são usualmente utilizados com os seguintes objetivos: melhorar a trabalhabilidade, retardar ou acelerar a pega do cimento, melhorar a durabilidade, reduzir a água da mistura e melhorar a cura e a impermeabilidade do concreto. De forma geral, os aditivos utilizados nas pastas de cimento, argamassa e concretos tem a finalidade de melhorar algumas propriedades que não são possíveis de contornar com os materiais básicos. De acordo com Bastos (2016), dentre todos os tipos de aditivos existentes para o concreto, os redutores de água (plastificantes/superplastificantes) – também conhecidos como dispersores – são os mais usados no mundo.

3.4 Falsa pega

A falsa pega é a denominação dada ao enrijecimento prematuro anormal do cimento em poucos minutos após a adição de água. A falsa pega difere da pega instantânea, já que não há liberação de calor importante (CHUNG *et al.*, 2017). No entanto é um processo reversível, uma vez que, remisturando a pasta, sem adição de água, a plasticidade é restabelecida até entrar em pega de modo normal e sem perda de resistência (NEVILLE, 2016).

Quando o C_3A do cimento é de baixa reatividade, como é o caso do cimento parcialmente hidratado ou cimentos carbonatados que tenham sido armazenados de forma inadequada, e ao mesmo tempo uma grande quantidade de gesso está presente no cimento, a solução irá conter uma baixa concentração de íons aluminato, mas irá rapidamente tornar-se supersaturada com relação aos íons de cálcio e sulfato.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), esta situação vai levar à rápida formação de grandes cristais de gesso, com uma correspondente perda de consistência e, por conseguinte, ocasionando a falsa pega no cimento.

3.4.1 Fatores que influenciam a falsa pega do cimento Portland

Apesar da falsa pega ser combatida pela remistura do concreto, sem adição de mais água, os ensaios nas fábricas de cimento geralmente garantem que o cimento esteja livre dessa ocorrência. Embora isso não seja fácil, a trabalhabilidade será melhorada. Alguns fatores corroboram para ocasionar a falsa pega, tais como os álcalis do cimento, ativação do C_3S por conta das altas umidades, temperatura de moagem do clínquer e tempo de armazenamento do cimento em silos.

a) Álcalis do Cimento

De acordo com Neville e Brooks (2013), uma das causas da falsa pega pode ser associada aos álcalis do cimento. Eles podem carbonatar durante o armazenamento, sendo que os carbonatos alcalinos reagem como $Ca(OH)_2$ liberado na hidrólise do C_3S , formando $CaCO_3$. Esse composto se precipita e provoca o enrijecimento da pasta.

b) Ativação do C_3S devido Alta Umidade

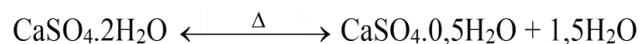
A falsa pega pode vir a ocorrer devido à ativação do C_3S pela aeração em teores de umidade relativamente altos. A água é adsorvida nos grãos de cimento, e essas superfícies recentemente ativadas podem se combinar muito rapidamente com mais água durante a mistura. Essa hidratação acelerada resultaria na falsa pega (NEVILLE, 2016).

3.4.2 Temperatura do cimento

A influência da temperatura do cimento é a causa mais contundente que ocasiona o fenômeno de falsa pega no cimento. Admite-se que ela está ligada à desidratação do sulfato de cálcio, quando a temperatura de operação da moagem de cimento se eleva acima de 110°C. Segundo Juenger (2011), o sulfato de cálcio pode ser utilizado na forma dihidrato, hemi-hidrato ou anidra.

A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) parcialmente calcinada perde 75% de sua água de cristalização formando o hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4), que possui uma solubilidade de aproximadamente três vezes maior que a gipsita e, quando misturada com água forma uma solução supersaturada que tende a depositar os cristais de dihidrato (CHUNG *et al.*, 2012). Além disso, quando o cimento é misturado com água, ele se hidrata em cristais de sulfato de cálcio com forma de agulha. Dessa maneira, a falsa pega pode ser denominada de “pega do sulfato de cálcio”, com resultante enrijecimento da pasta (HAVARD e GJORV, 1997; BAUER, 2000; MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2016).

A obtenção das espécies químicas de sulfato de cálcio, em função do aumento de temperatura, pode ser representada pela reação de transformação do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) a partir de 130 °C, conforme discutido por (JOHN e CINCOTTO, 2007). Onde o hemi-hidrato formado não tem ação retardadora de pega na pasta de cimento.



Segundo Pinheiro (2011), em estudo realizado o hemi-hidrato de sulfato de cálcio é a primeira espécie química da desidratação da gipsita, cujo processo de reação tem início à temperatura de 106 °C. Segundo Calvo (2003), temperaturas acima de 125 °C pode maximizar a ocorrência da desidratação da gipsita, corroborando para que o cimento tenha comportamento de falsa pega.

3.4.3 Tempo de armazenamento do cimento em silos

A influência do tempo de armazenamento do CPI-S em silos pode vim a ocasionar a falsa pega do cimento, se o mesmo estiver combinado com algum dos fatores que provocam a

falsa pega. No presente estudo, o fator tempo de armazenamento será relacionado com a temperatura de moagem de clínquer.

Este parâmetro pode ocasionar a falsa pega, em decorrência do efeito de compactação do cimento no interior do silo, ocasionando um aumento de temperatura do cimento armazenado, e consequentemente reações de desidratação no CPI-S. Este tempo praticado de estocagem de cimento em silos tem que ser suficiente para que o cimento não acumule energia térmica no interior dos silos, pois este fato pode ser determinante na ocorrência de patologia no concreto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a estrutura da metodologia experimental, bem como os materiais utilizados, as técnicas de preparação e caracterização e os procedimentos experimentais empregados. As análises foram realizadas nas instalações do Laboratório de Análises Físicas e Químicas de uma cimenteira, localizada em Capanema – PA, Laboratório de Química Industrial (DEQ) e Laboratório de Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As atividades experimentais desenvolvidas foram divididas em três etapas:

- a. Preparação e caracterização química das matérias-primas utilizadas na produção do cimento CPI-S que foram o clínquer, gipsita e calcário, conforme mostra a Figura 3.

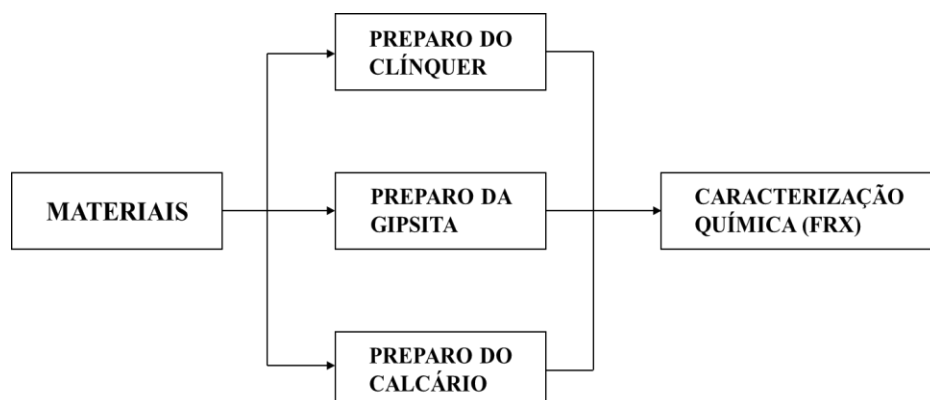


Figura 3: Fluxograma de preparo e Caracterização das matérias-primas.

- b. Preparação do cimento CPI-S e ensaio para avaliar o comportamento da falsa pega nos cimentos CPI-S produzidos, e
- c. Caracterização físico-química do CPI-S, através das análises de perda ao fogo, resíduo insolúvel, teor de óxido de magnésio e trióxido de enxofre, massa específica, índice de retido na peneira de 75 μm , pasta de consistência normal, tempo de início e fim de pega, expansibilidade a quente, área específica, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG) em diferentes temperaturas de moagem do clínquer e tempos de armazenamento do cimento no silo.

4.1 Clínquer

a) Obtenção e britagem do clínquer

O clínquer, a ser empregado no estudo foi proveniente do processo de clinquerização de uma cimenteira, localizada em Capanema – PA. Uma massa de 55 kg de clínquer foram passados em um britador de mandíbulas (Pragotec, 3020) visando a redução granulométrica do material.

b) Moagem do clínquer

A moagem do clínquer foi realizada utilizando moinho de disco (Renard, MSA 200 – 4472) até que todo material atingir granulometria passante na peneira de 88 μm .

c) Homogeneização do clínquer

A homogeneização foi feita em um misturador mecânico (Pragotec, Tipo V) com 3 câmaras volumétricas. Essa etapa foi necessária, para que as amostras de clínquer tivessem uniformidade.

