



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Juliana Acordi Monsani

**Desenvolvimento de argamassas cimentícias a partir da valorização de minerais contidos
em rejeitos de carvão catarinense**

Florianópolis
2022

Juliana Acordi Monsani

Desenvolvimento de argamassas cimentícias a partir da valorização de minerais contidos em rejeitos de carvão catarinense

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Fabiano Raupp-Pereira, Dr.
Coorientador: Prof. Oscar R. K. Montedo, Dr.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Monsani, Juliana Acordi

Desenvolvimento de argamassas cimentícias a partir da valorização de minerais contidos em rejeitos de carvão catarinense / Juliana Acordi Monsani ; orientador, Fabiano Raupp-Pereira, coorientador, Oscar Rubem Klegues Montedo, 2022.

152 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Argamassas. 3. Rejeitos minerais. 4. Carvão. 5. Valorização de resíduos. I. Raupp-Pereira, Fabiano. II. Montedo, Oscar Rubem Klegues. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Juliana Acordi Monsani

Desenvolvimento de argamassas cimentícias a partir da valorização de minerais contidos em rejeitos de carvão catarinense

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro, Dr.
Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Portugal

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Lisandro Simão, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor (a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coordenador do Programa

Prof. Fabiano Raupp-Pereira, Dr.
Orientador

Prof. Oscar R. K. Montedo, Dr.
Coorientador

Florianópolis, 2022

Este trabalho é dedicado ao meu esposo, aos meus colegas de laboratório e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento de uma tese de doutorado exige, além de muito estudo, persistência e paciência. A construção do trabalho é como “uma colcha de retalhos” ou “um quebra-cabeça” com a colaboração de muitas pessoas e instituições. Sou grata a Deus pela benção alcançada.

Agradeço inicialmente à CAPES pelo auxílio financeiro e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da UFSC, pela oportunidade de participar de um programa de qualidade reconhecida.

Agradeço imensamente à Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela estrutura de laboratórios e apoio disponibilizado durante todo o desenvolvimento desta tese.

Um agradecimento especial ao meu orientador Professor Dr. Fabiano Raupp Pereira pelo acompanhamento e direcionamento do trabalho, incentivo, aprendizado, compreensão e amizade. Tenho imensa admiração e gratidão pela formação que me proporcionou.

Ao querido Professor Dr. Oscar R. K. Montedo por todo o zelo, orientação e disponibilidade em ceder o Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) para o desenvolvimento desta pesquisa. Sou muito grata a este Professor.

À minha colega de jornada Morgana pela parceria e à Prof. Dra. Sabrina por tudo o que me ajudaram, e não foi pouco.

A todos os meninos e meninas que fizeram parte do projeto Circular Co@1, em especial a Eduarda que muito contribuiu e esteve presente em grande parte desse período.

As empresas mineradoras que permitiram visitas e coletas dos materiais para este estudo, o meu agradecimento.

“Pesquisar é ver o que todo mundo viu e pensar o que ninguém pensou” (SZENT-GYORGYI, 1958).

RESUMO

Reservas de carvão estão distribuídas em todos os continentes, em aproximadamente 70 países. De acordo com sua formação geológica, apresentam diferenças de qualidade e quantidade de rejeitos gerados associados à sua extração e beneficiamento. No Brasil, do total de minério bruto de carvão extraído (ROM, do inglês *run-of-mine*), cerca de 50% é descartado como rejeito (material em fim de vida destinado a aterros ou *backfill*). Este rejeito bruto é composto por três frações residuais (materiais passíveis de serem valorizados): pirítica, argilosa e carbonosa. Sabe-se que a quantidade de rejeito armazenado apenas na região carbonífera de Santa Catarina, desde o início do século XX, chega a mais de 300 milhões de toneladas. Todos os meses, aproximadamente 300 mil toneladas de rejeitos são adicionados aos aterros na região sul catarinense. Procurando utilizar o material descartado, esta pesquisa teve como objetivo estudar a valorização de minerais contidos em rejeitos de carvão em uma argamassa cimentícia, de forma a contribuir com a construção de uma economia circular incluindo a indústria da mineração de carvão da região. Amostras de rejeitos foram coletadas de forma inovadora por segregação em cada um dos processos de beneficiamento das seis mineradoras fornecedoras de carvão energético da região. A caracterização físico-química mostrou diferenças e semelhanças entre as amostras permitindo seu agrupamento. Frações argilosas formam maioria em quase todas as amostras, com destaque para o grupo das caulinitas e ilitas. O mineral pirita também está presente em maior ou menor intensidade em todas as amostras. É proposto um beneficiamento para concentrar a pirita e liberar a fração argilosa para uso em formulações com cimento Portland. Nesta, utilizou-se carbonato de bário como agente inibidor de sulfatos solúveis presentes na fração residual argilosa do rejeito. As características da fração argilosa valorizada têm significativa influência na trabalhabilidade e na densidade das argamassas desenvolvidas. Obteve-se resistências adequadas para uso em elementos argamassados sem função estrutural ou com resistência à compressão de até 12 MPa.

Palavras-chave: Argamassas, Rejeitos Minerais, Carvão, Valorização de Resíduos.

ABSTRACT

Coal reserves are distributed on all continents in approximately 70 countries. Their geological formation shows differences in the quality and quantity of tailings associated with their extraction and processing. In Brazil, of the total extracted run of mine (ROM), about 50% is discarded as tailings (end-of-life material destined for landfills or backfill). These coarse tailings comprise three residual fractions (materials that can be recovered): pyritic, clayey, and carbonaceous. It is known that the number of tailings stored in the coal mining region of Santa Catarina alone, since the beginning of the 20th century, reached more than 300 million tons. Every month, approximately 300 thousand tons of tailings are added to landfills in the southern region of Santa Catarina. This research aimed to study the valorization of minerals contained in coal tailings in a cement mortar to contribute to constructing a circular economy, including the coal mining industry in the region. Residual samples were collected innovatively by segregation in each beneficiation process of the six mining companies that supply energy coal in the region. The physical-chemical characterization showed differences and similarities between the samples allowing for their grouping. Clay fractions form the majority in almost all samples, emphasizing the group of kaolinites and illites. The mineral pyrite is also present in all samples to a greater or lesser extent. Beneficiation is proposed to concentrate the pyrite and release the clay fraction for use in Portland cement formulations. In this one, barium carbonate was used as an inhibitor of soluble sulfates present in the residual clayey fraction of the tailings. The characteristics of the valued clay fraction significantly influence the workability and density of the mortars developed. Suitable compressive strength for use in mortar elements with no structural function up to 12 MPa was achieved.

Keywords: Mortars. Mineral tailings. Coal. Waste Valorization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Diagrama esquemático da produção de ROM, carvão energético e rejeitos em Santa Catarina - Brasil (Ano referência: 2020).	23
Figura 2-1 – Massa específica das partículas (g/cm^3) compostas por carvão, argila e pirita em diferentes proporções.....	29
Figura 2-2 – Representação da sequência de extração de carvão, rejeitos do beneficiamento e cinzas geradas na cadeia de extração e uso do carvão energético.	29
Figura 2-3 – Alguns lugares do mundo que possuem estoque e/ou geração de rejeitos/ resíduos provenientes do processo de beneficiamento de carvão.	31
Figura 2-4 – Alguns lugares do mundo que possuem estoque e/ou geração de cinzas volantes provenientes do processo de queima de carvão.....	31
Figura 2-5 – Representação das principais camadas geológicas de carvão energético em Santa Catarina.....	34
Figura 2-6 – Fluxograma de extração, circuito de beneficiamento do carvão e rejeitos típicos da região carbonífera de Santa Catarina.....	37
Figura 2-7 – Transformação de minerais argilosos durante a diagênese enterrada de sedimentos.	40
Figura 2-8 – Microestrutura de uma argamassa no estado fresco.	44
Figura 2-9 – Ilustração da fissuração microestrutural do material cimentício quando submetido a um esforço de (a) compressão e (b) tração.	49
Figura 3-1 – Etapas para o procedimento experimental adotado no trabalho.	62
Figura 3-2 – Fluxograma de trabalho adotado para as etapas experimentais dessa pesquisa. .	63
Figura 3-3 – Localização geográfica das mineradoras participantes deste estudo.	64
Figura 3-4 – Amostras coletadas considerando as 2 (duas) camadas geológicas de extração e 2 (dois) depósitos/aterros, a empresa de mineração e o processo/tecnologia de beneficiamento utilizado.	65
Figura 3-5 – Representação esquemática das amostras coletadas nas empresas, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.	66
Figura 3-6 – Ensaios de caracterização realizados nas amostras coletadas.....	68
Figura 3-7 – Atividades desenvolvidas na etapa 2, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.	70

Figura 3-8 – Sistemática CPQvA adotada para análise das possíveis amostras que serão parte de misturas cimentícias.....	71
Figura 3-9 – Classificação granulométrica de partículas (em milímetros).....	72
Figura 3-10 – Representação esquemática das misturas cimentícias, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.....	74
Figura 3-11 – Atividades desenvolvidas na etapa 03.	75
Figura 3-12 – Imagens fotográficas: (a) do molde com tamanho reduzido (20 mm de diâmetro por 40 mm de altura) usado neste trabalho e (b) do molde de aço padronizado pela NBR 7215 (50 mm de diâmetro por 100 mm de altura).	78
Figura 3-13 – Imagens fotográficas: (a) do molde de aço padronizado pela NBR 13276 e (b) do molde com tamanho reduzido usado neste trabalho.	80
Figura 4-1 – Distribuição granulométrica acumulada das 24 amostras coletadas nas 6 empresas mineradoras.	85
Figura 4-2 – Potencial hidrogeniônico das amostras em dois momentos: logo após a coleta (0 meses) e um ano após a coleta (12 meses).	86
Figura 4-3 – Teor de óxidos de sílica e alumina e, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das amostras caracterizadas.	88
Figura 4-4 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 1, determinada por difração de raios-X.	91
Figura 4-5 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 2, determinada por difração de raios-X.	91
Figura 4-6 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 3, determinada por difração de raios-X.	92
Figura 4-7 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 4, determinada por difração de raios-X.	93
Figura 4-8 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 5, determinada por difração de raios-X.	94
Figura 4-9 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 6, determinada por difração de raios-X.	94
Figura 4-10 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes da camada Barro Branco caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.	96

Figura 4-11 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes da camada Bonito caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de 20 °Cmin ⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.....	98
Figura 4-12 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes de rejeito rebeneficiado caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de 20 °Cmin ⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.....	99
Figura 4-13 – Primeira etapa da aplicação da sistemática CPQvA.	101
Figura 4-14 – Representação esquemática dos grupos formados, dentro do fluxograma de trabalho desta pesquisa.	104
Figura 4-15 – Segunda e terceira etapas da aplicação da sistemática CPQvA.....	105
Figura 4-16 – Frações granulométricas grossa, média e fina, das amostras A, B e C.....	107
Figura 4-17 – Condutividade iônica <i>versus</i> teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra A.....	108
Figura 4-18 – Composição qualitativa mineralógica das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra A.	109
Figura 4-19 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de 10 °Cmin ⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra A3 e (b) da amostra A.	110
Figura 4-20 – Condutividade iônica <i>versus</i> teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra B.....	111
Figura 4-21 – Composição qualitativa mineralógica das frações granulométricas obtidas na desaglomeração da amostra B.	112
Figura 4-22 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de 10 °Cmin ⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra B3 e (b) da amostra B.	113
Figura 4-23 – Condutividade iônica <i>versus</i> teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra C.....	114
Figura 4-24 – Composição qualitativa mineralógica das frações granulométricas obtidas na desaglomeração da amostra C.	115
Figura 4-25 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de 10 °Cmin ⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra C3 e (b) da amostra C.	116

Figura 4-26 – Alteração na tonalidade das suspensões das frações residuais da amostra C, após a adição de carbonato de bário.	117
Figura 4-27 – Quarta etapa da aplicação da sistemática CPQvA.	117
Figura 4-28 – Representação esquemática das misturas cimentícias, dentro do fluxograma de trabalho desta pesquisa.	118
Figura 4-29 – Resistência mecânica à compressão e massa específica aparente de corpos de prova de argamassa produzidas com a adição de carbonato de bário na idade de cura de 14 dias.	121
Figura 4-30 – Corpos de prova moldados e avaliados quanto à resistência à compressão na forma de pré-teste para análise da propriedade mecânica.	121
Figura 4-31 – Consistência versus conteúdo de fração residual para as 9 (nove) composições de argamassa e argamassa de referência.	122
Figura 4-32 – Resistência à compressão das argamassas com idade de cura de 7 dias.....	123
Figura 4-33 – Resistência à compressão das argamassas com idade de cura de 21 dias.....	124
Figura 4-34 – Fluxograma final do trabalho para as etapas adotadas nesta pesquisa.	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-1 – Exemplos de pesquisas e propostas de aplicação para os resíduos do beneficiamento de carvão.	25
Quadro 2-1 – Influência da granulometria da areia nas propriedades de uma argamassa cimentícia. (quando)	58
Quadro 4-1 – Amostras agrupadas conforme as potencialidades apresentadas.	102
Quadro 5-1 – Trabalhos relacionados à tese em revisão/ submetidos/ aceitos/ publicados em periódicos e anais de congressos.	149
Quadro 5-2 – Trabalhos relacionados ao tema valorização de resíduos publicados em periódicos durante o período de doutoramento.	151
Quadro 5-3 – Trabalhos com temas diversos em revisão/ aceitos/ publicados em periódicos e anais de congressos durante o período de doutoramento.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Exigências mecânicas e reológicas para argamassas.	50
Tabela 3-1 – Composição química (FRX) do cimento e da areia comercial utilizados no trabalho.	75
Tabela 3-2 – Composições das argamassas com frações residuais dosadas em volume (baseado na massa específica aparente dos materiais componentes).	77
Tabela 4-1 – Resultados de massa específica, umidade, absorção e pH das amostras caracterizadas.	83
Tabela 4-2 – Composição química das amostras coletadas determinada por FRX, expressa em porcentagem de óxidos.	87
Tabela 4-3 – Composição das argamassas em massa.	119
Tabela 4-4 – Massa específica e massa específica aparente do cimento, agregados e adições usadas nas misturas cimentícias.	120
Tabela 4-5 – Resultados do ensaio de absorção realizado para todas as misturas da pesquisa.	125
Tabela 4-6 – Resultados complementares de resistência à compressão para corpos de prova normatizados e com tamanho reduzido, aos 7 e 28 dias de cura.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AMOSTRA “A...X” – Amostra coletada na empresa mineradora. Foram 24 amostras coletadas, nomeadas com letras de “A” a “X”

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

ASTM - *American Society for testing and materials*

ATD – Análise térmica diferencial

CE 4500 – Carvão energético com poder calorífico de 4500 kcal/kg

CP – Cimento Portland

CPQvA – Classificação, Potencialidade, Quantidade/ viabilidade, Aplicabilidade

CTC – Capacidade de troca catiônica

CV – Cinza volante

DAM – Drenagem ácida de mina

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de raios X

FRAÇÃO RESIDUAL DA AMOSTRA “A1...X3” – As amostras potenciais foram segregadas em 3 frações granulométricas nomeadas da seguinte forma: A1, A2, A3, B1, B2...X3.

