



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE ADIÇÕES MINERAIS EM PASTA DE
CIMENTO PORTLAND UTILIZANDO CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR
(*HEAT-FLOW CALORIMETRY*)**

Tese apresentada por:
DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

Orientador: THOMAS SCHELLER
Co-Orientador: RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

BELÉM
2005



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE ADIÇÕES MINERAIS EM
PASTA DE CIMENTO PORTLAND UTILIZANDO CALORIMETRIA
DE FLUXO DE CALOR (*HEAT FLOW CALORIMETRY*)**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências
na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: / /

Comitê de Tese:

THOMAS SCHELLER (Orientador)

HERBERT PÖLLMANN

ROBERTO DE FREITAS NEVES

BELÉM
2005

RESUMO

A utilização de adições minerais na produção de cimento composto ou na elaboração de concreto, traz benefícios tanto do ponto de vista econômico quanto da preservação do meio ambiente. Apesar de que as jazidas de calcário sejam abundantes na maior parte do país, contudo a introdução de resíduos diminui o custo na produção do cimento. Além disso, a indústria do cimento constitui uma alternativa de reciclagem de resíduos de outras indústrias.

As pozolanas e escórias granuladas de alto-forno são os principais materiais utilizados como adição no cimento portland. As principais vantagens da utilização são: o baixo custo, a durabilidade em meios agressivos e o baixo calor de hidratação.

No que se refere à reação de hidratação, o cimento produz compostos hidratados que influenciam diretamente na resistência mecânica. Os principais produtos constituem-se de silicatos hidratados, portlandita Ca(OH)_2 e sulfoaluminatos. Contudo, a presença de aditivos minerais ocasiona a combinação e redução da portlandita da pasta com formação de silicatos de cálcio hidratados com maior resistência e maior estabilidade.

O uso de aglomerante alternativo ao cimento portland tem sido objeto de vários estudos no Brasil e no exterior. Existe um grande número de trabalhos publicados a respeito da utilização de resíduos industriais tais como Flores (1989), Marteli (1997), Hildebrando (1998), Barata & Dal Molin (2002) e Carneiro (2003). Entretanto, existem poucos dados sobre o comportamento destes resíduos quando misturados ao cimento principalmente no que diz respeito ao estudo de calorimetria de fluxo de calor nos produtos de hidratação de cimento.

O calorímetro isotérmico ou de condução é empregado mais extensamente para a pesquisa sobre a cinética da reação. Termopares são usados para converter o fluxo térmico em voltagem a qual pode ser continuamente monitorada. O calorímetro de fluxo de calor pode ser usado para estudo de reações de carbonatação do calcário, reações de hidratação e influência de líquidos, reações de polimerização e vidros e etc.

O objetivo principal deste trabalho é a utilização do calorímetro de fluxo de calor do laboratório do grupo de mineralogia e geoquímica aplicada (GMGA) para estudo do

comportamento da pasta de cimento com adições minerais com a finalidade de comparar e verificar a influência destes materiais na reação de hidratação do cimento.

Para análise calorimétrica foi utilizado cimento portland CP I ao qual foram adicionados cinza de casca de arroz, cinza volante (fly ash), escória granulada de alto-forno (EGAF), lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa para preparação da pasta com relação água/cimento de 0,5, nas concentrações de 10, 20 e 30 % com duração de 50 horas. Apenas na lama vermelha, ocorreu adição de caulim e calcinação a 900 °C para neutralização do hidróxido de sódio presente devido o processo Bayer.

Análise de difração de raios-x e Análise térmica (ATD/ATG) permitiram identificar a presença dos principais produtos da reação de hidratação e da portlandita.

Os resultados apresentados indicam que substituição de parte do cimento por aditivos minerais reduz o calor de hidratação formado na reação do cimento com a água. No entanto lama vermelha e metacaulinita apresentaram uma antecipação do calor de hidratação. A metacaulinita é altamente reativa, pois se apresenta finamente dividida e constitui-se de um material em grande parte amorfo.

ABSTRACT

The use of mineral additions in the production of cement compounds or in concrete elaboration generates some benefits, either from an economic point of view or when related to the environment preservation. Although limestone deposits are abundant all over the country, the introduction of residues decrease the production costs, besides the fact that the cement industry constitutes an alternative way for reciclation of some other industrial residues.

The pozzolan and blast furnace slag are the main raw materials utilized as addition in the ordinary portland cement. The main advantage of their use is the low cost, the durability in aggressive environments and their low hydration heat.

As for the hydration reaction, the ordinary portland cement produces hydrated compounds that directly influence its mechanical resistance. The main products are hydrated silicates, portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sulphoraluminates. On the other hand, the presence of addition minerals leads to the combination and reduction of the paste of the portlandite, with the formation of more stable and more resistant hydrated calcium silicates.

The use of alternative agglomerate_in ordinary portland cement has been the target of investigations in Brazil and abroad. Despite of great number of works on the subject published so far, such as Flores (1989), Marteli (1997), Hildebrando (1998), Barata & Dal Molin (2002) e Carneiro (2003), there are few data about the behavior of these residues when they are mixed to the cement, principally with respect to the study of the heat flux calorimetry of the hydration products of the cement.

The isothermal or conduction calorimeter is extensively used in the research of reaction kinematics. Thermal ocouples are used to convert the thermal flow into voltage, which in turn can be monitored. The heat flow calorimeter can be used in the study of limestone carbonatation reactions, hydration reactions and liquid influence, as well as polymerization reactions and glasses, etc.

The main objective of this work is the use of the heat flow calorimeter of the Applied Geochemistry and Mineralogy Group (AGMG) laboratory in the study of cement

paste behavior with mineral additions, with the aim of comparing and verifying the influence of these materials in the reaction of hydration of the ordinary cement.

For the calorimeter analysis, we have used an ordinary portland cement CP I, in which was added rice husk ash, fly ash, blast furnace slag (BFS), red mud, metakaolin, and silica fume in the preparation of the paste, with an water/cement ratio of 0.5, using concentrations of 10, 20, 30%, respectively, with a total duration of 50 hours. Only in the red mud we have added kaolin a calcinated at 900 °C, in order to neutralize the sodium hydroxide present in the sample, due to the Bayer process.

X-ray diffraction analysis and thermal analysis (ATD/ATG) permitted the identification of the presence of the main products of the hydration reaction and of the portlandite.

The results presented indicate that the substitution of part of the cement with mineral additions reduces the hydration heat formed during the reaction of the cement with water. However, the red mud and the metakaolin presented an anticipation of the hydration heat. The metakaolin is highly reactive, since it is composed of fine grains and a large amount of amorphous materials.