4.2 Gipsita

a) Obtenção e secagem da gipsita

A gipsita foi fornecida pela cimenteira, localizada em Capanema – PA. Inicialmente, o material *in natura* foi colocado em uma estufa (Fanem, 313/SE) a $55 \pm 5^\circ\text{C}$ por 10 h.

b) Moagem da Gipsita

Após o tratamento em estufa foi efetuada a moagem de 8,0 kg de gipsita em moinho de disco (Renard, MSA 200 – 4472) até todo material atingir entre 1,0 e 3,5% de material retido na peneira de 44 μm . Em seguida foi realizada a homogeneização em saco plástico e armazenado no próprio saco.

4.3 Calcário

a) Obtenção e secagem do calcário

O calcário foi proveniente da cimenteira, localizada em Capanema – PA. Inicialmente, o material foi seco em estufa (Fanem, 313/SE) a $110 \pm 10^\circ\text{C}$ por 2 h.

b) Moagem do calcário

Posteriormente, foi efetuada a moagem de 8,0 kg do material em moinho de disco (Renard, MSA 200 – 4472) até todo material apresentar granulometria passante na peneira de 88 μm . A seguir foi realizada a homogeneização em saco plástico e em seguida armazenado.

4.4 Cimento CPI-S

a) Preparação do CPI-S

O CPI-S foi preparado usando os seguintes percentuais mássicos: 88,5% de clínquer, 5,5% de gipsita e 6,0% de calcário.

b) Condições experimentais

As temperaturas do CPI-S estudadas foram de 100°C, 105°C, 110°C, 120°C e 130°C e os tempos de armazenamento foram de 30 min, 60 min e 120 min, controladas em estufa (Fanem 315 SE), conforme apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Condições experimentais de produção das amostras de CPI-S.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	CPI-S	Composição mássica (%)			Variável resposta
			Clínquer	Gipsita	Calcário	
100	30	CPI-S 100.30	88,5	5,5	6,0	Falsa Pega
100	60	CPI-S 100.60	88,5	5,5	6,0	
100	120	CPI-S 100.120	88,5	5,5	6,0	
105	30	CPI-S 105.30	88,5	5,5	6,0	
105	60	CPI-S 105.60	88,5	5,5	6,0	
105	120	CPI-S 105.120	88,5	5,5	6,0	
110	30	CPI-S 110.30	88,5	5,5	6,0	
110	60	CPI-S 110.60	88,5	5,5	6,0	
110	120	CPI-S 110.120	88,5	5,5	6,0	
120	30	CPI-S 120.30	88,5	5,5	6,0	
120	60	CPI-S 120.60	88,5	5,5	6,0	
120	120	CPI-S 120.120	88,5	5,5	6,0	
130	30	CPI-S 130.30	88,5	5,5	6,0	
130	60	CPI-S 130.60	88,5	5,5	6,0	
130	120	CPI-S 130.120	88,5	5,5	6,0	

c) Moagem do cimento

O CPI-S foi produzido no laboratório da cimenteira, localizada em Capanema – PA, no moinho de bolas (Pragotec, 1A) até todo material apresentar granulometria de 4,0 a 6,5% retido na peneira de 44 μm . Posteriormente foi realizada a homogeneização em saco plástico.

O CPI-S após ser produzido no moinho de bolas, foi encaminhado no interior de um recipiente para a estufa para simular as condições de ensaios estabelecidas. Para cada faixa de temperatura e tempo estudadas foram colocados 3,0kg de CPI-S.

4.5 Determinação de perda ao fogo do clínquer, gipsita, calcário e cimento CPI-S

A perda ao fogo apresenta apenas um valor global de perda de massa da amostra na faixa de temperatura ambiente até 1000°C. A determinação de perda ao fogo foi realizada segundo a norma NBR NM 18 (2012).

Inicialmente, tarar um cadinho de platina ou porcelana isento de umidade e pesar numa balança analítica – Marca Ohaus, modelo AR-2140, o peso P_1 . Posteriormente, transferir para o mesmo uma massa M_1 de $(1,0000 \pm 0,0010)$ g de amostra e anotar o peso do conjunto P_2 . Levar ao forno mufla com temperatura controlada de $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$, deixando permanecer 50 min para calcário e cimento e 15 min para o clínquer. Já para a gipsita a temperatura controlada da mufla é de $(600 \pm 50)^\circ\text{C}$, deixando permanecer 50 min. Em seguida transferir para um dessecador e após frio anotar o peso P_3 . A determinação da perda ao fogo (P.F.) será dada pela Equação 11:

$$\% \text{ P.F.} = \frac{P_2 - P_3}{M_1} \times 100 \quad (11)$$

Onde $M_1 = P_2 - P_1 = \text{Massa da amostra (g)}$.

4.6 Determinação da falsa pega do CPI-S

A determinação da falsa pega no CPI-S foi realizada de acordo com a norma ASTM C451-13 (ASTM internacional, 2013).

a) Preparação da amostra de cimento

A preparação da amostra de CPI-S foi realizada em sala com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa superior a 50%.

b) Preparação da pasta de cimento

Na preparação da pasta de CPI-S, foi pesada uma massa de $350,0 \pm 0,1$ g de cimento CPI-S e uma massa de $122,5 \pm 0,1$ g de água destilada. A pasta água/cimento CPI-S foi preparada em cuba inoxidável. Realizou-se uma mistura com auxílio de uma espátula por 1 min e 30 s.

c) Determinação da falsa pega

Na determinação de falsa pega foi utilizado aparelho de Vicat (Solotest). Colocar o molde com sua base maior sobre a placa-base e enchê-lo utilizando uma espátula metálica. Tirar o excesso de pasta e rasar o molde com uma régua metálica. Posteriormente colocar o conjunto sob o aparelho de Vicat, centrar o molde sob a haste do aparelho, descer até que o extremo da sonda Tetmajer entre em contato com a superfície da pasta fixando-a nesta posição. Após 15min do início da mistura, soltar a haste. A pasta não terá falsa pega quando a sonda de Tetmajer do equipamento de Vicat atingir valor igual ou superior a 33 mm da placa-base após 30 s do instante em que foi solta.

4.7 Determinação de resíduo insolúvel (RI) do CPI-S

O resíduo insolúvel foi determinado pelo procedimento descrito na norma brasileira NBR NM 15 (2012). Seu valor é usado como parâmetro para estimar o teor de cinza presente no cimento (PRANDO e HALASZ, 2013).

Pesar amostra com $1,000\text{g} \pm 0,001\text{g}$ e transferir para um béquer. Adicionar 25mL de água destilada fria. Dispersar o cimento, e enquanto se agita, adicionar 5mL de HCl concentrado e aquecer ligeiramente para desfazer os grumos com auxílio de um bastão de vidro. Diluir até aproximadamente 50mL com água destilada quente próxima da ebulição, cobrir o béquer com um vidro de relógio e aquecer a solução por cerca de 15min. Filtrar a solução para um béquer de 400mL, empregando um papel de filtração média e lavar o béquer, o papel e o resíduo com água quente. Em seguida, transferir o filtro contendo os resíduos ao béquer original, adicionar 100mL da solução quente de NaOH 10g/L. Com auxílio do bastão macerar o papel de filtro e digerir por aproximadamente 15 min à temperatura próxima da ebulição, agitando periodicamente. Adicionar de 3 a 4 gotas do indicador vermelho de metila 0,2%, acidificar com HCl concentrado, adicionando 4 a 5 gotas em excesso. Filtrar em papel de filtro de filtração média e lavar o béquer e o resíduo com solução quente de nitrato de

amônio 2% até a ausência de cloretos. A seguir, transferir o filtro com resíduo para um cadinho de platina ou porcelana tarado. Secar em estufa e queimar lentamente sem inflamar, até desaparecer todo o carvão do papel. Em seguida calcinar o resíduo em mufla entre $(950 \pm 50) ^\circ\text{C}$ por aproximadamente 30 min, esfriar em dessecador e pesar. A Equação 12 exibe o cálculo do R.I. para cimento CP I-S:

$$RI = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (12)$$

Onde: m_1 , é a massa do cadinho, em gramas (g);

m_2 , é a tara do cadinho mais massa do resíduo insolúvel, em gramas (g);

m , é a massa da amostra tomada para determinação do R.I, em gramas (g).