FRX - Fluorescência de raios X

GCEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

MME – Ministério de minas e energia

MW - Megawatts

PF – Perda ao fogo

pH – Potencial hidrogeniônico

PNM - Plano Nacional de Mineração

PNRS – Política nacional de resíduos sólidos

ROM - “*Run of mine*” (direto da mina, minério bruto não classificado)

RSI - Resíduo sólido industrial

SCM – Material cimentício suplementar

SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina

TG – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	MOTIVAÇÃO	22
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo Geral.....	26
1.2.2	Objetivos Específicos	27
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1	CARVÃO ENERGÉTICO	28
2.1.1	Rejeito de carvão.....	30
2.2	MATERIAIS ARGILOSOS	38
2.3	ARGAMASSAS	43
2.3.1	Propriedades das argamassas	47
2.3.2	Ligantes hidráulicos.....	51
2.3.3	Agregados	56
2.3.4	Adições Minerais.....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	64
3.2	ETAPA 2 – SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE INTERESSE	69
3.3	ETAPA 3 – APLICAÇÃO EM MISTURAS CIMENTÍCIAS.....	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	82
4.2	SELEÇÃO DAS AMOSTRAS POTENCIAIS E FRAÇÕES RESIDUAIS MINERAIS.....	100
4.2.1	Beneficiamento das amostras potenciais e seleção das frações residuais	106
4.3	PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS DESENVOLVIDAS.....	117
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES	130
	REFERÊNCIAS.....	132

APÊNDICE A - Infográfico conceitual da pesquisa	148
APÊNDICE B – Trabalhos realizados durante o período de doutoramento	
.....	149

1 INTRODUÇÃO

O carvão é o combustível fóssil de maior disponibilidade no mundo, com reservas totais conhecidas que ultrapassam 1 (um) trilhão de toneladas (EIA, 2021). Representa 65% das reservas de combustível dessa natureza, sendo o restante (35%), de petróleo e gás (SHAFIEE; TOPAL, 2009). Sua produção anual em todo o mundo é de cerca de 5,5 bilhões de toneladas (MODARRES; RAHMANZADEH, 2014). É usado principalmente para geração de eletricidade e calor, representando aproximadamente 65,5% do consumo dessa commodity (EIA, 2021). Diferente do petróleo e gás, o carvão está amplamente distribuído em todo o mundo, em mais de 70 países de diferentes continentes (SHAFIEE; TOPAL, 2009). Está entre os maiores emissores de CO₂ juntamente com toda a cadeia de combustíveis fósseis e a indústria, que juntos somam 90% das emissões de dióxido de carbono na atmosfera (JACKSON *et al.*, 2017). Dentre as indústrias, o processo de fabricação do cimento contribui com cerca de 5 a 7% do dióxido de carbono liberado na atmosfera (JINDAL, 2019).

Os Estados Unidos detêm 1/4 das reservas mundiais de carvão, no entanto, desde 1985 a China é o maior produtor mundial de carvão e em 2016, sua produção representou 45% do total produzido no mundo (DMITRIENKO; STRIZHAK, 2017). A indústria do aço e cimento são fortemente dependentes desse minério na China, tornando-a o maior mercado consumidor mundial (BIAN *et al.*, 2009). De acordo com Liu *et al.* (2016), apesar da contribuição financeira e técnica ter aumentado consideravelmente nos últimos anos, ainda existe um “gap” na utilização dos resíduos sólidos industriais na China. Estima-se que 4,5 bilhões de toneladas de rejeitos de carvão estão armazenados em centenas de despejos ou depósitos naquele país (BIAN *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2017). E ainda, cerca de 36% dos resíduos de carvão gerados atualmente na China não são utilizados (LI; WANG, 2019). As minas de carvão chinesas foram construídas seguindo o modelo da extinta União Soviética, com os rejeitos sendo depositados em valas ou buracos no solo, ou ainda formando uma nova “colina” escura e estéril (BIAN *et al.*, 2009).

As reservas brasileiras de carvão ocupam o 15º lugar no ranking mundial (BRITISH PETROLEUM, 2021; CGEE, 2012), totalizando 7 bilhões de toneladas, o que corresponde a 0,6% das reservas mundiais. Quanto à produção, o Brasil ocupa o 26º lugar com volume anual entre 5 e 6 milhões de toneladas, praticamente estabilizada desde 1990 (SIECESC, 2020). O fato é que o carvão exerce papel fundamental na segurança energética de muitos países. No caso brasileiro, a geração de energia elétrica por meio da queima de carvão (carvão com

conteúdo de cinzas entre 40 - 50%) ainda é indutora fundamental do setor, já que para atender a indústria siderúrgica nacional é necessário um carvão mais nobre com teores de cinzas de até 10% e cerca de 1% de enxofre (MILTIZAREK, 2019). No entanto, usinas termelétricas aumentam sua geração somente quando há redução no nível dos reservatórios das centrais hidrelétricas (CGEE, 2012).

O consumo brasileiro de carvão está dividido em 25% de carvão nacional e 75% de carvão importado, sendo duas aplicações principais: combustível para termelétricas (carvão nacional) e coque para indústria siderúrgica. Visto que o carvão nacional não possui as propriedades adequadas para uso siderúrgico e não consegue atender a demanda interna, o Brasil importa praticamente toda a demanda de carvão necessária para este setor (CGEE, 2012). Assim, 14 milhões de toneladas/ano de carvão metalúrgico são importados dos Estados Unidos, Polônia, China e Austrália (MILTIZAREK, 2019). De acordo com um levantamento feito pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE (2012), sob a supervisão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação do Brasil, o país importa carvão para uso siderúrgico e usa de forma modesta as suas reservas disponíveis.

O carvão é formado pela decomposição da matéria orgânica, durante milhões de anos, sob condições de pressão e temperatura. A maturação do carvão é caracterizada pela perda de material volátil, aumento do teor de carbono (carbonificação), aumento do valor de calor latente, diminuição da porosidade e do teor de umidade. A maturação altera as propriedades básicas do carvão, ditando sua classificação. Numa escala crescente de qualidade, o carvão é dividido em: linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito (RODRIGUES *et al.*, 2019; SMITH; CAMERON; BUSTIN, 1994).

Os carvões brasileiros, sul-africanos e indianos são semelhantes e chamados carvões gonduânicos. O carvão comercializado é o somatório de carbono fixo, umidade, material volátil e cinzas. Os carvões do tipo gonduânicos, diferem dos carvões típicos do Hemisfério Norte quanto ao teor de materiais voláteis (queima em mufla à 950 °C) e cinzas (queima do carvão à 750 °C por 6 horas), muito maior do que o apresentado pelos carvões norte-americanos e europeus (CHAVES, 2008).

No Brasil, as reservas de carvão são compostas pelo tipo sub-betuminoso e betuminoso, estando concentradas nos estados do sul (Rio Grande do Sul – 89,3%; Santa Catarina – 10,4% e Paraná – 0,3 %) (ANEEL, 2008). De acordo com o Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC, 2020), os Estados do Rio

Grande do Sul e de Santa Catarina produziram quantidades equivalentes de carvão no ano de 2020. Entretanto, em relação ao resultado econômico desta atividade, Santa Catarina faturou 64% do total, seguido pelo Rio Grande do Sul (33%) e o Paraná (3%). A maioria do carvão localizado no Rio Grande do Sul é do tipo betuminoso alto volátil tipo C, enquanto que em Santa Catarina o carvão é do tipo A, considerado de melhor qualidade (ORLANDI FILHO; KREBS; GIFFONI, 2006).

Apesar da baixa qualidade, o carvão nacional é uma matéria-prima interessante principalmente para duas finalidades: geração de energia (térmica e elétrica) e fundição e redução de minérios (AMARAL, 2014). Carvões de baixa qualidade despertam interesse no mundo porque os estoques dos melhores carvões estão baixando e a demanda energética segue o caminho inverso. O carvão brasileiro, com alto teor de cinzas (~ 41,19%) ou *baixo rank*, pode tornar o país um desenvolvedor de tecnologias para aproveitamento de carvões deste tipo, movimentando o mercado e ampliando a base científica (CGEE, 2012).

O carvão catarinense foi descoberto em 1822 na região de Lauro Muller e durante o século XIX predominavam a lavra manual e seletiva. No início do século XX, o Brasil formulou as primeiras leis que obrigavam o consumo, pelas empresas nacionais, de no mínimo 10% do carvão nacional em substituição ao importado. Ainda no final do século XX, foram destaques a implantação do complexo termelétrico Jorge Lacerda (857 MW) no município de Capivari de Baixo e a Indústria Carboquímica Catarinense (atualmente desativada), ambas no sul de Santa Catarina. O reflexo da industrialização foi o abandono da mineração seletiva e a extração do ROM (*Run-of-Mine* / minério bruto, não classificado) que depois de lavado, teve seus rejeitos depositados durante décadas próximos aos pontos de boca de minas (FARIAS, 2002; KALKREUTH *et al.*, 2010). Atualmente, a maior parte da produção catarinense é obtida de minas subterrâneas por meio de processos mecanizados.

Dados disponibilizados pelo SIECESC (2020), indicam que no Brasil já foram beneficiados, desde 1925, aproximadamente 550 milhões de toneladas de ROM, com uma massa estimada de geração de rejeitos de aproximadamente 320 milhões de toneladas.

O problema dos rejeitos na bacia carbonífera de Santa Catarina, está inserido numa das diretrizes do PNM 2030 (Plano nacional de mineração para 2030), no qual consta como desafio: desenvolvimento de tecnologias para recuperação do passivo ambiental da bacia carbonífera catarinense (MME, 2010). Conforme consta no Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense (CENTRO DE TECNOLOGIA

MINERAL - CETEM, 2001), desde o início de sua exploração econômica, o carvão tem sua comercialização/uso atrelado a decisões governamentais e a recuperação deve ser incentivada da mesma forma.

Ainda de acordo com o PNM 2030, o setor mineral brasileiro tem muito a contribuir para o desenvolvimento sustentável, estabelecendo como pilares a agregação de valor aos bens minerais e adensamento do conhecimento em todas as etapas do setor, e a sustentabilidade pela criação de novas oportunidades para o presente e de um legado positivo para as gerações futuras (MME, 2010).

Considerando que a localização das minas foi estabelecida pela natureza, deve-se procurar a fonte dos recursos minerais e explorá-los da melhor forma possível (SONTER *et al.*, 2020). Uma mineração inteligente e sustentável identifica os recursos minerais e potencializa recursos econômicos logo no início da exploração, priorizando soluções para lidar com a DAM (drenagem ácida de mina), transformação do material descartado da mina em produtos benéficos (valorização das frações residuais), segurança nos trabalhos e processo de reabilitação da área minerada (MINALLIANCE, 2012).

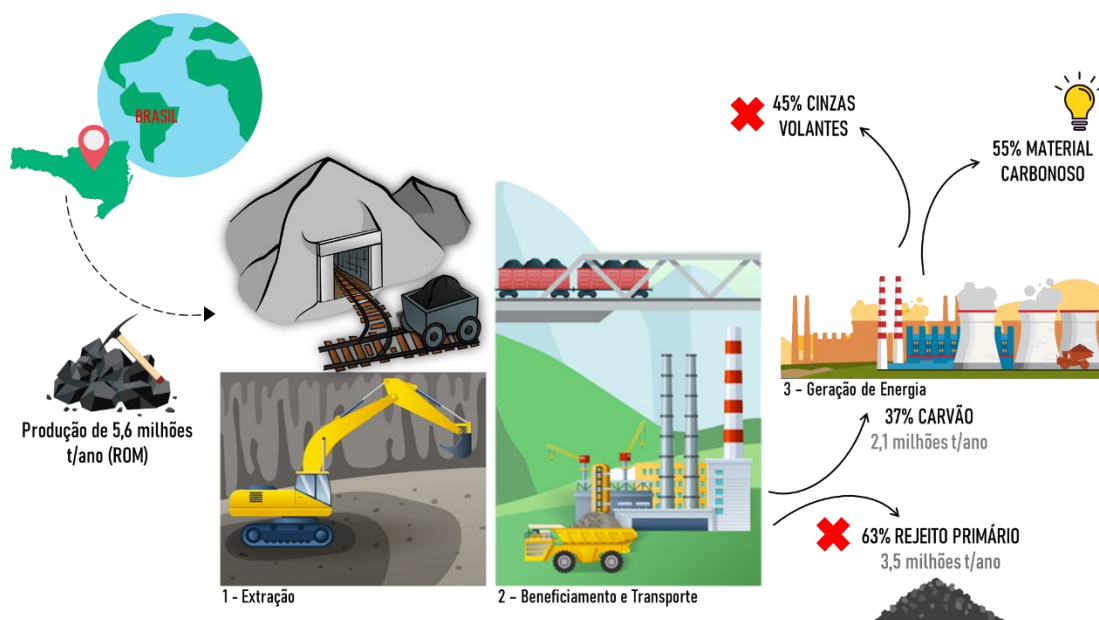
Como exemplo de agregação de valor (valorização), tem-se uma pesquisa conduzida nos EUA (BELSIE, 2020), onde os pesquisadores buscam extrair terras raras da drenagem ácida de minas de carvão abandonadas. Pesquisas como essa podem alterar o conceito de rejeito, declarado pela PNRS (Política nacional de resíduos sólidos) – materiais impossibilitados de recuperação ou reutilização e que, por isso, possuem como única alternativa a disposição final, passando a serem considerados resíduos do processo de beneficiamento – materiais com potencial de serem reutilizados.

1.1 MOTIVAÇÃO

A presença em várias regiões do mundo e o volume de rejeitos de carvão gerados, é por si só um fato desafiador para o desenvolvimento de pesquisas. Dados obtidos na plataforma Science Direct, mostram que o número de estudos e publicações referente ao tema “coal waste” passou de aproximadamente 2,2 mil no ano de 2010 para 6,0 mil em 2020. A necessidade é maior onde se explora carvões que geram alto percentual de rejeitos, como é o caso de Santa Catarina – Brasil. As expressivas jazidas de carvão catarinense das camadas geológicas Barro Branco e Bonito, apresentam espessura líquida de carvão que representa em média 1/3 do total

do seu volume, numa razão de 1:3 (carvão: rejeito). O carvão nestas camadas é intercalado por folhelhos, siltitos e xistos descartados durante o processo de beneficiamento e concentração do carvão energético (CE 4500 kcal/kg). Um fluxograma simplificado da extração do ROM a queima do carvão na termelétrica é mostrado na Figura 1-1. Ocorre aqui a necessidade de estabelecer a prática da reutilização das frações residuais (valorização) que atualmente tem como principal destino os aterros industriais.

Figura 1-1 – Diagrama esquemático da produção de ROM, carvão energético e rejeitos em Santa Catarina - Brasil (Ano referência: 2020).



Fonte: Construído pelo Autor (2021), baseado em dados do SIECESC (2020).

As nomenclaturas tradicionalmente usadas nas últimas duas décadas para os rejeitos produzidos no beneficiamento do carvão no sul de Santa Catarina, nominalmente chamadas de R1 (piritosa), R2 (argilosa) e R3 (carbonosa), praticamente deixaram de existir. Essa denominação foi usada para a sequência dos descartes feitos pelos equipamentos de concentração gravimétrica ou jiques. Como o método de concentração vem mudando com o avanço da tecnologia, cada empresa possui uma quantidade específica de descartes durante o processo e adotam mais de um sistema de concentração, operando em série e gerando diferentes rejeitos durante o processo.

Torna-se, portanto, fundamental aplicar os conceitos de economia circular, fazendo desses recursos minerais secundários, caracterizados pelas particularidades de cada processo de

mineração e de geolocalização, recursos minerais interessantes do ponto de valorização, a partir de conceitos inovadores para o gerenciamento de fluxos de materiais e energia. Algumas pesquisas científicas que abordam o uso dos resíduos oriundos do beneficiamento do carvão na formulação de diversos produtos são mostradas no Quadro 1-1.

Apesar das publicações, falta consenso quanto ao aproveitamento das frações residuais contidas nos rejeitos, devido a características composicionais, diferentes idades dos depósitos de rejeitos e formas de beneficiamento. Considerando a contribuição da indústria da construção, a aplicação dos resíduos pode atender duplos objetivos da economia circular e minimizar os impactos da mineração e da produção de concreto, especialmente em áreas próximas as minas de carvão (VO *et al.*, 2022).

No ano de 2019, passou a tramitar no senado federal brasileiro o projeto de lei nº 1496 (BRASIL, 2019), que altera a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) e obriga as empresas a destinar parte dos resíduos de mineração para a fabricação de materiais de construção. O objetivo desta emenda é que a partir do quinto ano após a publicação da lei, 100% dos resíduos sejam destinados à produção de artefatos para a construção civil, sendo implantada de forma progressiva.

No corrente ano (2022), a presidência da república do Brasil sancionou a lei nº 14.299 (BRASIL, 2022) que propõe uma transição energética justa para a região carbonífera de Santa Catarina. O documento define o funcionamento da termelétrica à carvão Jorge Lacerda até o ano de 2040, a partir da criação de um conselho para planejamento de ações de minimização dos impactos ambientais, econômicos e sociais na região sul catarinense decorrentes do funcionamento e provável transição dessa matriz energética a médio prazo.

Dentro desse contexto, iniciativas tornam-se um importante elo de ligação da pesquisa na área de materiais com o setor produtivo de mineração brasileiro. Além disso, indústrias mineradoras podem firmar parcerias para a implantação de indústrias de materiais de construção próximos às minas, a fim de diminuir o custo da componente transporte no subproduto gerado.

Quadro 1-1 – Exemplos de pesquisas e propostas de aplicação para os resíduos do beneficiamento de carvão.

Autor(s)	Origem dos resíduos	Processamento do resíduo	Finalidade / Uso / Produto	Tratamento adicional do produto
García et al. (2015)	Espanha	Queima a 600°C	Pozolana (SCM)	—
De La Villa et al. (2017)	Espanha	Queima a 600°C	Pozolana (SCM)	Ativação com ZnO para potencializar a fixação de cal
Vegas et al. (2015)	Espanha	Queima a 600°C	Pozolana (SCM)	—
Taha et al. (2017)	Marrocos	Separação do carvão residual com britagem, moagem e flotação.	Tijolos	Queima a 1020°C
Addou et al. (2017)	Marrocos	Cominuição	Agregado para argamassas	Tratamento térmico da argamassa a 600°C
Santos et al. (2015)	Brasil	Separação gravimétrica e cominuição	Agregado fino para blocos de concreto de pavimentação	—
Jabłońska et al. (2017)	Polônia	Ativação química com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico	Adsorvente de águas residuais industriais contendo metais pesados	—
Modarres e Rahmanzadeh (2014)	Irã	—	Agregado para misturas asfálticas com calcário (50-50%)	—
		Queima a 750°C	Agregado para misturas asfálticas	—
Kutanaei et al. (2020)	Irã	—	Estabilização de solo arenoso	—
Karimaei et al. (2020)	Irã	Britagem	Agregado para concreto	—
Xiao et al. (2020)	China	Britagem	Concreto projetado	—
Fomina e Stolboushkin (2019)	Rússia	Secagem, britagem e granulação com deposição (ativação) de argila sobre os grânulos de resíduos	Tijolos com espessura de parede de até 25 mm	Queima em ambiente oxidativo

Fonte: Autor (2020).

Na contramão do descarte praticado na mineração de carvão, o setor da construção consome 60% das matérias-primas extraídas da litosfera (SEGARRA-OÑA; PEIRÓ-SIGNES; CERVELLÓ-ROYO, 2015). Para fazer simples tijolos, numa produção global de cerca de 1,5 trilhão, 3 bilhões de m³ de materiais argilosos são extraídos da crosta terrestre, o que a longo prazo se torna insustentável (NAUMOV; TRISHCHENKO; GUROV, 2014; SETUNGE *et al.*, 2019). Esses recursos naturais e não renováveis representam um ônus ambiental atribuído aos materiais de construção (MENG *et al.*, 2018; XIAO; JU; HE, 2020).

Outro exemplo de demanda de recursos naturais são as argamassas cimentícias, que só no Brasil consomem aproximadamente 120 milhões de toneladas. Em uma composição genérica de argamassa anidra, o agregado bruto extraído da crosta terrestre, representa aproximadamente 70% do composto, enquanto 30% refere-se à fração ligante (CARDOSO, 2009).

O uso de resíduos baseados em sílica ou argila por meio da valorização em composições cimentícias acaba sendo prejudicada, devido principalmente ao baixo custo destas matérias-primas para a construção civil. Por outro lado, deixando de lado a simples incorporação do resíduo, e com alvo na circularidade da cadeia produtiva, um potencial subproduto pode ser viabilizado como um novo componente funcional para argamassas. De forma geral, o uso de resíduos depende da característica, disponibilidade e demanda local.

De acordo com Kinuthia *et al.* (2009), materiais residuais como aqueles contidos nos rejeitos de mina de carvão, que no passado receberam pouca ou nenhuma atenção, exigem análise mais aprofundada. As abundantes quantidades de resíduos, presentes até hoje, evidenciam que seu potencial de valorização como material ainda requer muita pesquisa. Além disso, recuperar resíduos acumulados em aterros pode ser muito mais complexo do que se compararmos com seu uso logo após o descarte na planta de beneficiamento (VO *et al.*, 2022).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Contribuir com o desenvolvimento sustentável embasado na economia circular, a partir da caracterização e da consequente valorização de minerais contidos no rejeito da mineração de carvão em argamassas cimentícias.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostras coletadas seletivamente em diferentes etapas do processo de beneficiamento de carvão energético, de forma a identificar as suas potencialidades para a valorização;
- Avaliar a potencialidade dos minerais (frações residuais) contidos no rejeito da mineração de carvão da região sul de Santa Catarina como fonte alternativa mineral para desenvolvimento de argamassas cimentícias;
- Contribuir por meio de princípios fundamentais da Ciência e Engenharia de Materiais, da Economia Circular e de Sustentabilidade, com o uso de potenciais frações residuais de carvão como subprodutos para o desenvolvimento de materiais de construção civil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo contém uma revisão da literatura com informações de materiais e produtos citados ao longo desta tese. Está dividido em 3 seções, sendo a primeira de rejeitos de carvão, seguido por uma seção de materiais argilosos priorizando o uso em argamassas. A terceira parte traz uma breve revisão de argamassas cimentícias: microestrutura, reologia e composição.

2.1 CARVÃO ENERGÉTICO

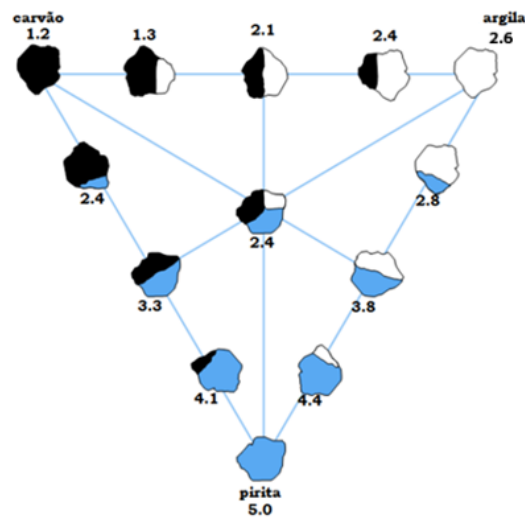
O carvão é uma rocha sedimentar combustível, depositado em bacias, que na ausência de ar atmosférico por longos intervalos de tempo, concentra carbono nos restos vegetais por meio da perda de hidrogênio e nitrogênio das matrizes orgânicas, no processo de carbonificação (VO *et al.*, 2022).

Apesar de muitas vezes ser chamado de carvão mineral, o carvão energético não é constituído exclusivamente de matéria inorgânica e também não apresenta composição predominante de estruturas cristalinas, não sendo, portanto, tecnicamente um mineral. O carvão apresenta frações inertes chamadas de cinzas, fração piritosa e fração carbonosa extraída ou concentrada nas minas de processamento de carvão. O grau de carbonificação e o percentual de cinzas determinam o uso mais adequado do carvão (WILLIAMS *et al.*, 2000).

As rochas naturais acompanham os leitos carboníferos (JABŁOŃSKA *et al.*, 2017), que estão associados a arenitos, siltitos, folhelhos e também minerais como carbonatos, pirita, quartzo e argilominerais (MILTIZAREK, 2019).

O ambiente deposicional do carvão, sua gênese, assim como o aumento de pressão e temperatura, influenciam na formação das jazidas e quantidade de matéria inorgânica associada (CAGLIAR *et al.*, 2019). Durante o processo de beneficiamento, o carvão (material mais leve) é separado do material mais denso (argilominerais e pirita) por meios gravimétricos como jigue, ciclone, flotação entre outros (CAMPOS; LUZ; CARVALHO, 2004; LINS, 2004). A Figura 2-1 mostra as massas específicas dos principais minerais associados aos depósitos carboníferos.

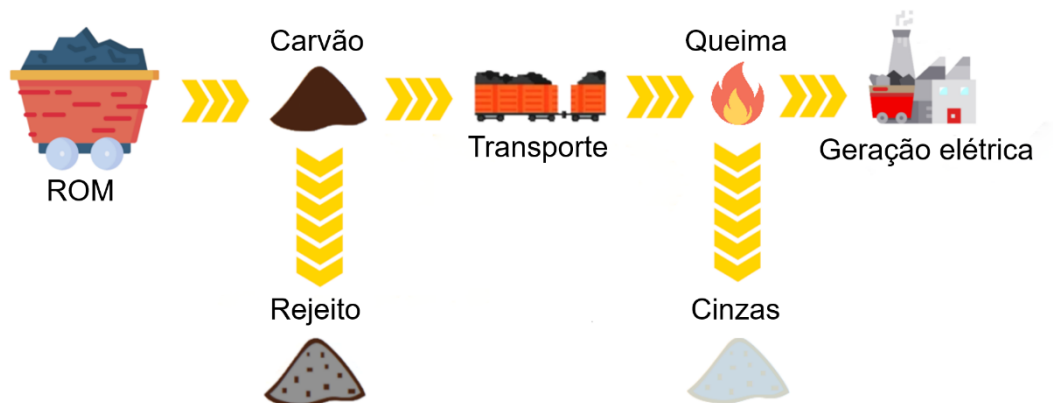
Figura 2-1 – Massa específica das partículas (g/cm^3) compostas por carvão, argila e pirita em diferentes proporções.



Fonte: Ruiz (2009).

O rejeito do beneficiamento da mineração de carvão, conforme mostrado na Figura 2-2, é produzido durante a separação do carvão do solo e rocha no processo de concentração de carvão (VEGAS *et al.*, 2015). A camada de carvão explorada determina diferenças no processo de concentração, interferindo no material descartado (REDIVO, 2002). Por exemplo, a camada de carvão Barro Branco, localizada no sul catarinense, teve formação em ambiente costeiro tipo Laguna-barreira, resultando em camadas de carvão concentradas. Conforme Cutruneo et al. (2014), o ROM dessa camada possui apenas 23,9% de carbono fixo, 16,5% de material volátil, 3,8% de enxofre e 59,6% de cinzas.

Figura 2-2 – Representação da sequência de extração de carvão, rejeitos do beneficiamento e cinzas geradas na cadeia de extração e uso do carvão energético.



Fonte: Autor (2021).

Por outro lado, a camada de carvão Bonito, também localizada no sul catarinense, teve como origem das turfeiras um ambiente Deltaico, caracterizando a camada com finas camadas de carvão dispersas em finas camadas de argila e areia (CAGLIAR *et al.*, 2019).

Além do rejeito, tratado inicialmente como amostras na metodologia experimental deste trabalho, tem-se também a geração das cinzas na termelétrica. As cinzas são divididas em cinzas pesadas e cinzas volante (usadas como SCM em cimento Portland).