4.8 Determinação da massa específica do CPI-S

A determinação de massa específica foi realizada por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, conforme a norma NBR 16605 (2017). Adicionar ao frasco de Le Chatelier querosene até atingir a marca graduada no frasco compreendida entre 0 e 1mL. Secar o interior do frasco acima do nível do líquido. Colocar o frasco em um tanque com água em posição vertical e mantê-lo submerso durante no mínimo 30 min, até equalização das temperaturas dos líquidos do frasco e do banho. A temperatura tem que ser aproximadamente igual à temperatura ambiente. Registrar o volume inicial (V_1). Em seguida colocar no frasco graduado de Le Chatelier, 60g do cimento CP I-S, que provoque deslocamento do líquido compreendido entre as marcas de 18 e 24mL. Tampar o frasco e girá-lo em posição inclinada, até que não subam borbulhar de ar para a superfície do líquido. Submergir novamente o frasco em um tanque com água durante no mínimo 30 min, até equalização das temperaturas dos líquidos do frasco e do banho. A temperatura tem que ser aproximadamente igual à temperatura ambiente. Registrar o volume final (V_2). A Equação 13 apresenta como será dado o cálculo da massa específica:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Onde: ρ é a massa específica do material, expresso em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3);

m é a massa do material ensaiado, expressa em gramas (g);

V é o volume deslocado pela massa do material ensaiado ($V_2' - V_1'$), expresso em centímetros cúbicos (cm³).

$V_2' - V_1'$ são os valores corrigidos de V_2 e V_1 , respectivamente, a partir da calibração da escala do frasco volumétrico, em centímetros cúbicos (cm³).

4.9 Determinação do índice de finura do CPI-S

O índice de finura é a relação entre a massa do material que está sendo ensaiado, cujas dimensões das partículas são superiores a determinada malha de abertura da peneira, ou seja, fração retida, e a massa total, em porcentagem. A determinação do índice de finura foi realizada por meio de peneirador aerodinâmico (Metal Cairo PVE-I) segundo a norma NBR 12826 (2014).

Inicialmente será acoplado a peneira de 75 μ m no peneirador aerodinâmico. Pesar 20g de cimento CP I-S necessária para realização do ensaio distribuindo-a de maneira circular de modo que a tampa não toque na amostra, ajustar a pressão de sucção em 200 mmca e o tempo de peneiramento em 5 min. Com auxílio de um martelo de acrílico efetuar golpes moderados no pino existente no centro da tampa para despendar quantidade de material que adere à tampa da peneira. Em seguida remover o resíduo do peneiramento para um recipiente evitando qualquer perda de material limpando a tela da peneira com pincel através de movimentos circulares da borda para o centro e pesar o resíduo em um vidro de relógio. O cálculo da finura é dado pela Equação 14:

$$\% \text{ Retido} = \frac{P \times f}{M} \times 100 \quad (14)$$

Onde: P = Massa residual (g)

M = Massa de amostra (g)

f = Fator peneira

4.10 Determinação da pasta de consistência normal do CPI-S

A pasta de consistência normal é a pasta na qual a sonda de Tetmajer do aparelho de Vicat (Solotest) penetra e estaciona a uma distância de (6 ± 1) mm da placa base, nas condições estabelecidas, segundo a norma brasileira NBR 16606 (2017). O valor do ensaio é apresentado em termos de relação a/c em porcentagem, ou seja, indica quanto um cimento irá demandar de água para produzir um concreto trabalhável.

a) Preparação da pasta de cimento

Pesar uma massa m_c de $(500 \pm 0,5)$ g de cimento CP I-S. A massa de água m_a será determinada por tentativas e ser medida com exatidão de 0,5g. A mistura água/cimento será feita num misturador, marca Metal Cairo, modelo AG-5. Com o misturador parado colocar a água na cuba e adicionar o cimento e deixar 30s em repouso. Em seguida misturar durante 30s em velocidade lenta e desligar o misturador por 60s. Nos primeiros 30s parados realizar raspagem das paredes internas da cuba a espátula de borracha fazendo com que a pasta aderida fique no fundo da cuba. Na sequência, misturar a pasta de cimento durante 60s em velocidade rápida.

b) Determinação da consistência normal

Colocar o molde com sua base maior sobre a placa-base e enchê-lo utilizando uma espátula metálica. Tirar o excesso de pasta e rasar o molde com uma régua metálica. Posteriormente colocar o conjunto sob o aparelho de Vicat, centrar o molde sob a haste do aparelho, descer até que o extremo da sonda Tetmajer entre em contato com a superfície da pasta fixando-a nesta posição. Após 45s do término da mistura, soltar a haste. A pasta terá consistência normal quando a sonda se situar a uma distância de (6 ± 1) mm da placa base após 30s do instante em que foi solta. Caso o resultado esteja fora desta faixa, preparar diversas pastas de ensaio variando a quantidade de água com a mesma porção de cimento a cada tentativa, até atingir a distância pré-estabelecida.

O cálculo da quantidade de água necessária à obtenção da consistência normal da pasta de cimento é dado pela Equação 15.

$$A = \frac{m_a}{m_c} \times 100 \quad (15)$$

Onde: A é a quantidade de água, expressa em porcentagem (%);

m_a é a massa de água utilizada para a obtenção da consistência normal da pasta de cimento, expressa em gramas (g);

m_c é a massa de CP I-S utilizada no ensaio, expressa em gramas (g).

4.11 Determinação dos tempos de pega do CPI-S

A determinação dos tempos de início e fim de pega foi realizado de acordo com a norma NBR 16607 (2017).

a) Preparação da amostra de cimento

A preparação da amostra de CPI-S foi realizada em sala com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

b) Preparação da pasta e enchimento dos moldes

A preparação da pasta de CPI-S e o enchimento dos moldes para a determinação dos tempos de pega serão realizados de acordo com o descrito no item 4.10.

c) Condições de armazenamento dos moldes

Imediatamente após o enchimento com pasta de cimento, o molde será armazenado em uma câmara úmida, mantendo uma temperatura do ar ambiente no intervalo de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar não menor que 90%.

d) Determinação do tempo de início de pega

Inicialmente será ajustado o indicador na marca zero da escala do aparelho de Vicat descendo a extremidade da agulha de Vicat até que ela toque a placa base, fora do molde. Encher o molde com pasta de cimento e armazená-lo na câmara úmida. Anotar a hora em que o cimento foi colocado em contato com a água (instante zero). Depois de um tempo mínimo de 30 min após enchimento do molde, colocá-lo com a placa-base no aparelho de Vicat, situando-o sob a agulha. Fazer descer suavemente a agulha até que a mesma entre em contato com a superfície da pasta. Prender a agulha durante 1s a 2s nesta posição para que ela parta do repouso. Em seguida soltar rapidamente o parafuso permitindo que a agulha penetre verticalmente na pasta sem choque e sem velocidade inicial. Ler a indicação na escala 30s após o instante em que a agulha foi solta. Repetir os ensaios de penetração no mesmo corpo de prova quantas vezes forem necessários em posições que distem 10 mm da borda e intervalos de tempo 10 min entre elas, mantendo-o o corpo de prova dentro da câmara úmida após cada penetração. Limpar a agulha de Vicat após cada penetração. O tempo de início de pega é o intervalo de tempo transcorrido desde o momento em que o cimento entra em contato

com a água até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta e estaciona a (6 ± 2) mm da placa-base do molde tronco-cônico.

e) Determinação do tempo de fim de pega

Substituir a agulha para determinação do tempo de início de pega pela de tempo de fim de pega, cujo acessório anular facilita a observação exata de penetrações pequenas. Inverter o molde utilizado na determinação do tempo de início de pega sobre sua placa-base de modo que os ensaios sejam realizados na face oposta do corpo de prova. Repetir os ensaios de penetração no mesmo corpo de prova quantas vezes forem necessários em posições que distem 10 mm da borda e intervalos de 30 min entre elas, mantendo-o o corpo de prova dentro da câmara úmida após cada penetração. O tempo de fim de pega é o intervalo de tempo transcorrido desde o momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha penetra 0,5 mm na pasta. Este é o momento em que o acessório anular não provoca qualquer marca no corpo de prova.