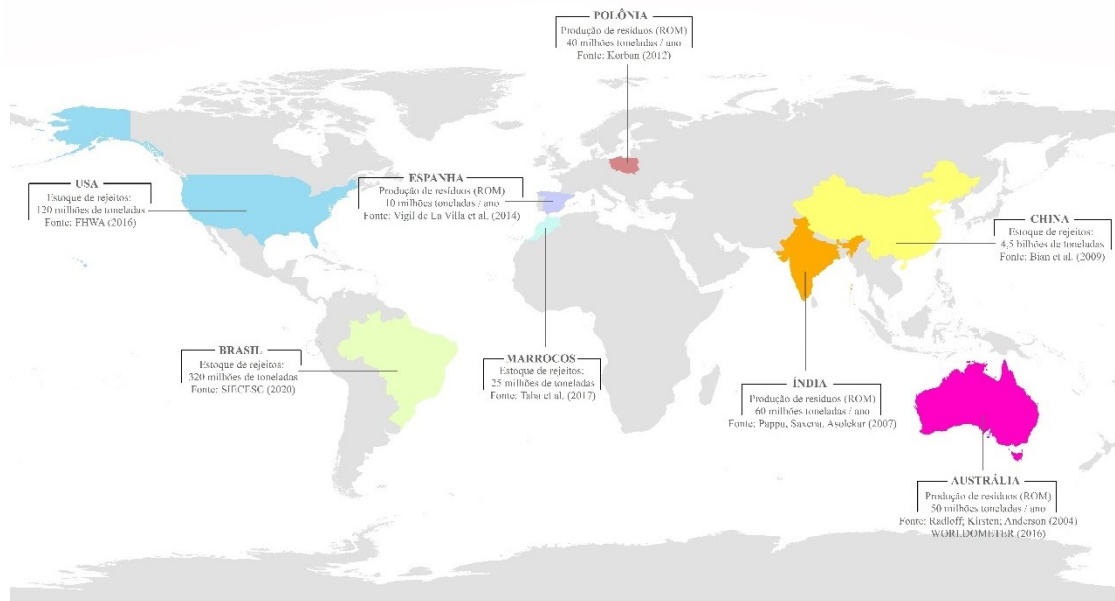
2.1.1 Rejeito de carvão

Os problemas e efeitos negativos associados aos rejeitos do carvão estão relacionados à alteração ou desfiguração da paisagem, ocupação de áreas de agricultura e matas, acidificação do solo, alteração da qualidade e esgotamento de águas superficiais e subterrâneas, poluição do ar, rebaixamento do lençol freático e redução no número de espécies vegetais e animais, entre outros (ALEKSEENKO *et al.*, 2018; ANEEL, 2008; KOPEZINSKI, 2000; VEGAS *et al.*, 2015; YOUNGER, 2004).

A drenagem ácida (DAM), problema bastante comum na mineração, é uma solução aquosa contaminada por metais pesados, com pH fora das especificações legais e quantidades expressivas de sulfatos e sulfetos, principalmente na forma de pirita e pirrotita (ANGIOLETTO *et al.*, 2016). As reações que contribuem para a formação da acidez nas águas iniciam pela interação entre pirita, oxigênio e água, formando íon ferroso Fe^{2+} . Este íon pode ser oxidado ao estado férrico Fe^{3+} que se hidrolisa gerando mais acidez. Os hidróxidos ferrosos e férricos dão a cor vermelho-alaranjada, característica da drenagem das minas (PETERSON *et al.*, 2008).

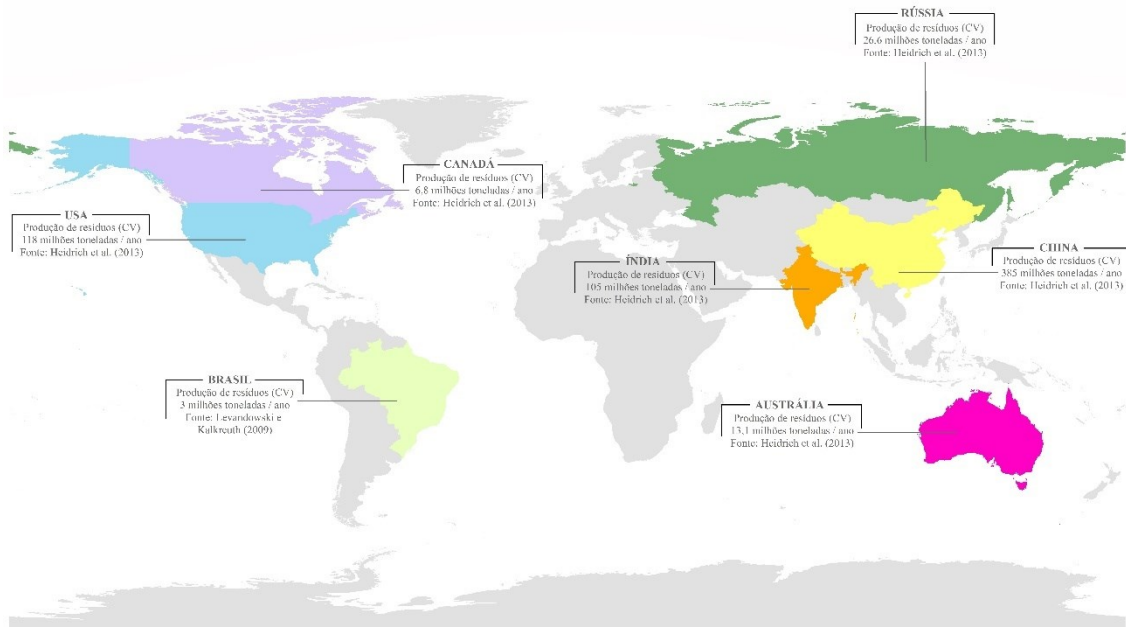
O grande desafio para o setor carbonífero mundial é a produção limpa do uso do carvão em um circuito fechado (reciclagem e reutilização) em vez de circuito aberto ou linear (TAHA *et al.*, 2017). O circuito aberto ou fluxo unidirecional é caracterizado pelo processo “recursos naturais → produtos → rejeitos”. Por outro lado, o circuito fechado caracteriza-se por “recursos → produtos → recursos reutilizáveis”, caracterizado essencialmente por alto nível de utilização do recurso e baixo índice de poluição (HAIBIN; ZHENLING, 2010). Os rejeitos de carvão estão geolocalizados em diferentes regiões do mundo. As Figuras 2-3 e 2-4 mostram a geração e a disposição de aterros de rejeitos em alguns países, oriundos da exploração do carvão.

Figura 2-3 – Alguns lugares do mundo que possuem estoque e/ou geração de rejeitos/resíduos provenientes do processo de beneficiamento de carvão.



Fonte: Construído pelo Autor (2021), baseado em Bian et al. (2009); FHWA (2016); Korban (2012); Pappu, Saxena e Asolekar (2007); SIECESC (2020); Taha et al. (2017); Vigil de la Villa et al. (2014); Radloff, Kirsten e Anderson (2004); WORLDMETER (2016).

Figura 2-4 – Alguns lugares do mundo que possuem estoque e/ou geração de cinzas volantes provenientes do processo de queima de carvão.



Fonte: Construído pelo Autor (2021), baseado em Heidrich, Feuerborn e Weir (2013); Levandowski e Kalkreuth (2009).

Na China, 95% do carvão é extraído de minas subterrâneas sendo que, da totalidade extraída, a produção média de resíduos do carvão é de 15% do total de minério bruto, variando de 10 a 30% a depender da geologia da área minerada. Estima-se que a produção de rejeitos na China seja de 315 milhões de toneladas/ano (BIAN *et al.*, 2009). Conforme Bian et al. (2009), a porcentagem média de tratamento, utilização e recuperação de rejeitos de mineração na China é de cerca de 42%.

De acordo com Korban (2012), a Polônia produz cerca de 40 milhões de toneladas de rejeitos de mineração de carvão a cada ano.

De acordo com Taha et al. (2017), no Marrocos existem aproximadamente 25 milhões de toneladas de rejeitos de carvão. Existem depósitos antigos e bastante altos, como o depósito de Jerada com altura de 95 m e extensão de 15 hectares (DARMANE *et al.*, 2009).

Conforme Modarres e Rahmanzadeh (2014), o volume de carvão produzido no Irã anualmente é de 310 milhões de toneladas e cerca de 40-45% do ROM extraídos são descartados como rejeitos.

De acordo com Bian et al. (2009), o custo da reconversão de terras anteriormente utilizadas como depósito de rejeitos de carvão para produção agrícola é relativamente alto, em comparação com os benefícios e o valor da utilização destes materiais para outros fins. Sendo assim, o pesquisador considera que, a primeira escolha para tratar estes materiais é aumentar a proporção de utilização deles na fabricação de tijolos.

Conforme Kalkreuth et al. (2010), os carvões norte-americanos apresentam menores concentrações para a maioria dos oligoelementos considerados de preocupação ambiental (boro, cobalto, cromo, manganês, níquel, chumbo, vanádio e zinco) em comparação com os carvões do sul de Santa Catarina. No entanto, o maior percentual de cinzas geradas na queima dos carvões brasileiros dilui essas concentrações.

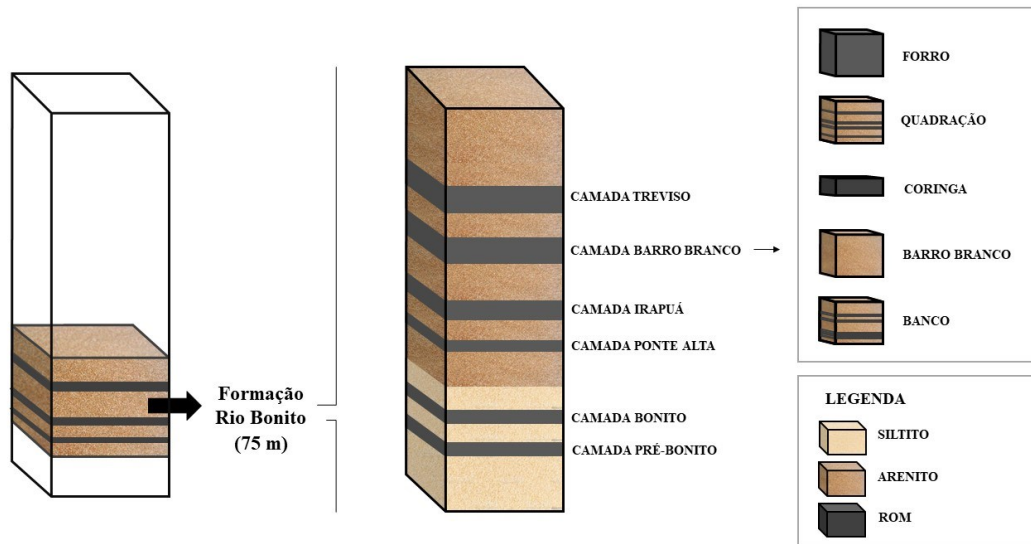
Haibin e Zhenling (2010) discutiram e analisaram em um artigo, o gerenciamento de resíduos em uma mina de carvão na Província de Shanxi – China. Foram estabelecidas várias cadeias produtivas (multi-indústrias) a partir dos rejeitos de carvão produzidos, transformando-os em riquezas, dentre elas: o rejeito é usado para geração de energia, as cinzas volantes usadas para materiais de construção, a água da mineração é recirculada e reutilizada, o metano de carvão é extraído para queima doméstica e geração de eletricidade. A composição química do rejeito de carvão na mina analisada é formada por: 53,16% de SiO₂, 15,53% de Al₂O₃, 7,43% de Fe₂O₃, além de 16,3% de perda ao fogo. No caso da geração de energia, é usado um

combustível misto formado por resíduo e lama de carvão com poder calorífico que varia de 800-1500 kcal/kg, queimado em caldeira de leito fluidizado circulante. O rejeito impróprio para geração de energia é colocado em aterro, depois recoberto com solo e recebe o reflorestamento. Ou ainda, nas áreas recobertas são implantadas outras indústrias da cadeia produtiva: química, fabricação de tijolos, etc. As cinzas geradas na queima de energia são utilizadas na produção de tijolos (500 mil unidades/ano), que podem ser empregados em construções ou paisagismo. A água utilizada no processo passa por estações de tratamento e são destinadas a irrigação, sistema hidráulico preventivo (incêndio), recirculação no processo industrial e refrigeração nas usinas de energia.

Para compreender a geração de rejeitos de carvão na bacia sul catarinense, voltamos ao ano de 1908, onde um relatório produzido pelo geólogo Israel White, apresentado para a Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, mostrava uma estratigrafia da Bacia do Paraná em Santa Catarina sendo chamada de seção geológica da Coluna White. Este estudo mostrou uma seção geológica da Gondwana mundial, embasando litoestratigraficamente a teoria da deriva continental. O objetivo inicial era avaliar a potencialidade da ocorrência de carvão no sul do Brasil. A seção geológica está localizada e demarcada ao longo da SC 438, estrada da Serra do Rio do Rastro e apresenta junto ao Ponto 4 (cota 280 metros) parte da camada de carvão Bonito. O ponto 5 apresenta o afloramento da camada de carvão Barro Branco. Ambas as camadas, amplamente explotadas na Região Carbonífera de Santa Catarina pertencem a Formação Permiano Rio Bonito (KALKREUTH *et al.*, 2010; ORLANDI FILHO; KREBS; GIFFONI, 2006). O Membro Triunfo localizado na parte basal da Formação Rio Bonito é constituído majoritariamente de arenitos seguidos de folhelhos, argilitos e siltitos. O Membro Siderópolis localizado na parte superior da Formação Bonito, abriga as camadas de carvão Barro Branco e Bonito, além de um espesso pacote de arenitos com intercalação de siltitos e folhelhos carbonosos (KALKREUTH *et al.*, 2010). A Figura 2-5 mostra as principais camadas de carvão em Santa Catarina.

A camada Barro Branco é constituída por leitos de carvão betuminoso com alto teor de pirita, intercalados com siltitos e folhelhos carbonosos. Essa camada mostra uma razoável uniformidade, com espessuras que vão de 1,70 a 2,27 metros (média de 1,80 metros), podendo ser subdividida em Forro, Quadração e Banco (KALKREUTH *et al.*, 2010; REDIVO, 2002). No entanto, a espessura líquida de carvão limpo varia de 0,47 a 1,48 metros (média de 0,74 metros) (KALKREUTH *et al.*, 2010).

Figura 2-5 – Representação das principais camadas geológicas de carvão energético em Santa Catarina.



Fonte: Adaptado de CPRM (1972).

A camada Bonito possui dois leitos de carvão separados por um leito de material estéril formado por siltitos, folhelhos e arenitos. Próximo ao Oceano Atlântico as camadas podem ser encontradas juntas (SUFFART; CAYE; DEEMON, 1977) e podem atingir até 3,4 metros de espessura nas proximidades da cidade de Lauro Muller (REDIVO, 2002). Em geral a camada Bonito possui de 2,9 a 3,5 metros (média de 3,2 metros), no entanto, a espessura efetiva média de carvão fica em 1,1 metros.