4.12 Determinação da expansibilidade de Le Chatelier do CPI-S

A determinação da expansibilidade a quente de Le Chatelier foi determinada empregando a norma NBR 11582 (2016).

a) Condições ambientais

O ensaio foi realizado em sala com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa superior a 50%.

b) Preparação da pasta

A preparação da pasta de CPI-S e o enchimento dos moldes para a determinação dos tempos de pega serão realizados de acordo com o descrito no item 4.10.

c) Moldagem dos corpos de prova

Foram moldados três corpos de prova para o ensaio. Para a moldagem de cada corpo de prova, colocar cada agulha sobre a placa de vidro, ambas lubrificadas e, com a ajuda de uma espátula metálica, preenchê-la em uma única camada com a pasta, rasar seu topo, e cobri-la também com placa de vidro lubrificada, colocando-se sobre este, peso suficiente para que o cilindro não gire devido ao peso das hastes.

d) Cura inicial

Logo após a moldagem, o conjunto todo – agulha, corpo de prova, placas de vidro e contrapeso deve ser imerso em tanque de água potável mantida a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 20 ± 4 h.

e) Ensaio da expansibilidade a quente

Após o término do período de cura inicial, retirar as placas de vidro e colocar as agulhas de Le Chatelier em um recipiente com água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ de tal maneira que as hastes fiquem fora da água. Proceder medição do afastamento das agulhas antes de iniciar o aquecimento progressivo da água. Após 3h de ebulição, sem que ocorra resfriamento dos corpos de prova e de 2 em 2 h, até que não se verifiquem em duas medições consecutivas, variações de afastamento das extremidades das hastes. A expansibilidade a quente é a diferença do último afastamento determinado e o afastamento inicial antes do aquecimento da água, devido a variação volumétrica decorrente do processo de hidratação de alguns componentes da pasta de cimento.

4.13 Determinação da área específica do CPI-S

A finura do cimento é determinada como área específica, observando o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, de dimensões e porosidade específicas. A determinação da área específica do CPI-S foi por meio do permeabilímetro de Blaine, segundo a norma NBR 16372 (2015).

4.14 Caracterização dos materiais

4.14.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das matérias-primas e do CPI-S em percentuais de óxidos foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (Oxford X-Supreme8000), com energia de ativação de 10 KeV, segundo a norma brasileira NBR 14656 (2001).

Para o calcário e o clínquer foram confeccionadas pastilhas fundidas, na máquina de Fusão Vulcan (FluXana, 2M). A composição da mistura para a preparação da pastilha fundida foi de 1,8 g de massa da amostra, mais 8,0 g de Tetraborato de lítio (99,5% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,5% LiBr) (Oregon Labware) e 1,0 g de carbonato de lítio (Merck). Para as amostras de gipsita e CPI-S foram confeccionadas pastilhas prensadas, numa prensa hidráulica (Carver, 3853-0), submetidas a uma pressão de 15,0 kgf/cm². As quantidades de amostras usadas para fabricação da pastilha foram de 12,0 g da amostra, mais 1,0 g de amido (Sigma-Aldrich). Após preparação, as amostras foram encaminhadas para leitura via FRX.

4.14.2 Difração de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas e espaçamentos basais dos materiais foram identificados empregando-se difratômetro de raios X (DRX) (Bruker D8 Advance) com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, ângulo 2θ percorrido de 2° a 60°, com velocidade de varredura de 1° min⁻¹, tamanho de passo de 0,020 e tempo por passo de 0,2 s.

4.14.3 Análise Térmica (TG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas com o objetivo de se medir a taxa de perda de massa em função da temperatura. As análises termogravimétricas (TG/DTG) do CP I-S foram realizadas em um equipamento de termogravimetria (Netzsch STA449 F1 Jupiter), com uso de cadinho de alumina e vazão de 100 mL/min de fluxo de ar de N₂ desde temperatura de 25°C a 1200°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão, são apresentados os resultados dos experimentos obtidos nos ensaios de caracterização físico-química das matérias-primas e CPI-S, além da falsa pega das amostras de CPI-S em diferentes temperaturas e tempos de armazenamento do cimento em silos.

5.1 Caracterização química das matérias-primas

A perda ao fogo e as composições das matérias-primas em termos de óxidos e usadas na preparação das amostras de CPI-S estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6- Perda ao Fogo e composição química das matérias-primas por FRX.

Matéria-Prima	%							
	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Outros óxidos ¹
Clínquer	0,41	19,84	4,95	3,89	65,06	4,31	0,44	< 0,50
Gipsita	19,10	4,91	0,89	0,52	32,90	0,52	40,29	< 1,00
Calcário	38,59	7,95	1,44	0,85	45,22	4,63	-	< 1,50

1- Concentrações de K₂O + Na₂O + TiO₂ + P₂O₅ + SrO.

O valor baixo de perda ao fogo do clínquer é ocasionado por conta do desprendimento de toda a matéria orgânica e volátil da mistura entre o calcário, argila e corretivos durante o processo de clinquerização. Diferentemente do clínquer, o calcário, apresentou o maior valor de perda ao fogo, associado à presença de quantidade significativa de dióxido de carbono (CO₂) em sua composição. Como a perda ao fogo é um requisito químico estabelecido pela NBR 16697 para o CPI-S, a quantidade adicionada de calcário é limitada por contas dos seus altos valores de perda ao fogo.

Diante dos resultados, a análise química do clínquer mostrou que os óxidos de cálcio e sílica são os constituintes predominantes, correspondentes a uma quantidade superior a 80,0% da composição química. Consequentemente, os resultados mostram que o clínquer é

um produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio (HUANG *et al.*, 2018). A Figura 4 ilustra o aspecto do clínquer antes da preparação, após passagem pelo britador de mandíbulas e moinho de disco.

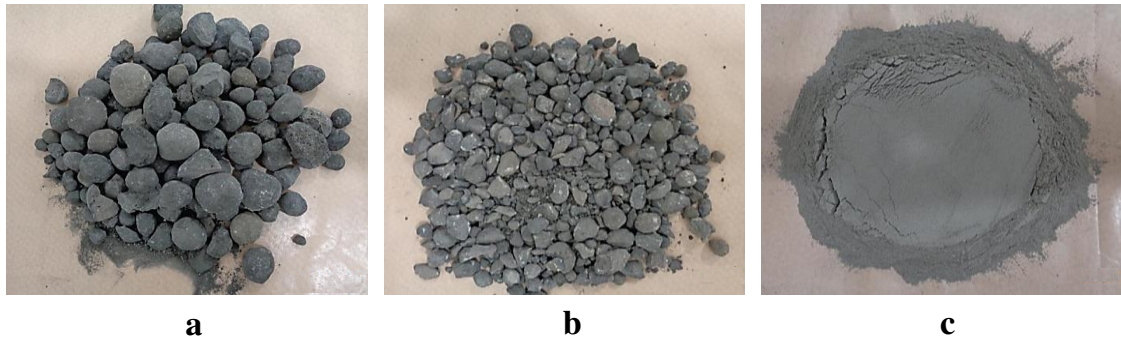


Figura 4: Aspectos do clínquer antes da preparação (a), após passagem pelo britador de mandíbulas (b) e moinho de disco (c).

Para a gipsita, é possível notar a presença dos principais componentes – óxido de cálcio e trióxido de enxofre, com percentuais de 32,90% e 40,29% respectivamente. A presença desses compostos, que se referem a composição química do sulfato de cálcio, são bem superiores aos demais óxidos presentes na constituição da gipsita. Em estudo de Melo *et al.* (2017), a composição estequiométrica média da gipsita é em torno de 32,0% de CaO e 45,0% de SO₃. No calcário, observa-se uma predominância do óxido de cálcio em sua composição química, com um teor superior a 45,0%. O calcário adicionado à mistura do clínquer e gipsita para a produção do CPI-S, contém 85,7% de CaCO₃, valor superior a 75% estabelecido pela NBR 16697 (2018) como condição para adição de materiais carbonáticos. As Figuras 5 e 6 exibem o aspecto da gipsita e calcário *in natura* respectivamente, antes da preparação e após passagem pelo moinho de disco.



Figura 5: Aspectos da gipsita antes da preparação (a) e após passagem pelo moinho de disco (b).



Figura 6: Aspectos do calcário *in natura* (a) e após passagem pelo moinho de disco (b).

5.2 Estudo da finura do CPI-S

Antes da determinação da falsa pega do CPI-S, foi necessário determinar o parâmetro finura do cimento, determinando a porcentagem em massa de cimento em que os diâmetros característicos das partículas sejam superiores a 75 μm (fração retida) (NBR 16697, 2018). Essa ação foi necessária a fim de utilizar a mesma granulometria do CPI-S para todas as amostras produzidas simuladas nas temperaturas e tempos de armazenamento do CPI-S no silo. A Tabela 7 mostra o resultado do percentual retido na peneira de 75 μm do CPI-S.

Tabela 7- Finura do CPI-S na peneira de 75 μm .