Em termos de qualidade, os carvões das jazidas sul de Santa Catarina são betuminosos de alto teor volátil, com a maioria dos veios com propriedades marginais ao coque ou carvão metalúrgico (KALKREUTH *et al.*, 2010). Carvões com propriedades coqueificantes estão relacionados ao menor teor de cinzas (inferior à 10%) e maturação mais elevada da matéria orgânica. O conteúdo de enxofre e fósforo devem ser menores do que 1% e 0,02% respectivamente. O coque, obtido a partir do carvão, usado nos altos-fornos de siderurgia tem a função de remover o oxigênio de um óxido metálico nas condições em que se processa a operação (MILTIZAREK, 2019).

No sul catarinense, o carvão economicamente viável para exploração comercial encontra-se numa faixa com direção norte-sul de aproximadamente 100 quilômetros de

comprimento e largura média de 20 quilômetros, localizado na borda e ao sul da Bacia do Paraná (GUERRA-SOMMER; SCHMIDT; KLEPZIG, 2019).

O carvão brasileiro, localizado nos estados do sul do Brasil, possui suas jazidas economicamente importantes e exploráveis até uma profundidade de 250 metros e, apresenta altos teores de matéria mineral (36-52%) e elevado teor de enxofre (0,5-10%) (CGEE, 2012; GÖTHE, 1989; REDIVO, 2002). No sul de Santa Catarina, as jazidas de carvão investigadas por Kalkreuth et al. (2010), apresentaram teores de enxofre variando de 3,35 a 7,73% em peso, com os maiores valores identificados nas camadas de carvão Barro Branco (~5,95% em peso, em média). A presença de enxofre está associada à formação da pirita (dissulfeto de ferro, FeS_2), derivada do sulfeto mineral associado com outros sulfetos ou óxidos em veios de quartzo, rocha sedimentar ou rocha metamórfica.

O teor de matéria mineral (finamente dispersa na camada de carvão) e o alto teor de enxofre (pirita), caracteriza o carvão catarinense como um típico carvão gonduânico. De acordo com Kalkreuth et al. (2010), o alto teor de pirita sugere a influência marinha na disponibilidade de água do mar rica em sulfato e ferro. Já a significativa quantidade de cinzas, sugerem inundações frequentes nos ambientes formadores de turfa.

Com relação aos rejeitos gerados, dados de 2020 indicam que as empresas da região carbonífera de Santa Catarina produziram 2,1 milhões de toneladas de carvão e destinaram 3,5 milhões de toneladas aos aterros controlados com tratamento de efluentes (SIECESC, 2020).

Após a extração, o minério (ROM) precisa ser beneficiado ou processado para separar/concentrar o carvão que será comercializado (KALKREUTH *et al.*, 2010). O principal problema ambiental na cadeia produtiva do carvão, principalmente em Santa Catarina, está relacionado ao montante de material descartado no beneficiamento (AMARAL, 2014).

Aproximadamente 65% do ROM são descartados em módulos de rejeito (aterros específicos do setor) como um material sem valor comercial (MILTIZAREK, 2019). Estudos apontam poder calorífico superior de 756 kcal/kg para o rejeito gerado na região sul de Santa Catarina (RONCONI, 2017).

De acordo com Schneider (2006), no final dos anos 70, o setor carbonífero nacional adotou modelos de lavra e beneficiamento de tradicionais produtores de carvão da época: EUA, Alemanha, Polônia e Inglaterra, sem uma adaptação a realidade do carvão nacional, que é caracterizado por um elevado percentual de rochas, intercaladas às lâminas de carvão. A produção anual de carvão bruto foi aumentando gradativamente até atingir a marca de 25

milhões de toneladas no ano de 1985, destes, 20 milhões apenas em Santa Catarina (REDIVO, 2002). Desde a mecanização da lavra e beneficiamento, a concentração por meio de jigues e meio-denso (separação gravimétrica) é a mais usada pelas mineradoras e os rejeitos descartados em pilhas ou aterros.

A concentração ou separação gravimétrica é uma das mais antigas formas de beneficiamento mineral. Usada até os dias de hoje, apresenta alta capacidade de processamento, baixo custo de implantação e operação e são menos influenciados pela composição da água (SAMPAIO; TAVARES, 2005).

No caso do carvão, a densidade de interesse fica entre 1,3 e 1,5 g/cm³ – material de menor densidade. Os minerais comumente presentes nas rochas sedimentares intercaladas com as camadas de carvão, apresentam densidade entre 2,5 e 2,7 g/cm³, diferente da pirita que apresenta densidade entre 4,9 e 5,1 g/cm³ (SAMPAIO; TAVARES, 2005).

Sampaio e Tavares (2005) consideram que os equipamentos existentes para separação dos grossos de carvão (entre 50,8 e 2,0 mm) se restringem aos jigues (separação hidráulica) e separação em meio denso. Para a concentração dos finos (2,0 a 0,5 mm) e ultrafinos (abaixo de 0,5 mm) de carvão existem mais opções incluindo ciclones, cilindros a meio denso, mesas concentradoras, espirais, jigues e flotação. A Figura 7 mostra um exemplo típico de circuito de beneficiamento de carvão e percentual de rejeitos de carvão gerados e descartados em módulo de rejeito em Santa Catarina.

De acordo com Amaral (2014), o módulo de deposição de rejeitos da Figura 2-6, levará 660 anos para cessar a geração de acidez, no atual modelo de gestão de rejeitos de carvão.

Com relação às frações descartadas no processo de beneficiamento do ROM, elas podem ser classificadas em: piritosa, argilosa e carbonosa. O grupo dito argiloso, formado por siltitos, folhelhos e arenitos, possui relação com a sua formação geológica e temperatura, porém de forma geral, apresentam minerais pertencentes ao grupo dos silicatos (quartzos, feldspatos, micas) e argilas (AGUIAR *et al.*, 2008).

Figura 2-6 – Fluxograma de extração, circuito de beneficiamento do carvão e rejeitos típicos da região carbonífera de Santa Catarina.



*Proveniente do beneficiamento em espirais.

**Proveniente do beneficiamento em tanques de flotação.

Fonte: Adaptado de Amaral (2014).

Ações têm sido tomadas e estudos feitos para minimizar os impactos ambientais dos depósitos de rejeitos. Ações incluem a implantação de sistemas de controle de poluição, contenção e tratamento da DAM (SCHNEIDER, 2006). Estudos incluem o método de coberturas secas e aditivos alcalinos (MACHADO, 2013; SOARES *et al.*, 2009) e, cobertura dos rejeitos com resíduos de papel e celulose (CETEM, 2001).

Com relação a solução do passivo ambiental, várias podem ser as iniciativas, no entanto, o beneficiamento do passivo apresenta problemas e o uso anterior a sua deposição em

aterros deve ser preterido (ADDU *et al.*, 2017; BIAN *et al.*, 2009; HAIBIN; ZHENLING, 2010; KINUTHIA; SNELSON; GAILIUS, 2009; PASHKEVICH, 2017; TAHA *et al.*, 2017; VIGIL DE LA VILLA *et al.*, 2014; WEILER; AMARAL; SCHNEIDER, 2014).

A busca pelo equilíbrio e circularidade na cadeia do carvão, passa por diminuir a influência adversa dos rejeitos. Ocorre aqui a necessidade de estabelecer fluxos para valorização ou aproveitamento de frações residuais presentes nos rejeitos antes da deposição em aterros.

2.2 MATERIAIS ARGILOSOS

Material argiloso é qualquer material de textura terrosa e granulometria fina, independente de na sua composição terem os minerais argilosos como maioria (GOMES, 1986). Do ponto de vista químico, os materiais argilosos são aluminossilicatos hidratados contaminados com metais alcalinos e alcalinos terrosos (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Rochas argilosas (folhelho, siltito e argilito) são materiais argilosos, possuem formação em camadas e são originárias da diagênese de sedimentos de lamias argilosas (GOMES, 1986). Todos são filossilicatos com características como baixa dureza, baixa densidade e boa clivagem em uma direção. A cor das rochas argilosas depende da sua composição química e das condições físico-químicas do ambiente de deposição dos sedimentos (BRANCO, 2014). Folhelho é uma rocha sedimentar, laminar, cujos componentes apresentam granulometria de siltes e argilas. Siltito é também uma rocha sedimentar, formada pela litificação de sedimentos com granulometria de silte, sendo este caracterizado por um solo que apresenta pouca ou nenhuma plasticidade, exibindo baixa resistência quando seco ao ar (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995).

As argilas são quimicamente consideradas aluminossilicatos hidratados, compostas majoritariamente por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), e podem conter ainda outros elementos como magnésio, ferro, potássio e lítio (SANTOS, 1989). Em uma argila, os minerais argilosos ou argilominerais podem estar sozinhos ou misturados com outros minerais não argilosos como quartzo, feldspato, pirita, calcita, hematita etc., minerais acessórios não plásticos, além de matéria orgânica e outras impurezas (GOMES, 1986). Nas argilas, a fração argilosa, associada a partículas com tamanho inferior a $2 \mu m$, é geralmente constituída de argilominerais (VIEIRA *et al.*, 2007). A elevada superfície específica de uma argila é característica importante em

processos industriais como por exemplo em catálise (MEIRE, 2001). Estima-se que 1 cm³ de argila possui uma superfície reativa de aproximadamente 2.800 m² (EARLE, 2021).

Nenhum material extraído da terra tem tantas e variadas aplicações como a argila (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021; GOMES, 1986). Quando pulverizada e misturada com água torna-se plástica ou após secagem e queima adquire dureza (GOMES, 1986). As propriedades mais importantes das argilas como a plasticidade e o poder de suspensão (dispersão), só se manifestam na presença de água e são creditadas aos argilominerais presentes nas argilas (GOMES, 1986).

Os minerais argilosos ou argilominerais são um importante e complexo grupo de pelo menos 41 silicatos, principalmente de alumínio, formados pelo intemperismo e deposição de sedimentos fluviais, marinhos ou eólicos (BRANCO, 2014; GOMES, 1986). Além do alumínio, os elementos mais frequentes em um mineral argiloso são: oxigênio, silício, ferro, magnésio, potássio e sódio (GOMES, 1986). Uma característica importante dos minerais argilosos são as pequenas dimensões de seus cristais (BRANCO, 2014). Dessa forma, estão praticamente ausentes na fração granulométrica maior que 2 µm (GOMES, 1986).

Os minerais argilosos são divididos em sete grupos sistemáticos, onde seis deles (interestratificados, esmectitas ou montmorilonita, vermiculitas, ilitas, cloritas e caulinitas) apresentam modelo estrutural organizado em folhas, chamados de filossilicatos e são cristalinos. A estrutura do sétimo grupo tem a forma de fita ou pseudocamada e pode ser representada pelo mineral sepiolita e paligorsquita (GOMES, 1986). O arranjo estrutural das camadas diferencia os grupos de argilominerais. Em todos os argilominerais, as camadas estão dispostas de tal maneira que os íons O e OH estão em pares para formar uma ligação de hidrogênio (OH-O), chamada hidroxila (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). As estruturas dos argilominerais (tetraedros e octaedros) estão fortemente ligadas entre si dentro das folhas, mas as folhas são fracamente ligadas umas às outras. Essa característica faz com que os materiais argilosos sejam macios, plásticos e não muito fortes (EARLE, 2021)

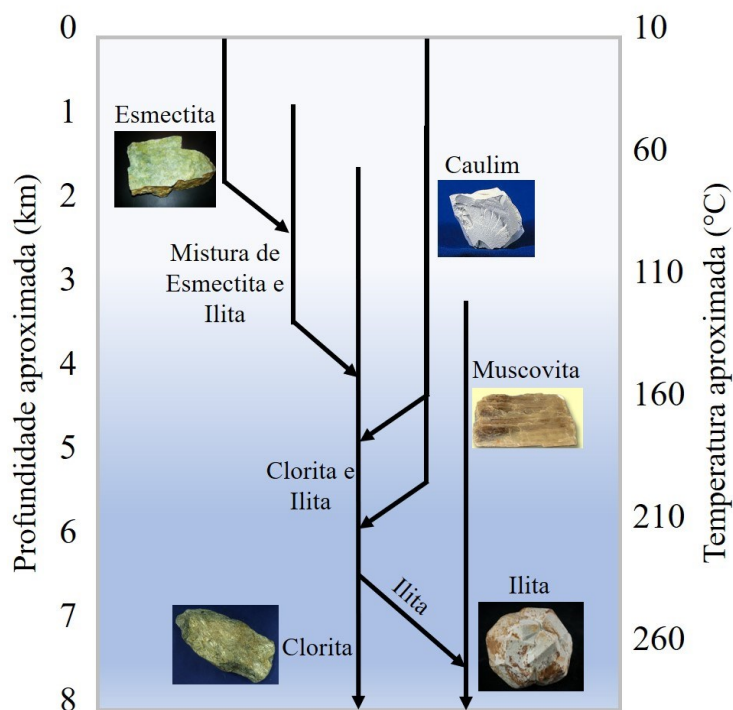
O espaço entre as lamelas dos argilominerais tem tamanhos entre 7 e 20 Å e podem ser ocupados por moléculas de água e por íons nela dissolvidos. Os cátions que circundam a partícula de argila, e aqueles que fazem parte da estrutura do argilomineral, podem ser trocados por outros presentes na fase líquida (agente dispersante). A quantidade de íons que um argilomineral é capaz de trocar é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Essa capacidade está diretamente ligada a composição química/mineralógica de um material

argiloso. Uma caulinita apresenta CTC menor que uma ilita, que por sua vez apresenta CTC menor que uma esmectita (POZZI; GALASSI, 1994). A maioria dos metais e muitos poluentes orgânicos possuem cargas positivas, sendo assim, os argilominerais (carregados negativamente em suas partes externas) são eficientes captadores de poluentes ambientais (EARLE, 2021).

De modo geral, as características das argilas dependem de sua formação geológica ou processo de meteorização e localização da extração, observando-se variabilidade composicional em argilas extraídas de jazidas próximas, contribuindo para a heterogeneidade do material (MENEZES *et al.*, 2009).

Os minerais argilosos são sensíveis a elevação de temperatura e variações do ambiente químico. Esses dois parâmetros introduzem modificações mineralógicas chamadas de: caulinitização, ilitização, cloritização, entre outras (GOMES, 1986). Temperaturas elevadas associadas ao soterramento e diagênese provocam algumas das transformações de argilominerais conforme pode ser visto na Figura 2-7.

Figura 2-7 – Transformação de minerais argilosos durante a diagênese enterrada de sedimentos.



Fonte: Adaptado de Prothero e Schwab (2013).

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e montmorilonita. O grupo das caulinitas tem como espécie principal a caulinita. Os cristais tem dimensão média entre 0,5 e 1 μm . A caulinita é formada pelo empilhamento de camadas 1:1 (uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros Al_2OH_6), ligadas entre si através de oxigênio comum. Em média, um cristal de caulinita é formado por aproximadamente 40 a 50 camadas estruturais. Com relação à transformação dos minerais do grupo das caulinitas, se o meio for ácido, a caulinita pode se recrystalizar em diquita ou nacrita; se for básico, a caulinita pode sofrer cloritização ou ilitização (GOMES, 1986).

A illita, principal espécie do grupo das illitas, tem estrutura cristalina 2:1 (2 folhas de tetraedros e 1 folha de octaedros). Suas camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem. A illita também possui íons de potássio situados entre as folhas (EARLE, 2021).

Para designar as argilas associadas aos depósitos carboníferos, usa-se o termo *underclay* (camada de argila sob depósito de carvão). Estas argilas são geralmente cinzentas ou negras associadas a matéria carbonosa e formadas à custa de flora abundante localizada em depressões de regiões de clima quente e úmido. A composição dessas argilas apresenta os argilominerais: illita, clorita, caulinita, diquita, montmorilonita e interestratificados. Geralmente a illita é predominante (GOMES, 1986). Devido à característica dos minerais de argila de serem macios, facilmente fragmentados e transportados, eles se acumulam em ambientes de deposição de baixa energia tais como os ambientes onde são formados os depósitos carboníferos (EARLE, 2021).

A utilização de materiais argilosos, calcinados ou não, em misturas cimentícias é frequentemente discutida em artigos científicos. Alguns destes resultados são citados abaixo.

De Oliveira et al. (2021) estudaram quatro argilas caulíníticas e uma argila proveniente de resíduo de mineração de carvão do sul do Brasil, como material cimentício suplementar (SCM) em argamassas com cimento Portland. As argilas foram calcinadas em temperaturas entre 700 e 800 $^{\circ}\text{C}$ antes do uso. Os resultados indicaram que todas as argilas, inclusive aquela oriunda da mineração de carvão, podem ser usadas como SCM.

A influência de quatro argilas francesas foram investigadas em composições de argamassa com cimento Portland pelos pesquisadores Habert et al. (2009). Os argilitos foram calcinados antes do uso. De acordo com os autores, a retenção de água nas estruturas dos argilominerais induz a uma menor trabalhabilidade em relação a mistura de referência. Isso ocorreu porque a relação água/cimento foi mantida constante para todas as misturas. Se

quisessem manter a trabalhabilidade constante, afetariam a resistência devido a maior quantidade de água. Os estudos mostraram que o tratamento térmico ótimo para uma argila caulínica foi de ~ 700 °C e para uma argila ílítica foi de ~ 850 °C.

Arce et al. (2019) avaliaram argilas de uma mina espanhola em misturas binárias de 0 a 90% de substituição ao cimento Portland. Os resultados mostraram a diminuição da densidade aparente e da resistência mecânica com o aumento da proporção de argila. Os autores encontraram restrições para o uso de percentual de substituição acima de 70%, mesmo assim, consideram que a argamassa produzida tem boas perspectivas como impermeabilizante.

A liberação de água posterior à pega inicial ou cura interna (CLEARY; DELATTE, 2008), promovida pela incorporação de argila expandida como agregado em concreto, foi indicada como condicionante ao desenvolvimento de resistência de 61 MPa aos 28 dias por outros pesquisadores (VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2020).

O uso de nanopartículas para alterar propriedades de materiais cimentícios vem sendo discutido em alguns trabalhos (MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2013; MORSY; ALSAYED; AQEL, 2010; POLAT; DEMIRBOLA; KHUSHEFATI, 2015; SONEBI *et al.*, 2015). Dejaeghere et al. (2019) usaram nano argila de paligorsquita purificada (diâmetro médio: 3 nm) como modificadora de viscosidade mineral, e concluíram que o teor ideal de adição da nanoargila é de 1,7% sobre o peso do cimento. Os autores identificaram uma diminuição da trabalhabilidade com o aumento do teor de nanoargila, efeito pouco significativo no calor de hidratação da mistura cimentícia e diminuição da resistência à compressão. Concluíram que o aumento do teor de ar incorporado na argamassa com o aumento do teor de nanoargila, contribuiu de forma significativa para a diminuição da resistência.

Valendo-se da quantidade gerada, principalmente das argilas com impurezas, atualmente descartadas de processos de beneficiamento, podemos citar Del Río Merino et al. (2018). Os pesquisadores destacam a importância do design de compostos alternativos as argamassas tradicionais (fração inerte, areia/fração reativa, cimento), obedecendo a critérios de economia circular, menor impacto ambiental e diversidade de características. Sendo assim, a sequência dos trabalhos buscou identificar potenciais frações residuais que pudessem ser valorizadas ampliando o uso desses materiais em misturas cimentícias.

2.3 ARGAMASSAS

Há mais de 2.000 anos, os povos gregos e romanos preparavam misturas de argila crua e água, algumas vezes misturadas com fibras vegetais, usadas para envolver estruturas de madeira, dando forma às construções (BOLTSHAUSER, 1963). No Brasil, a argamassa foi usada inicialmente para o assentamento de pedras, sendo os aglomerantes: a cal, obtida pela queima de conchas, cascas de ostras, corais, mariscos e o óleo de baleia (PISSOLATO JR., 2016; SANTIAGO, 2007). Até o ano de 1995, na Bahia - Brasil, a indústria de cimentos Aratú utilizava como matéria-prima bancos de corais marinhos (SANTIAGO, 2007).

A NBR 13281 (2005) define argamassa como: uma mistura homogênea de agregados miúdos, aglomerante inorgânico e água, contendo ou não aditivos, com propriedades de aderência e endurecimento, dosada em obra ou industrializada. O desempenho final da argamassa depende das matérias-primas e de suas proporções na mistura (CARDOSO, 2009).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), o endurecimento de uma argamassa é dirigido pelos fenômenos de hidratação do cimento. Parâmetros físicos e químicos dos materiais constituintes influenciam nas propriedades finais de material cimentício (LEAL, 2012).

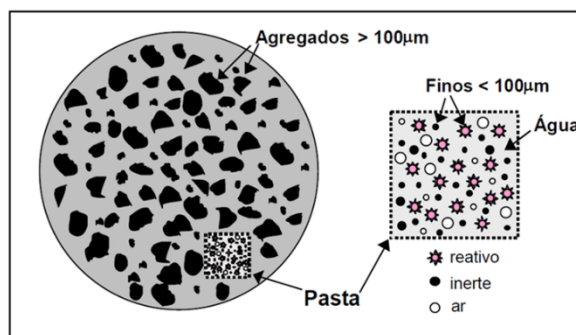
Genericamente, as argamassas são denominadas de acordo com sua função: argamassa de assentamento ou alvenaria, argamassa de revestimento (interno e externo), argamassa de preenchimento e argamassa mista ou de múltiplo uso. Conforme Souza e Franco (1997), o consumo de argamassa em uma típica construção brasileira é de $0,145 \text{ m}^3/\text{m}^2$ de construção, subdivididos em: $0,030 \text{ m}^3$ para alvenaria, $0,030 \text{ m}^3$ e $0,045 \text{ m}^3$ para revestimento externo e interno, respectivamente, e $0,040 \text{ m}^3$ para preenchimentos ou contrapiso. Argamassas também são desenvolvidas para confecção de peças pré-moldadas com ou sem armadura de reforço.

Cardoso (2009) analisou a composição de 25 argamassas brasileiras, de revestimento interno, externo ou múltiplo uso, e 7 europeias. O volume de agregados presentes nos produtos variou de 60,2 a 83,9% e a fração de finos entre 16,1 e 39,8%. O autor comenta que quanto maior a diferença de densidade entre as fases (agregados e pasta), maior a tendência à segregação. O estudo também menciona que a maioria das argamassas nacionais apresentaram a fração fina composta por cimento (densidade de aproximadamente $3,1 \text{ g/cm}^3$), com adição de material de menor densidade como cal hidratada ($2,2 \text{ g/cm}^3$), calcário ($2,7 \text{ g/cm}^3$), cinza volante ($2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$) e argilominerais. Com relação às argamassas europeias estudadas, constatou-se que a densidade dos finos utilizados era, em média, 7% menor do que as nacionais.

A fração fina (ligantes) é afetada pelos fenômenos de superfície (reações de hidratação) com tendência à aglomeração. Com o processo de mistura da argamassa (fase sólida + água), devido à quebra desses aglomerados, tem-se como resultado suspensões com baixa viscosidade, promovendo o fluxo e resultando em materiais mais facilmente aplicáveis (CARDOSO, 2009; PILEGGI *et al.*, 2001). De acordo com Daminieli, Pileggi e John (2013), a eficiência de um ligante/aglomerante depende de dois conceitos: maximização da mobilidade de partículas com menor teor de água possível e aumento da reatividade das partículas expondo uma maior área superficial para hidratação. Para alcançar isso, os autores citam duas estratégias: dispersão de partículas e empacotamento de partículas.

Com relação à microestrutura de uma argamassa no estado fresco, podem ser descritas como suspensões bifásicas compostas por uma fração inerte (areia) com partículas entre 100 μm e 2 mm e uma pasta reativa de água e finos (ligante) com partículas menores que 100 μm (CARDOSO, 2009). De acordo com Battagin (2011), no caso do cimento Portland, partículas com dimensões superiores a 50 μm comportam-se praticamente como inertes. A Figura 2-8 mostra esquematicamente o modelo microestrutural de uma argamassa no estado fresco.

Figura 2-8 – Microestrutura de uma argamassa no estado fresco.



Fonte: Cardoso (2009).

Com relação ao teor de água em argamassas, Pileggi (2001) descreve que com o início da adição de água de amassamento, aglomerados vão se formando e ocorre a formação de um filme líquido na superfície das partículas (camada adsorvida de ligação). À medida que mais água é adicionada ao sistema, aumenta a quantidade de partículas recobertas pela camada de ligação. Ao atingir um teor crítico, ou seja, teor de água suficiente para formação de pontes entre as partículas, ocorre um aumento na resistência ao cisalhamento devido a geração de forças capilares de atração. Entretanto, se o teor de água crítico for ultrapassado, a água

adicionada provoca um aumento da distância entre as partículas, desaparecem as pontes de ligação e a resistência ao cisalhamento diminui.

Devido principalmente à reação entre a fase ligante e a água, e também a secagem, as argamassas passam de um estado fluido para o estado sólido elástico (endurecido). Durante o período de transição, o comportamento reológico do material se modifica em função de fenômenos como: dissolução, precipitação de fases hidratadas, alterações de pH e ação de aditivos (quando presentes). Dessa forma, uma argamassa pode ser definida como um material cujas propriedades são determinadas pela interação do conjunto de partículas inertes imersas na matriz fluida e reativa (CARDOSO, 2009).

No estudo de Cardoso (2009), o autor constatou que a densidade aparente de argamassas no estado fresco é em média de $1,80 \text{ g/cm}^3$, e que o teor da pasta (finos + água + ar) em volume é de 58,1%, sendo o restante referente ao teor de agregados em volume.

Nas últimas décadas, pesquisadores buscam desenvolver materiais cimentícios com resíduos incorporados na fração ligante como adição mineral ou como agregado. Pesquisas relacionadas à adição de resíduos de carvão em argamassas estão apresentadas a seguir.

Kinuthia, Snelson e Gailius (2009) demonstraram a possibilidade de produzir agregados para concreto de baixa e média resistência utilizando resíduos finos e grossos de carvão. Os autores apontaram como dificuldades do uso do resíduo na forma de agregado: desgaste excessivo, comportamento expansivo, lixiviação de metais pesados e produtos cimentícios de baixa trabalhabilidade.

Rissanen et al. (2018) estudaram a demanda de água em uma argamassa cimentícia com cinzas volantes de leito fluidizado adicionadas à massa em substituição ao cimento Portland. Eles identificaram que a morfologia das partículas de cinza é a principal razão para a alta demanda de água. Ainda conforme os autores, a moagem das cinzas e o consequente aumento da massa específica aparente diminuiu a viscosidade e a demanda de água em uma mistura.

Addou et al. (2017) utilizaram resíduos de carvão como agregado em diferentes percentuais (0-50% em volume) em argamassas cimentícias. As quantidades de cimento e água foram mantidas constantes para todas as misturas. Os pesquisadores observaram que a porosidade aumenta com a adição de resíduos, resultando numa argamassa leve, principalmente se aplicado um tratamento térmico ($600 \text{ }^\circ\text{C}$).

Santos, Turbino e Schneider (2015) produziram blocos de concreto para pavimentação com substituição de até 100% do agregado miúdo por resíduo do beneficiamento de carvão. O material foi beneficiado em meio denso utilizando líquidos orgânicos, e a fração obtida com densidade entre 2,4 e 2,8 g/cm³, formada principalmente por siltito e arenito, foi triturada em moinho de rolos e peneirada antes do uso. Com até 50% de substituição do agregado padrão por resíduo de carvão, o produto apresentou a resistência mínima de 35 MPa, exigida pela NBR 9781 (2013).

Xiao, Ju e He (2020) adicionaram resíduo de carvão em misturas de argamassa para concreto projetado e concluíram que o formato angular dos resíduos, obtidos por meio de britagem, aumentou a porosidade da argamassa à medida que se aumentou a proporção de resíduos na mistura.

Karimaei et al. (2020) substituíram areia por resíduo de carvão triturado em argamassa. Os pesquisadores observaram que o resíduo de carvão diminuiu a trabalhabilidade, a massa específica do concreto e a resistência do material cimentício produzido. As propriedades mecânicas foram menores para a substituição da areia por resíduos mais finos e os autores concluíram que a fraca ligação entre o cimento Portland e esses resíduos são causas da expansão e trincas na argamassa.

Wang e Zhao (2015) usaram resíduo de carvão como agregado para produção de concreto e obtiveram resistência à compressão máxima aos 28 dias igual a 37 MPa. Eles estudaram a influência do resíduo por meio da curva de Fuller, variando o “n” de 0,44 a 0,68 e identificaram o 0,62 como o ideal. A curva de Fuller pode ser usada como técnica de dosagem e empacotamento na composição granulométrica dos agregados. O expoente “n” é ligado ao percentual de finos onde: $n < 0,4$ quando se tem excesso de finos; $0,4 < n < 0,6$, quando os agregados são de graduação contínua; $n > 0,6$, quando se tem falta de finos (FERNANDES; SILVA, 2017).