Amostra	Finura 75 μm (%)	Limite da NBR 16697 (%)
Cimento CPI-S	0,50	$\leq 12,0$

Nota-se que a granulometria avaliada está abaixo do limite estabelecido pela NBR 16697 e igual a 0,50% de retido na peneira de 75 μm .

5.3 Avaliação da falsa pega do CPI-S

A Tabela 8 apresenta os valores determinados de falsa pega para as amostras do cimento CPI-S.

Tabela 8- Valores obtidos da falsa pega do CPI-S para diferentes condições experimentais.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Amostra de CPI-S	Falsa Pega (mm)
100	30	CPI-S 100.30	40
100	60	CPI-S 100.60	40
100	120	CPI-S 100.120	40
105	30	CPI-S 105.30	40
105	60	CPI-S 105.60	40
105	120	CPI-S 105.120	40
110	30	CPI-S 110.30	40
110	60	CPI-S 110.60	29
110	120	CPI-S 110.120	3
120	30	CPI-S 120.30	40
120	60	CPI-S 120.60	3
120	120	CPI-S 120.120	0
130	30	CPI-S 130.30	40
130	60	CPI-S 130.60	0
130	120	CPI-S 130.120	0

Analisando os dados da falsa pega do CPI-S, constata-se que a temperatura e o tempo de armazenamento do cimento em silo influenciam no comportamento de falsa pega do cimento provavelmente em decorrência da desidratação da gipsita.

Verifica-se que para temperaturas do cimento acima de 110°C e tempo de armazenamento em silos acima de 60 min, as amostras de CPI-S apresentaram falsa pega, confirmando quando comparado com estudo de Pinheiro (2011), que inferiu que as reações de desidratação da gipsita formando o hemi-hidrato surgiriam em temperaturas acima de 106°C. Já Juenger (2011) afirma que temperatura de operação da moagem de cimento acima de 130°C ocasiona a desidratação do sulfato de cálcio e podem formar o hemi-hidrato ou a forma anidra da gipsita. Para Calvo (2003), a temperatura inicial de perda da água na reação de desidratação é em torno de 125°C, maximizando a ocorrência da desidratação e consequentemente o endurecimento precoce do CPI-S.

Observa-se que, quando a temperatura do cimento é de 110°C e tempo de armazenamento do cimento é de 60 min, o CPI-S apresentou falsa pega de 29 mm, valor bastante superior quando comparado com as amostras de CPI-S que apresentaram falsa pega. Há nessas condições experimentais específicas uma etapa de transição, onde há necessidade de uma maior averiguação em termos de cinética de desidratação para verificar com precisão o início da perda da plasticidade do CPI-S até o seu enrijecimento prematuro.

A gipsita (sulfato de cálcio dihidratado) contida na mistura do clínquer, após sofrer desidratação em sua molécula, forma dentre os seus produtos o sulfato de cálcio hemihidratado, que por ter uma solubilidade maior do que a gipsita, irá depositar cristais de dihidrato, causando um enrijecimento da pasta, confirmando estudos realizados (NEVILLE e BROOKS, 2013; METHA e MONTEIRO, 2014; BAUER, 2000). Esse resultado ficou comprovado nas análises de DRX realizadas, conforme item 5.6.2, quando mostrou que o CPI-S que teve comportamento de falsa pega perdeu o pico característico da gipsita quando comparado com o CPI-S que não teve falsa pega.

O tempo de armazenamento do CPI-S em silo só influenciará na ocorrência de falsa pega do CPI-S, se o mesmo estiver combinado algum fator que causa essa anomalia no cimento. Verifica-se na Tabela 8 que, para tempo de estocagem superiores a 60 min e temperaturas acima de 110°C, ocasionou a falsa pega em todos os CPI-S. Isso ocorre por conta do efeito de compactação do cimento do silo, uma vez que a temperatura dos grãos de cimento irá aumentar, ocasionando um enrijecimento precoce da pasta de CPI-S. No entanto, observa-se que com tempos de armazenamento do CPI-S próximos a 30 min, os cimentos estudados para todas as faixas de temperatura não apresentaram comportamento de falsa pega, constatando que o cimento armazenado no silo não teve tempo suficiente para sofrer um processo de compactação e consequentemente aumento da temperatura dos grãos, impossibilitando a ocorrência de falsa pega.

5.4 Estudo da perda ao fogo (PF) e resíduo insolúvel (RI) do CPI-S

Na Tabela 9 estão dispostos os resultados obtidos dos requisitos químicos de perda ao fogo e resíduo insolúvel das amostras de CPI-S para todas as faixas de temperatura e tempo de armazenamento do cimento em silos.

Tabela 9- Valores encontrados de perda ao fogo e resíduo insolúvel do CPI-S.

Amostra CPI-S	PF (%)	RI (%)
CPI-S 100.30	4,03	0,76
CPI-S 100.60	4,06	0,62
CPI-S 100.120	3,84	0,80
CPI-S 105.30	4,03	0,95
CPI-S 105.60	3,64	0,77
CPI-S 105.120	3,45	0,97
CPI-S 110.30	4,44	1,07
CPI-S 110.60	4,23	0,75
CPI-S 110.120	4,01	0,92
CPI-S 120.30	3,99	0,94
CPI-S 120.60	3,81	1,01
CPI-S 120.120	3,83	0,76
CPI-S 130.30	3,77	0,86
CPI-S 130.60	3,53	0,91
CPI-S 130.120	3,64	0,82

De acordo com a Tabela 9, tanto as amostras de CPI-S que apresentaram falsa pega como àquelas que não apresentaram essa anomalia, apresentaram valores de perda ao fogo abaixo ou igual a 6,5%, limite estabelecido pela NBR 16697, ou seja as amostras de CPI-S que apresentaram o fenômeno de falsa pega, não foi suficiente para alterar a perda ao fogo das amostras de CPI-S. Dessa forma, a perda de massa do cimento após aquecimento em mufla em torno de 1000°C se manteve estável para todas as faixas de temperatura e tempo de armazenamento do cimento em silos.

Como pode ser visto, o resíduo insolúvel calculado para todas as faixas de temperatura de moagem de clínquer e tempo de armazenamento do cimento no silo apresentaram valores menores ou iguais a 3,5%, limite estabelecido pela NBR 16697. Isso mostra que o fenômeno de falsa pega das amostras de CPI-S estudadas não influenciou no requisito químico de resíduo insolúvel do CPI-S.

5.5 Estudo da massa específica, consistência normal, tempos de pega, expansibilidade a quente e área específica do CPI-S

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para os requisitos físicos e mecânicos da massa específica, pasta de consistência normal, tempo de início e fim de pega,

expansibilidade a quente e área específica tanto das amostras de CPI-S que apresentaram comportamento de falsa pega quanto os que não apresentaram.

Tabela 10- Requisitos físicos e mecânicos de massa específica, consistência normal, tempo de início e fim de pega, expansibilidade a quente e área específica das amostras de CPI-S.

Amostra CPI-S	Massa específica (g/cm ³)	Cons. Normal (%)	Início de Pega (h:min)	Fim de Pega (h:min)	Expans. a quente (mm)	Área específica (m ² /kg)
CPI-S 100.30	3,09	25,0	03:10	04:05	0,5	386
CPI-S 100.60	3,10	25,0	03:05	04:00	0,5	385
CPI-S 100.120	3,11	25,2	03:20	04:10	0,5	385
CPI-S 105.30	3,09	25,6	03:05	04:15	0,8	386
CPI-S 105.60	3,12	25,0	02:50	04:15	0,5	384
CPI-S 105.120	3,11	26,4	03:15	04:40	0,0	385
CPI-S 110.30	3,11	25,0	03:00	04:05	0,5	385
CPI-S 110.60	3,11	25,6	03:35	04:25	1,0	384
CPI-S 110.120	3,10	26,6	03:50	05:00	0,0	385
CPI-S 120.30	3,11	25,4	03:05	04:10	0,0	385
CPI-S 120.60	3,12	26,6	03:35	04:45	0,0	385
CPI-S 120.120	3,11	28,0	03:55	05:00	0,0	385
CPI-S 130.30	3,12	26,0	03:55	04:30	0,5	386
CPI-S 130.60	3,12	28,0	03:50	04:55	0,0	386
CPI-S 130.120	3,13	30,4	04:00	05:05	0,0	385

Diante dos dados da Tabela 10, é possível constatar que a massa específica não se alterou devido aos resultados das amostras de cimento que tiveram comportamento anômalo de falsa pega quando comparado às amostras que não tiveram. Apesar de ser um requisito facultativo, a sua determinação é fundamental para calcular a área específica das amostras de CPI-S.

A pasta de consistência normal é toda aquela preparada com uma quantidade de água suficiente para lhe proporcionar uma consistência padrão. O valor do ensaio é apresentado em porcentagem, em termos da relação água/cimento (a/c) ou com a relação da massa de água dividido pela massa de cimento utilizado, indicando quanto o CPI-S irá demandar de água para produzir um concreto trabalhável. De acordo com os resultados, nota-se um leve aumento percentual da quantidade de água necessária para produzir uma pasta trabalhável com o aumento da temperatura e do tempo de armazenamento do CPI-S nos silos. Isso se justifica provavelmente por conta do processo de desidratação sofrido pelo sulfato de cálcio dihidratado (NEVILLE, 2016; MEHTA e MONTEIRO, 2014), resultado comprovado pela

análise de DRX do cimento CPI-S 130.120 quando comparado com o CPI-S 100.30, presente no item 5.6.2. A determinação da pasta de consistência normal identifica a quantidade de água necessária para ser adicionada no cimento para os ensaios de determinação dos tempos de pega inicial e final, um requisito físico normativo para a produção do CPI-S.

Na avaliação dos tempos de pega, todas as amostras de CPI-S apresentaram tempo de início de pega superior ou igual a 1 hora, limite estabelecido pela NBR 16697 como exigência física na produção do CPI-S e tempo de fim de pega inferior ou igual a 10 horas. Os resultados mostram que todas as amostras que apresentaram comportamento de falsa pega, tiveram maiores dificuldade para perda da plasticidade da mistura entre a água e o cimento, ou seja, um maior tempo de início e fim de pega, mostrando que o aumento de temperatura ocasionou acréscimo no tempo de início e fim de pega deste tipo de cimento (NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2016).

Os valores de expansibilidade para todas as amostras de CPI-S exibiram a expansibilidade a quente de Le Chatelier inferior ou igual a 5,0 mm, limite posto pela NBR 16697. Isso quer dizer que todas as amostras de CPI-S não apresentaram variação volumétrica decorrente do processo de hidratação do cimento (NBR 16697, 2018; NEVILLE e BROOKS, 2013).

Nota-se que a área específica das amostras de cimento CP I-S apresentou valores com pouca variação, tanto para amostras que apresentaram falsa pega quanto para aquelas que não apresentaram. Como a área específica tem ligação direta com a granulometria das amostras de CPI-S, e como estas foram preparados com mesma granulometria (material retido da peneira de 75 μm), o resultado pode ser justificado.

5.6 Caracterização do CP I-S

5.6.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 11 apresenta os resultados dos constituintes químicos dos cimentos CPI-S estudados para todas as temperaturas e tempo de armazenamento do cimento em silo.

Tabela 11- Composição química do CPI-S por FRX.

Amostra CPI-S	%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SrO
CPI-S 100.30	18,65	4,56	3,96	65,12	3,79	2,98	0,33	0,24	0,05	0,20	0,08
CPI-S 100.60	18,55	4,62	3,93	65,32	3,71	2,99	0,33	0,24	0,05	0,19	0,08
CPI-S 100.120	18,64	4,50	3,95	65,37	3,72	2,98	0,33	0,23	0,04	0,18	0,08
CPI-S 105.30	18,61	4,62	3,96	65,29	3,76	2,88	0,32	0,24	0,05	0,18	0,07
CPI-S 105.60	18,47	4,51	3,98	65,62	3,70	2,87	0,33	0,24	0,03	0,19	0,07
CPI-S 105.120	18,56	4,57	3,97	65,23	3,84	2,94	0,34	0,24	0,04	0,19	0,08
CPI-S 110.30	18,46	4,57	3,97	65,33	3,72	2,99	0,34	0,25	0,05	0,19	0,10
CPI-S 110.60	18,52	4,58	3,95	65,19	3,83	3,03	0,33	0,25	0,04	0,20	0,08
CPI-S 110.120	18,68	4,56	3,94	65,03	3,87	3,02	0,33	0,24	0,04	0,20	0,08
CPI-S 120.30	18,72	4,63	3,94	65,04	3,79	2,98	0,34	0,24	0,06	0,20	0,07
CPI-S 120.60	18,50	4,53	3,96	65,32	3,75	3,03	0,35	0,23	0,05	0,18	0,07
CPI-S 120.120	18,54	4,52	3,95	65,30	3,80	3,01	0,33	0,23	0,04	0,18	0,08
CPI-S 130.30	18,56	4,56	3,96	65,35	3,76	2,91	0,33	0,24	0,04	0,19	0,10
CPI-S 130.60	18,46	4,53	3,98	65,43	3,79	2,91	0,34	0,24	0,04	0,20	0,08
CPI-S 130.120	18,44	4,52	3,97	65,46	3,78	2,92	0,34	0,25	0,05	0,20	0,08

A Tabela 11 mostra os óxidos de cálcio e silício como constituintes majoritários nas amostras estudadas, e juntos são responsáveis pelas reações de hidratação dos silicatos, correspondentes a mais de 60% do volume das reações do cimento (GARTNER *et. al.*, 2017). A variação dos elementos cálcio e silício no cimento interfere diretamente nas fases anidras C₃S e C₂S, nas quais uma maior concentração de cálcio leva a uma produção preponderante de alita, principal responsável pelas fases hidratadas C-S-H e Ca(OH)₂ (SIMÃO *et. al.*, 2018; NASCIMENTO *et. al.*, 2019). Não menos importantes, temos os óxidos de alumínio e ferro, responsáveis pelas reações dos aluminatos, correspondentes a 20% do volume das reações que acontecem no cimento. Os percentuais dos óxidos não foram influenciados pela ocorrência de falsa pega das amostras de CPI-S.

O óxido de magnésio e o trióxido de enxofre encontram-se dentro dos valores exigidos pela NBR 16697, menor ou igual a 6,5 e 4,5%, respectivamente. Isso mostra que o baixo teor de MgO faz com que o CPI-S se hidrate normalmente e perca capacidade de causar fissuras ao expandir-se dentro do concreto já endurecido. Já valores baixos de SO₃ provenientes principalmente da gipsita diminuem a possibilidade de interferências nas resistências iniciais do cimento, conforme mostra estudos teóricos (NEVILLE, 2016).

As análises de difração de raios X e termogravimétrica (TG/DTG) foram realizadas em duas amostras de cimento, amostra contendo CPI-S 130.120, que apresentou falsa pega, e amostra de CPI-S 100.30, que não apresentou falsa pega

5.6.2 Difração de raios X (DRX)

A análise mineralógica dos dois cimentos CPI-S está apresentada na Figura 7, onde foram identificados os constituintes predominantes alita e belita, confirmando o resultado químico dos cimentos, onde houve predominância dos óxidos de Ca e Si.

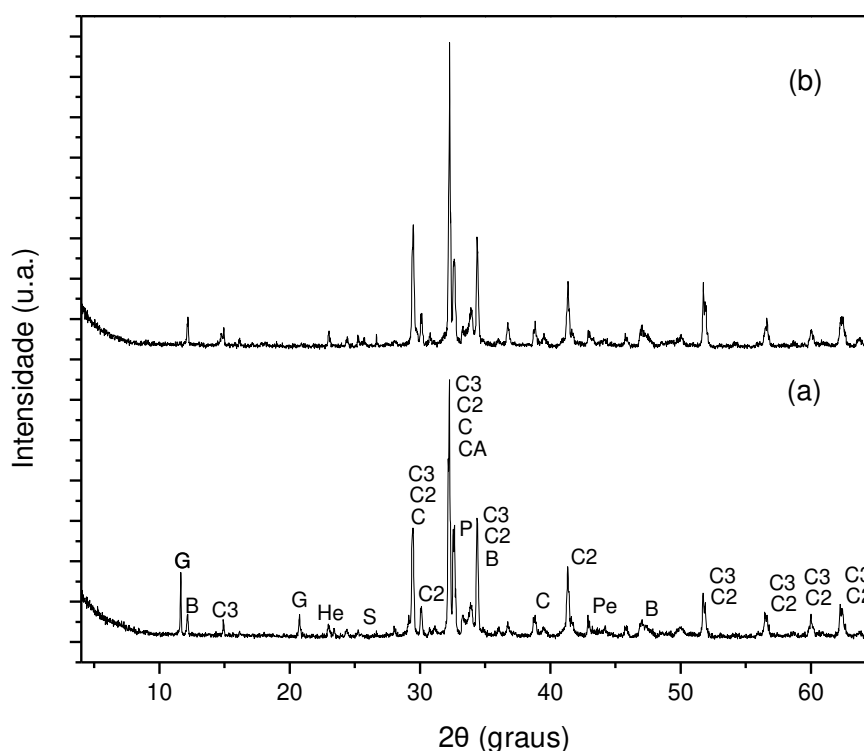


Figura 7: Difratomogramas de raios X dos cimentos (a) CPI-S 100.30, (b) CPI-S 130.120. (C3: Alita; C2: Belita; CA: Aluminato tricálcico; C: Calcita; B: Brownmillerita; G: Gipsita; S: Basanita; Pe: Periclásio; He: Hematita).