Li, Liu e Guan (2021) estudaram propriedades microestruturais do concreto com resíduo de carvão, composto predominantemente por sílica, caulinita e carbonato de cálcio. Obtiveram concretos com menor resistência mecânica do que aqueles preparados com agregados comerciais (brita e quartzo).

2.3.1 Propriedades das argamassas

Com relação aos requisitos de desempenho, a depender da função do material, as argamassas devem atender parâmetros de: trabalhabilidade, capacidade de retenção de água, resistência inicial, aderência, durabilidade, resistência para acomodar as deformações sem que ocorram fissuras, estabilidade dimensional, resistência ao fogo, estanqueidade, conforto térmico e acústico e compatibilidade com o substrato (SANTOS, 2008).

Um exemplo de funções relacionadas à finalidade de uma argamassa é aquela usada para revestimento: este material deve ser capaz de regularizar a superfície, proteger a edificação contra a ação do intemperismo, servir como isolante térmico (até 30%), como isolante acústico (até 50%), estanqueidade à água (entre 70 e 100%) (PETRUCCI, 1987) e ter resistência ao desgaste superficial (CARASEK, 2010).

De acordo com Selmo (2002), as propriedades de uma argamassa no estado fresco devem ser: adesão inicial, coesão, consistência, endurecimento, retenção de água, exsudação de água, plasticidade, densidade da massa e trabalhabilidade. No estado endurecido devem apresentar aderência, resistência superficial, estabilidade, resistência mecânica adequada (tração, compressão e cisalhamento) e baixa retração (CARASEK, 2010).

Cardoso (2009) menciona que a facilidade de aplicação ou trabalhabilidade de uma argamassa no estado fresco pode ser analisada por meio da curva tensão *versus* deslocamento, obtida a partir do ensaio chamado squeeze-flow. O perfil da curva mostra três estágios do material, sendo: Estágio I, o material comporta-se como um sólido apresentando deformação elástica linear; Estágio II, o material sofre deformação plástica, sem o aumento significativo da força necessária para seu deslocamento (comportamento que favorece a trabalhabilidade da argamassa); Estágio III, a deformação só é conseguida por meio do aumento expressivo da força aplicada, devido à aproximação e/ou entrelaçamento das partículas (procedimentos de acabamento tendem a ser dificultados). Neste último estágio, ocorre uma tendência à separação das fases, devido à natureza multifásica da argamassa, potencializado por grandes deslocamentos a baixas velocidades.

Ainda de acordo com Cardoso (2009), o teor de água influencia na trabalhabilidade interferindo no estágio II (deformação plástica) e estágio III (enrijecimento). Conforme Rissanen et al. (2018) a hidratação de CaO livre e do sulfato de cálcio consomem água rapidamente, o que pode trazer efeitos adversos para a trabalhabilidade. Por outro lado, a

capacidade de retenção de água está relacionada a quantidade de cal hidratada adicionada à massa (GUIMARÃES, 1997).

A consistência (capacidade de deformação sob a ação de cargas) e a plasticidade (capacidade de manter a deformação após redução da tensão) são propriedades que caracterizam a trabalhabilidade de uma argamassa, que por sua vez são influenciadas pela retenção de água, densidade e teor de ar incorporado (CARASEK, 2010).

O teor de ar incorporado, seja pela ação mecânica durante a mistura ou pela adição de aditivos tensoativos, também altera o comportamento reológico da argamassa. A presença de ar no sistema faz com que o enrijecimento por deformação seja discreto, reduzindo as cargas necessárias para deformação do material. O comportamento predominantemente plástico da argamassa é influenciado pelas bolhas de ar, que aumentam o volume ocupado pela pasta e reduzem sua resistência, promovendo facilidade do fluxo da pasta e escorregamento dos agregados (CARDOSO, 2009). Conforme Canova, Bergamasco e Neto (2007), em argamassas contendo teor de ar incorporado acima de 16% ocorre excessiva redução na resistência à tração.

A capacidade de retenção de água é influenciada pelas características dos materiais da mistura e interfere na hidratação do cimento Portland. A retenção de água pela argamassa depende da capacidade de aprisionamento do líquido pelas partículas finas com elevada atividade de superfície (BAÍA; SABBATINI, 2000).

Em termos gerais, quanto maior a fração volumétrica de sólidos, ou maior a quantidade de flocos e aglomerados, maior será a viscosidade e conseqüentemente menor será a trabalhabilidade (F.S. ORTEGA, V.C. PANDOLFELLI, J.A. RODRIGUES, 1997; SACKS, 1995).

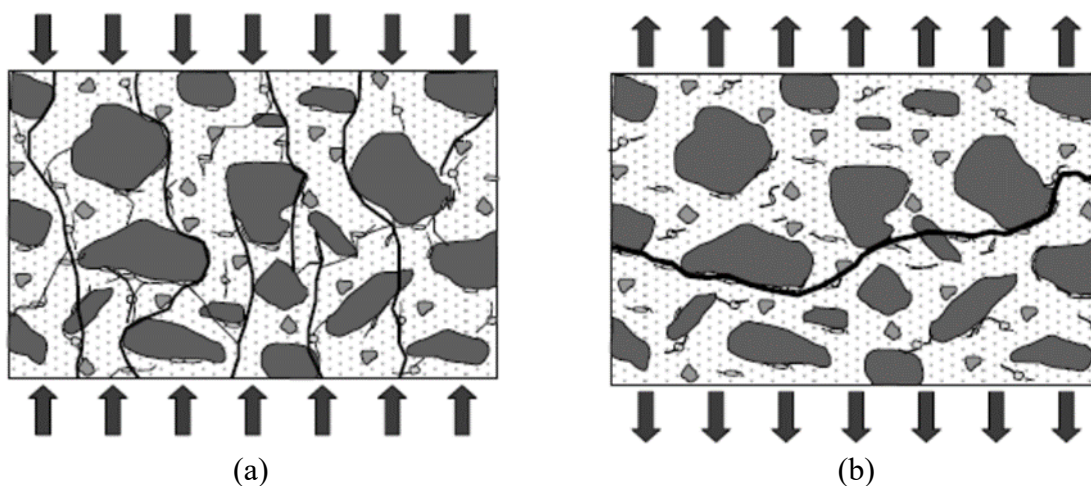
A temperatura também tem influência dominante na viscosidade, conseqüentemente, seu controle se torna necessário durante as misturas (ROMANO *et al.*, 2012).

A formulação ou dosagem (composição química, granulometria, teor de água, aditivos e adições) é responsável pela maximização das propriedades requeridas. Estudos da microestrutura de argamassas e concretos indicam que a zona de transição entre pasta e agregado, desempenha papel fundamental na resistência mecânica dos produtos cimentícios, pois geralmente apresenta resistência mecânica inferior à pasta e/ou o agregado isoladamente (PAULON; KIRCHHEIM, 2011). De acordo com Hanai (2005), na medida em que ocorre um aumento da tensão aplicada, a propagação da falha ou microfissura é mais intensa na zona de

transição, interconectando-se, causando a ruptura do material cimentício por tração conforme Figura 2-9.

A resistência e a trabalhabilidade podem ser otimizados projetando o empacotamento das partículas. Ao otimizar a composição de um material cimentício, a distribuição de tamanho de partícula deve ser capaz de preencher os espaços formando uma estrutura densa e interligada na argamassa final endurecida (BONDAR *et al.*, 2019; XIAO; JU; HE, 2020).

Figura 2-9 – Ilustração da fissuração microestrutural do material cimentício quando submetido a um esforço de (a) compressão e (b) tração.



Fonte: Hanai (2005).

De acordo com Magalhães e Veiga (2009), a estrutura e distribuição dos poros em argamassas, está correlacionada com a resistência à compressão e absorção de água por capilaridade do material. As pesquisadoras estudaram as propriedades físicas e mecânicas de argamassa antigas em construções históricas de Portugal.

Conforme definido por Antunes (2005), a resistência à tração da argamassa é uma das propriedades que definem a resistência de aderência à tração, traduzindo o máximo de resistência de aderência que uma argamassa pode atingir. A tendência observada pelo autor é de que quanto maior a porosidade, menor a resistência à tração.

A aderência da argamassa ao substrato ocorre fundamentalmente pela penetração da pasta aglomerante nos poros ou rugosidades do substrato. Auxiliado pelas forças de Van der Waals, a argamassa no estado plástico entra em contato com a superfície do substrato e parte da água de amassamento entra nos poros e cavidades do substrato onde ocorre o fenômeno de

precipitação dos produtos de hidratação da fração aglomerante. Após algum tempo, esses precipitados exercem ação de ancoragem da argamassa à base (SCARTEZINI *et al.*, 2002).

A relação entre a tensão aplicada e a capacidade de suportar deformações de uma argamassa pode ser avaliada por meio do módulo de elasticidade. Quanto maior o valor do módulo, menor a deformação e maior a capacidade de suportar cargas sem deformações definitivas (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Durante a vida útil, o material cimentício deve ser capaz de acompanhar variações dimensionais que ocorrem na edificação, de forma a evitar a formação de trincas, fissuras ou descolamentos (CARDOSO, 2009). Essa propriedade da argamassa, de suportar tensões sem romper ou apresentar fissuras, torna-se importante no sentido de que trincas ou fissuras permitem a percolação de água no material comprometendo a aderência, estanqueidade e durabilidade (SANTOS, 2008; SILVA, 2006).

O módulo de elasticidade depende da massa específica do material e este depende da porosidade total da argamassa. Isto implica na possibilidade de se projetar o módulo de elasticidade baseado em teores de água e ar de uma argamassa fresca e massa específica das frações sólidas (CARDOSO, 2009). A NBR 13281 (2005), menciona requisitos mecânicos e reológicos para argamassas de assentamento e revestimento, citados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 – Exigências mecânicas e reológicas para argamassas.

Características	Identificação	Limites
Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	I	$\geq 0,1$ e $< 4,0$
	II	$\geq 4,1$ e $\leq 8,0$
	III	$> 8,0$
Capacidade de retenção de água (%)	Normal	≥ 80 e ≤ 90
	Alta	> 90
Teor de ar incorporado (%)	A	$< 8,0$
	B	$\geq 8,0$ e $\leq 18,0$
	C	$> 18,0$

Fonte: NBR 13281 (2005).

Na busca pela industrialização dos produtos para construção civil, as empresas do setor por meio de pesquisas, têm desenvolvido argamassas específicas com vistas a melhorar o desempenho e evitar o desperdício de materiais. Dentre as especificidades disponíveis podemos citar: argamassa refratária, argamassa estabilizada, argamassa para assentamento de bloco de concreto celular autoclavado, argamassa para assentamento de alvenaria estrutural, argamassa de revestimento, argamassa colante para pequenos ou grandes formatos de revestimento cerâmico, argamassa para blocos de vidro e argamassa impermeabilizante.

Assim, argamassas industrializadas podem ser desenvolvidas a partir da valorização de resíduos de carvão ou argilosos em matrizes cimentícias de baixo impacto ambiental, compostas por uma mistura/frações de aglomerantes inorgânicos, agregados miúdos e água, contendo ou não aditivos, que desenvolvem propriedades de aderência e de endurecimento de forma, dependente das matérias-primas e de suas proporções (CARDOSO, 2009; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

2.3.2 Ligantes hidráulicos

Com relação ao tipo de aglomerante ou fração ligante, as argamassas usuais são divididas em: argamassa de cal, argamassa de cimento e argamassa mista (cimento e cal).

A cal é um dos mais antigos aglomerantes e predominante até meados do século XIX. Escritos datados do século I a.C., como o tratado de Vitrúvio (referência até o século XVIII), mencionam as argamassas de cal. Os traços das antigas argamassas são variados, mas em geral são 1:1, 1:2 ou 1:3 (cal: agregados em volume). Também eram variados os outros componentes de uma boa argamassa, a citar: óleo de linhaça, cal viva, pó cerâmico, saibro, gesso, pó de barro queimado, escória de ferro, pó de mármore, pó de pedra, pó de vidro, pó de enxofre, vinho, pêlo de cabra silvestre, coalhada de leite entre outros (SANTIAGO, 2007).

Atualmente, a argamassa de cal é composta por cal hidratada, areia e água. A pasta de cal preenche os vazios entre os grãos do agregado miúdo, proporcionando plasticidade e retenção de água (MEHTA; MONTEIRO, 2008; SILVA, 2006).

Argamassas de cal com adição de argila foram amplamente usadas no passado (MOROPOULOU; BAKOLAS; ANAGNOSTOPOULOU, 2005), porém, substituídas ao longo do tempo por argamassas de cimento, com baixo custo de produção e secagem rápida. As adições de materiais à cal, obtidos de fontes naturais, eram destinadas a melhorar o

comportamento da argamassa (características hidráulicas e impermeabilizantes) (MATIAS; FARIA; TORRES, 2014). O princípio básico para o ganho de resistência em misturas de materiais cerâmicos e cal (Ca(OH)_2), baseia-se na reação pozolânica, quando o conteúdo de sílica e alumina reativos (disponível para reagir com a cal), em conjunto com significativa área superficial, reagem com o hidróxido de cálcio (BÖKE et al., 2006).

A argamassa de cimento adquire elevada resistência em pouco tempo, porém é mais propícia ao fenômeno da retração. Muito utilizada na confecção de chapisco com vistas à aderência (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Argamassas mistas são as mais utilizadas atualmente, tanto em revestimentos externos e internos, quanto em assentamento. A trabalhabilidade fica assegurada, variando a proporção do aglomerante (cimento + cal) a depender do local de uso (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Conforme Fiorito (2009), a aplicação de uma argamassa é determinada principalmente pela fração ligante. Argamassas de cimento são priorizadas em situação onde a impermeabilidade é exigida. Argamassas mistas são preferidas para assentamento de alvenarias e preparo de paredes (camada de emboço).