No difratograma dos cimentos é possível observar a presença dos principais compostos cristalinos em ambos os cimentos, como a alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) e a calcita ($CaCO_3$) (ROMANO, *et. al.*, 2016; AİTCIN e FLATT, 2016; NOBRE *et. al.*, 2017; FERREIRA, *et. al.*, 2018; DUDA, 1977; JUENGER *et. al.*, 2011; LABAHN, 1985; TAYLOR, 1997). Além destes compostos, pode-se observar a presença de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) no CPI-S 100.30 em $11,61^\circ$ e $20,78^\circ$ (2θ). Como esperado em termos de comportamento, no CPI-S 130.120, figura 7 (b), observa-se o desaparecimento dos picos de sulfato de cálcio dihidratado, uma vez toda essa gipsita passou por um processo de desidratação, formando a basanita ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$). Como esse

composto é cerca de 5 vezes mais solúvel que a gipsita, formará uma solução supersaturada que tende a depositar os cristais de dihidrato e como consequência o enrijecimento prematuro da massa do CPI-S 130.120, caracterizando a falsa pega nesta amostra de CPI-S estudada (NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2016; MEHTA e MONTEIRO, 2014; PINHEIRO, 2011; BAUER, 2000).

5.6.3 Análise Térmica (TG/DTG)

Os resultados das análises termogravimétricas (TG/DTG) para as amostras de CPI-S 100.30 e CPI-S 130.120 estão representados na Figura 8.

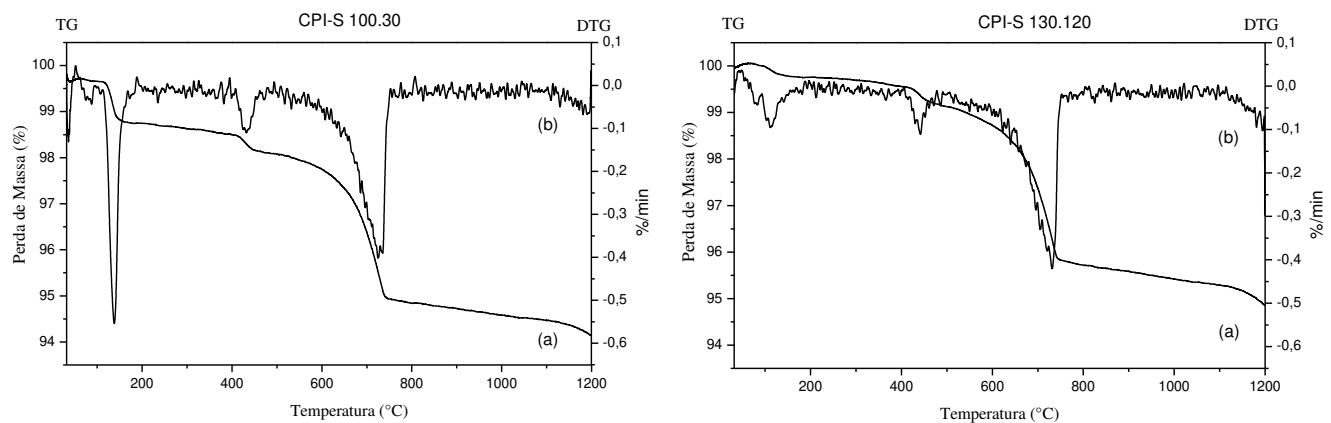


Figura 8: Curvas termogravimétricas (a) TG e (b) DTG dos cimentos CPI-S 100.30 e CPI-S 130.120.

As amostras de CPI-S apresentaram perda de massa contínua com menor ou maior taxa de perda em toda faixa de temperatura analisada. Os termogramas das amostras CPI-S 100.30 e CPI-S 130.120 mostram a decomposição em três etapas que ocorre entre 30 e 180°C, com banda no máximo identificado pelo DTG em 130°C, atribuído a perda de água de desidratação do sulfato de cálcio dihidratado, equivalente a 1,3% para CPI-S 100.30 e 0,2% para CPI-S 130.120 de perda de massa. Entre 180 e 500°C, com banda no máximo em 440°C com perda de massa de 0,7% para CPI-S 100.30 e 0,6% para CPI-S 130.120, correspondendo a desidroxilação do teor de hidróxido de cálcio (HOPPE FILHO, 2017). Entre 500 e 800°C, com banda no máximo em 730°C e perda de massa de 3,2% para CPI-S 100.30 e 3,4% para CPI-S 130.120, decorrente da perda de CO₂ por decomposição do carbonato de cálcio. Com

isso, a perda de massa total foi de 5,2% CPI-S 100.30 e 4,2% para o CPI-S 130.120. Dessa forma, foi constatado que a perda de massa da amostra de cimento CPI-S 100.30 foi maior que para CPI-S 130.120 por conta da maior perda de água de desidratação do sulfato de cálcio dihidratado. Observa-se que uma banda de decomposição do sulfato de cálcio dihidratado do cimento CPI-S 130.120 é muito menor do que para o cimento CPI-S 100.30, provavelmente resultante de decomposição parcial ou total do sulfato de cálcio dihidratado em decorrência da temperatura do cimento, o qual pode se transformar em sulfato de cálcio hemihidratado.

6 CONCLUSÃO

Com base nos ensaios e análises realizadas, pode-se confirmar que a temperatura de cimento superior a 110°C e o tempo de armazenamento do CPI-S acima de 60 min influenciam no comportamento de falsa pega do cimento. Do total de quinze amostras de cimentos analisadas, seis apresentaram esta anomalia, com a pasta de cimento enrijecendo de forma instantânea, sem ocorrências de liberação de calor característico. Através dos resultados obtidos, a falsa pega não influenciou nos requisitos de perda ao fogo, resíduo insolúvel, finura de retido na peneira de 75 µm, teor de MgO e SO₃, tempo de início e fim de pega, expansibilidade a quente, massa específica, área específica e pasta de consistência normal estabelecidos pela NBR 16697.

Dos resultados de difração de raios X, ficou evidenciado o desaparecimento dos picos de CaSO₄.2H₂O no cimento CPI-S 130.120, uma vez que a gipsita passou por um processo de desidratação com o aumento da temperatura do cimento e se transformou em CaSO₄.0,5H₂O, diferentemente do observado no cimento CPI-S 100.30, onde os picos de gipsita estão presentes. Nas análises das curvas termogravimétricas (TG/DTG) foi comprovada a maior perda de massa da amostra de cimento CPI-S 100.30, equivalente a 5,2%, quando comparada ao cimento CPI-S 130.120, igual a 4,2%. Essa diferença se deu principalmente na região compreendida entre 30 e 180°C quando houve a perda de água de desidratação do sulfato de cálcio dihidratado. Nas demais regiões, a perda de massa por desidroxilação do teor de hidróxido de cálcio e decorrente da perda de CO₂ por decomposição do carbonato de cálcio foram similares.

Destaca-se também a necessidade e a importância de averiguar em termos de cinética de desidratação as condições experimentais específicas de transição de temperatura de 110°C e tempo de armazenamento em silos de 60 min do cimento, onde se comprovou a ocorrência de falsa pega, para verificar com maior precisão o início da perda de plasticidade até o enrijecimento prematura do CPI-S.

Diante dos resultados, o aperfeiçoamento dos estudos quanto a outros fatores que ocasionam a falsa pega podem ser realizados, como avaliar a cristalográfica do clínquer utilizado na produção do CPI-S, para constatar a reatividade do C₃A, uma vez que clínquer de baixa qualidade favorece a ocorrência de falsa pega.

Por fim, como a falsa pega é um parâmetro de qualidade específico para atendimento a consumidores específicos, principalmente do cimento CPI-S, o seu controle torna-se indispensável para atender as necessidades destes clientes. Diante disto é papel da indústria cimenteira aumentar os controles dos parâmetros temperatura de moagem de clínquer e o tempo de armazenamento do CPI-S em silos, evitando maior consumo de energia e de matérias-primas.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, L. B. **Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica**. 2017. 128f. Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Distrito Federal-DF, Brasil. 2017.
- AİTCIN, P-C; FLATT, R. J. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**: Number 59, p. 666. 2016.
- ANDRADE, D. da S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanosílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. 2017. 319f. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília – DF. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 15: Cimento Portland – Análise química – Determinação de resíduo insolúvel**. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12826: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico**. Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606: Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11582: Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier**. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14656: Cimento Portland e matérias-primas – Análise química por espectrometria de raios X – Método de ensaio**. Rio de Janeiro – Brasil (2001).

ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM C 451 – 13 – Standard Test Method for Early Stiffening of Hydraulic Cement (Paste Method)**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2013.

BASTOS, A. P. O. **Análise da influência de aditivos superplastificantes no comportamento de pastas de cimento Portland com e sem adição de fíler calcário**. 2016. 90f. Trabalho de Mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, Brasil. 2016.

BATTAGIN, A. F. **Cimento Portland**. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**, por Geraldo C. ISAIA, 185-232. São Paulo: Ipsilon, 2011.

BAUER, F. L. A. **Materiais de Construção**. Vol. 01. 5ª ed. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), 2000.471p.

BENMOHAMED, M.; ALOUANI, R.; JMAYAL, A.; AMARA A. B. H.; RHAJEM, H. B. Morphological Analysis of White Cement Clinker Minerals: Discussion on the Crystallization-Related Defects. **Hindawi Publishing Corporation** 2016, 10p. 2016.

BIANCHI, G. Q. **Application of nano-silica in concrete**. PhD Thesis – Eindhoven - the Netherlands: technische Universiteit Eindhoven, 2014.

CALVO, J. P. **Curso Internacional de Técnico Especialista em Rocas y Minerales Industriales**. Ilustre Colégio Oficial de Geólogos. 16p. Madrid – Espanha. 2003.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clínquer**. 2.ed. Stokie: Portland Cement Association, 1999. 202p.

CHUNG, C-W.; SURANENI P.; POPOVICS J. S.; STRUBLE L. J. Setting time measurement using ultrasonic wave reflection. **ACI Materials Journal** 109, 109–118. 2012.

CHUNG, C-W.; SURANENI P.; POPOVICS J. S.; STRUBLE L. J. Using ultrasonic wave reflection to monitor false set of cement paste. **Cement and Concrete Composites** 84, 10–18. 2017.

DEMIRHAN S.; TURK K.; ULUGERGER K. Fresh and hardened properties of self-consolidating Portland limestone cement mortars: Effect of high volume limestone powder replaced by cement. **Construction and Building Materials** 196, 115–125. 2019.

DUDA, W. H. **Manual tecnologico del cemento**. Ed: editores técnicos asociados, s.a. Barcelona, p. 332. 1977.

FERREIRA, E. G. A.; YOKAICHIYA, F.; MARUMO J. T.; VICENTE R.; GARCIA-MORENO F.; KAMMC P. H.; KLAUS, M.; RUSSINA, M.; GUNTHER, G.; JIMENEZ, C. E.; FRANCO M. K. K. D. Influence of the irradiation in cement for the Brazilian radioactive waste repositories: Characterization via X-ray diffraction, X-ray tomography and quasielastic neutrons cattering Physica B: **Condensed Matter** 551, 256–261. 2018.

GALHARDO, P. G. **Estudo do Setor cimenteiro: produção e aplicação**. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2014.

GARTNER, E.; MARUYAMA, I.; CHEN, J. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research** 97, 95-106. 2017.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 157f. Dissertação de Mestrado. Universidade São Paulo. São Paulo-SP, Brasil. 2003.

HAVARD J.; GJORV O. E. Effect of gypsum-hemihydrate ratio in cement on rheological properties of fresh concrete. **ACI Materials Journal** 94, 142–146. 1997.

HOPPE FILHO J.; GOBBI, A.; PEREIRA E.; TANAKA R. S.; MEDEIROS M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG), **Matéria**, v.22, n.3. 2017.

HUANG, L.; SONG, W.; LI, H.; ZHANG, H.; YANG, Z. Effects of aphthitalite on the formation of clinker minerals and hydration properties. **Construction and Building Materials** 183, 275–282. 2018.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção civil**. Editora Ibracon. São Paulo – SP, Brasil. p. 727-760. 2007.

JUENGER, M.C.G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**. 1232–1243. 2011.

KIHARA, Y.; BATTAGIN A. F.; JÚNIOR M.; SHUKUZAWA K. **Aptidão à clínquerização de farinhas de cimento: fator de controle e qualidade do cimento**. ABCP, São Paulo. 1980.

LABAHN, O. **Prontuario del cemento**. 5ª ed. Editores técnicos asociados, s. a. Barcelona. p.1016. 1985.

LOPES J. P.; RUDNICK T., MARTINS C. H. Utilização de resíduos industriais para produção de concreto sustentável. **R.E.E.C.** Vol. 14, nº 2 (2018) 216-228.

MANZANO, M. A. R. **Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. Brasília-DF, Brasil. 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2ª ed. IBRACON. São Paulo – SP. 2014. 782p.

MELO, K. K. S.; LIMA A. P. C.; SANTANA M. C.; ANDRADE V. C. P.; BRAGA A. L. C.; CORREIA K. V. **Caracterização Química e Mineralógica dos Resíduos da Mineração de Gipsita no Semiárido Pernambucano**. HOLOS. Universidade Federal de Pernambuco. 2017.

MTARFI N. H.; Z. RAIS Z.; TALEB M. Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties. **Journal of Materials and Environmental Sciences** 8, 2541–2548. 2017.

NASCIMENTO J. E. F.; NÓBREGA A. C. V.; FERREIRA H. C.; NEVES G. A.; SANTANA, L. N. L. Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland. **Cerâmica** 65, 85-91. 2019.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5ª ed. Editora Bookman. Porto Alegre – RS. 2016. 912p.

NEVILLE, A. M.; BROOKS J.J. **Tecnologia do Concreto**. 2ª ed. Editora Bookman. Porto Alegre – RS, 2013. 448p.

NOBRE, T. R. S.; SANTOS, T. A.; ARGOLO, R. A. RIBEIRO, D.V. Estudo do efeito de altos teores de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em pastas cimentícias: análise por DRXBlucher. **Blucher Proceedings**, 49-55. 2017.

OLIVEIRA, G.; CREPALDI, A. Cimento aluminoso: características, propriedades e aplicações. **REGRASP**, v. 2, n. 1, p. 42-54. 2017.

PILAR R.; SCHANKOSKI R. A.; DAL MORO A. J.; REPETTE W. L. Avaliação de pastas de cimento Portland contendo cinza pesada moída. **Revista Matéria** 21 (2016) 92-104.

PINHEIRO, I.S.; **Beneficiamento e caracterização de resíduos gerados na produção de blocos cerâmicos visando à aplicação como adição pozolânica**. 2008. Tese de Dissertação – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 2008.

PINHEIRO, S. M. de M. **Gesso reciclado: avaliação das propriedades para uso em componentes**. 2011. 304f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas – SP, Brasil. 2011.

PLISKIN, L. **La fabrication du ciment**. Paris, Ciments Français/ Editions Eyrolles, 213p. 1993.

POLARI, D. A. **A Influência das diferentes formas de sulfato de cálcio em argamassas de cimento Portland com uso de superplastificantes**. Tese de Dissertação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense (UFF). Niterói – RJ. 198p. 2007.

PRANDO, L. P.; HALASZ, M. R. T. Análise de parâmetros físico-químicos de cimentos com incorporação de resíduos de rochas ornamentais. **Enciclopédia biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, N.16; p. 2796 a 2814. (2013).

ROMANO, R. C. O.; FUJII A.L.; SOUZA R. B.; TAKEASHI M. S.; PILEGGI R. G.; CINCOTTO M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Revista Cerâmica** 62. 215-223. 2016.

SILVA, R. J. **Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland**, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 242p. 1994.

SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; PEREIRA F. R.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Thermal characterization of hydratedeco-friendly clinkers produced from pulp and paper mill waste. **Cerâmica** 64, 311-317. 2018.

SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO (SNIC). **Relatório anual**, 2010.

SHIMADA, H. **Impacto da prospecção geológica na otimização do processo de produção de cimento Portland na fábrica de cimento Votoran**, Votorantim, SP. 221f. 1999.

TARTUCE, R.; GIOVANNETTI, E. **Princípios básico sobre Concreto de Cimento Portland**. Pini: Ibracon. São Paulo, 1990.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Thomas Telford, 1992. 459p.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2ª ed. Thomas Telford. London (1997), 102.