Com relação aos aglomerantes ou ligantes hidráulicos: são pós que, por meio de reação química com a água (hidratação), aglomeram partículas (agregados quaisquer), ligando-as pela formação de produtos hidratados, dando origem a um corpo sólido endurecido, com baixa solubilidade em água (CINCOTTO, 2011; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Os aglomerantes hidráulicos mais conhecidos estão baseados em compostos de cálcio, alumínio e silício. Os compostos hidratados mais comuns são os silicatos de cálcio hidratados ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, de estequiometria variável) e aluminatos hidratados, além de SO_3 , Fe, Na, K em quantidades menores. Os aglomerantes hidráulicos provêm de processos de alta temperatura, ou seja, não possuem água quimicamente combinada (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Característica comum a todos os aglomerantes hidráulicos é a solubilidade em meio aquoso e endurecimento em temperatura ambiente. A solubilidade é conferida pela composição química, microestrutura e superfície específica. Fases vítreas são sempre mais solúveis, porque do ponto de vista termodinâmico ainda retêm energia de cristalização (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Exemplo de solubilidade é o SiO_2 , que na forma cristalina natural tem solubilidade desprezível em água à temperatura ambiente (~11 ppm), não apresentando capacidade aglomerante. Porém, quando no estado amorfo, apresenta solubilidade cerca de dez vezes maior, que aumenta ainda mais, de forma exponencial, com o aumento do pH para valores

acima de 8, especialmente porque é iniciada a precipitação de silicatos como o cálcio, fato que justifica o comportamento do quartzo amorfo como aglomerante (ILLER, 1979; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

A superfície específica ou finura define a área de contato do sólido com o meio aquoso, fundamental na taxa de reação e precipitação de produtos hidratados. Essa característica reflete diretamente em aumento na velocidade de ganho de resistência mecânica (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

O aglomerante hidráulico mais usado atualmente é o cimento Portland. Os materiais de partida são o calcário (75 – 80%) e argila (20 -25%). A queima dessas matérias-primas promove a descarbonatação do calcário (responsável por ~50% das emissões de CO₂ na indústria de cimento) e a desestruturação dos argilominerais, liberando quatro elementos principais: Ca, Si, Al e Fe. Esses últimos se recombinaem, ainda no forno rotativo com temperatura controlada, formando os compostos: alita – C₃S (elevada solubilidade), belita – C₂S (baixa solubilidade), C₃A (elevada solubilidade) e C₄AF, minerais sintéticos, que juntos formam o clínquer Portland (BATTAGIN, 2011).

Quando os componentes anidros do aglomerante são dissolvidos em água, a chamada *solução poro*, os íons móveis são os primeiros a se propagarem no filme de água, seguindo a sequência: sódio e potássio, íons sulfato, íons alumínio, íons cálcio e íons sílica (NEVILLE, 2016; PAULON; KIRCHHEIM, 2011).

Na interação com a água, ocorre a dissolução do silicato tricálcico (C₃S) e a precipitação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e do hidróxido de cálcio (Portlandita, na forma mineral). A alita (C₃S) é a mais abundante fase mineral nos cimentos Portland, compreende em massa, de 40 a 70% do clínquer. A sua importância funcional do sistema composicional ligante se dá no desenvolvimento de resistência mecânica nas primeiras idades após a hidratação do cimento (NEVILLE, 2016). A belita (C₂S) é menos solúvel que a alita, assim, a taxa de hidratação é mais lenta, desempenhando papel importante no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento em idades acima de 28 dias (BATTAGIN, 2011).

O C₃A contém impurezas como magnésio, sódio, potássio e sílica em sua estrutura cristalina (CINCOTTO, 2011). A reatividade do C₃A deriva da complexidade das estruturas formadas e a quantidade de vazios estruturais (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Este é o componente mais reativo do clínquer, responsável pela pega inicial do cimento (BATTAGIN, 2011). A dissolução do C₃A em presença da gipsita, dá sequência a formação de cristais de

etringita, seguida da transformação em monossulfoaluminato de cálcio (mais estável e menos solúvel que a etringita), sendo a velocidade da reação controlada pela presença de íons sulfato (CINCOTTO, 2011; PAULON; KIRCHHEIM, 2011). Soluções sulfatadas reduzem a solubilidade do C_3A . As fases C_3A e C_4AF são as mais influentes na retração autógena – redução macroscópica de volume dos materiais cimentícios, em relação as fases alita e belita, uma vez que os produtos de hidratação originados pelos primeiros demandam maior quantidade de água (LURA; JENSEN; VAN BREUGEL, 2003; TAZAWA; MIYAZAWA; KASAI, 1995).

O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) é uma solução sólida e tem papel importante na resistência ao ataque de sulfatos nas estruturas de concreto. Assim como o aluminato tricálcico, o C_4AF possui impurezas e estrutura cristalina complexa caracterizada por grandes vazios estruturais (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Outros compostos são formados devido às impurezas das matérias-primas e oscilações do processo de produção e precisam ser controlados, tais como: cal livre, periclásio (mineral de óxido de magnésio) e sulfatos alcalinos (BATTAGIN, 2011).

O gel C-S-H ocupa cerca de 50% do volume de hidratos e é responsável pela resistência mecânica das composições cimentícias. A morfologia desse hidrato varia de fibras pouco cristalinas, chamadas do tipo I, até redes reticulares, nomeadas do tipo II, com estrutura de colmeia de abelha (MEHTA; MONTEIRO, 2008). É uma fase estável e forte em nível atômico (NEVILLE, 2016).

O hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) ou portlandita (CH, de forma simplificada na química dos cimentos) é formado em maior quantidade a partir da hidratação da alita e em menor quantidade da hidratação da belita. Ocupa cerca de 15% do volume de uma pasta endurecida de cimento Portland típica e contribui minimamente para resistência mecânica. A Portlandita é o hidrato mais solúvel do cimento Portland, sendo vulnerável à lixiviação, aumentando a porosidade e permitindo a entrada de agentes agressivos no composto cimentício (MEHTA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

A etringita (AFt) e o monossulfoaluminato de cálcio (AFm) são formados a partir dos minerais C_3A e ferrita (C_4AF). A etringita se apresenta na forma de aglomerados de agulhas prismáticas e apresenta como características rápido endurecimento e ganho de resistência, além de expansão (HU *et al.*, 1994). O AFm têm como forma cristais hexagonais planos e são mais estáveis do que o hidrato AFt (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O retardamento da pega da pasta baseia-se no conceito de formação de uma camada pouco solúvel de etringita sobre a superfície do C_3A , retardando a penetração da água e as próprias reações de hidratação do C_3A (composto responsável pela pega inicial da pasta) (BATTAGIN, 2011).

Outro ligante é a cal, obtida a partir da calcinação do calcário puro ($CaCO_3$) dando origem ao óxido de cálcio (CaO) ou cal aérea, que por reação com a água, fornece a cal hidratada ou $Ca(OH)_2$, que endurece lentamente ao ar por reação com o CO_2 . Quando o $CaCO_3$ apresenta percentuais de 8 a 20% de argila, o tratamento térmico à temperaturas de ~ 1000 °C dá origem a cal hidráulica, um produto que endurece tanto na água como no ar (GUIMARÃES, 1997).

Segundo a normatização europeia (EUROPEAN STANDARD, 2015), uma cal hidráulica é um ligante constituído por $Ca(OH)_2$, silicatos ($SiO_2 \cdot 2CaO$) e aluminatos de cálcio ($Al_2O_3 \cdot CaO$), produzido pela mistura de materiais adequados e que possui propriedade de pega e endurecimento em água. Sua composição possui também pelo menos 3%, de CaO que continua livre e que vai endurecer por carbonatação. Sua massa específica é de aproximadamente $2,75$ g/cm³ e, apesar da cor semelhante ao cimento, tem menor resistência. A cal livre presente na cal hidráulica precisa ser completamente extinta, antes de se utilizar na construção, pois sua hidratação é uma reação expansiva (GUIMARÃES, 1997). Conforme Mehta (1973), a formação da etringita na presença de cal livre desenvolve comportamento expansivo da pasta cimentícia, que pode ser aproveitado como material compensador de retração ou para fins de demolição.

Usada durante séculos, a pasta de cal hidratada possui o processo de carbonatação lento e influenciado por fatores como: quantidade de umidade presente, temperatura, estrutura porosa e concentração de CO_2 . Normalmente há um aumento de massa devido à transformação do $Ca(OH)_2$ em $CaCO_3$ (VENTOLÁ *et al.*, 2011).

Em sua quase totalidade, os aglomerantes hidráulicos são os que têm estrutura à base de óxido de cálcio. Porém, com o emprego de adições como escória e as pozolanas, o teor de cálcio médio vêm diminuindo com o passar dos anos. Materiais vítreos ou potencialmente hidráulicos são capazes de reagir desde que exista, no meio de reação, cal suficiente que participe como reagente (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

2.3.3 Agregados

A depender das dimensões das partículas, os agregados são classificados em miúdos (75 μm - 4,75 mm) e graúdos (acima de 4,75 mm) (ALBUQUERQUE, 2016) e possuem massa específica aparente de 1520 a 1680 kg/m^3 (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Conforme Guimarães (1997), no agregado areia, componente majoritário das argamassas comerciais, predomina o quartzo formando um material particulado com diâmetros de até 2 mm. As areias diferenciam-se das argilas, siltes e pedregulhos, não somente pelo tamanho de grãos mas também por sua composição química e mineralogia (SANTIAGO, 2007).

Conforme Santiago (2007), o primeiro texto indicando as qualidades e características das areias como material de construção foi o tratado de Vitruvius. A maioria daqueles que o sucederam repetiram ou complementaram aquilo que o mestre romano escreveu: deve ser dada preferência as areias de jazidas, em detrimento as areias de rio e marinhas; areias não podem conter solo (argila) e devem ser ásperas quanto ao tato.

Argamassas leves (massa específica (ρ) < 1,40 g/cm^3) tem como principais agregados vermiculitas, perlita e argila expandida. Nas argamassas normais ($1,40 \leq \rho \leq 2,30 \text{ g/cm}^3$) são usados principalmente areia de quartzo ou calcário britado. Argamassas pesadas ($\rho > 2,30 \text{ g/cm}^3$) levam na mistura principalmente agregados como brita (sulfato de bário) (CARASEK, 2010). Agregados porosos ou leves devem ter massa específica aparente menor do que 1,12 g/cm^3 e são adequados para produção de argamassas isolantes (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Agregados leves com alta porosidade tornam-se reservatórios de água internos ao concreto, onde a água adsorvida é liberada durante a cura do cimento para facilitar a hidratação (LURA *et al.*, 2006).

Com relação aos constituintes, os agregados podem ser compostos de minerais de sílica, silicatos, carbonáticos, sulfetos e sulfatos. O grupo dos argilominerais abrange os silicatos de estrutura laminada e com dimensão do grão menor do que 2 μm . Os sulfetos de ferro (por exemplo, pirita) oxidam-se rapidamente e apresentam potencial de reação expansiva em argamassas comuns e de corrosão do aço em argamassas armadas (NEVILLE, 2016).

De acordo com as formas de obtenção, os agregados podem ser naturais, britados, artificiais ou reciclados. Os agregados artificiais ou sintéticos são obtidos em operações industriais, geralmente envolvendo aglomeração e expansão ou ser constituído de material

granular originado de resíduo. Esse tipo de agregado deve ser caracterizado e avaliado a fim de apresentar-se adequado para uso em misturas cimentícias (SBRIGHI NETO, 2011).

Os agregados não entram em complexas reações químicas com a água, ainda assim, a fração agregado é a principal, sendo responsável pela massa específica, módulo de elasticidade e estabilidade dimensional de um produto cimentício. Essas propriedades dependem principalmente da massa específica e resistência do agregado, que por sua vez, são determinadas pelas propriedades físicas e químicas, sendo as propriedades físicas, normalmente, mais importantes tais como volume, tamanho e distribuição dos poros (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os agregados podem interferir em propriedades como: coesão, consistência e trabalhabilidade no estado fresco. No estado endurecido, os agregados podem interferir na resistência e durabilidade (GUIMARÃES, 1997).

O agregado pode ser utilizado em diversas condições de umidade, sendo as mais importantes: seco em estufa (100 °C); seco ao ar (em equilíbrio com a umidade ambiente); condição saturado e condição saturado com superfície seca (quando todos os poros permeáveis estão preenchidos e não há película de água na superfície das partículas). Dados de absorção e umidade do agregado são importantes em misturas com cimento Portland, pois alteram a relação água/cimento do meio e a trabalhabilidade da mistura (SBRIGHI NETO, 2011). De Brito, Pereira e Correia (2005) observaram que o problema da alta absorção de água apresentado por resíduos cerâmicos de construção e demolição, usados como agregado em misturas cimentícias, pode ser parcialmente resolvido com a técnica de pré-saturação.

No Quadro 2-1 são apresentadas as propriedades de uma argamassa influenciada pela granulometria do agregado de areia (GUIMARÃES, 1997).

O módulo de finura é uma grandeza adimensional e dá uma ideia do tamanho de partículas de um lote de agregados. Obtido conforme procedimento detalhado na norma NBR 7211 (2009a), o módulo de finura ótimo varia de 2,20 a 2,90.

A fração agregado pouco ou nada influencia na resistência da argamassa, exceto no caso de alguns agregados altamente porosos e fracos. Entretanto, indiretamente afetam a resistência devido à dimensão e forma das partículas. Quanto maior for a proporção de partículas chatas e alongadas dos agregados, maior será a tendência de acúmulo de filme de água junto à superfície do mesmo, tornando mais fraca a pasta de cimento da região da interface (ALBUQUERQUE, 2016).

Quadro 2-1 – Influência da granulometria da areia nas propriedades de uma argamassa cimentícia.

Propriedades	Característica da areia		
	Quanto menor o módulo de finura	Quanto mais descontínua for a granulometria	Quanto maior o teor de grãos angulosos
Trabalhabilidade	Melhor	Pior	Pior
Retenção de água	Melhor	Variável	Melhor
Elasticidade	Pior	Pior	Pior
Retração na secagem	Aumenta	Aumenta	Variável
Porosidade	Variável	Aumenta	Variável
Aderência	Pior	Pior	Melhor
Resistência mecânica	Variável	Pior	Variável
Impermeabilidade	Pior	Pior	Variável

Fonte: Guimarães (1997).

A água do mar, assim como agregados de origem marinha ricos em sais, são mencionados como agentes danosos das construções provocando bolhas e manchas. Santiago (2007) demonstra que a água salina impossibilita a total extinção ou hidratação da cal, provocando bolhas no revestimento das construções decorrente do desenvolvimento de gás carbônico. Esse processo pode causar a desagregação do revestimento, comprometendo significativamente o seu desempenho. O mesmo autor ressalta que umedecimento ou manchas nas paredes está relacionado a higroscopicidade, característica apresentada por certos sais que absorvem a umidade do ar ou apresentam cristalização e, assim, também acabam por prejudicar a construção.

2.3.4 Adições Minerais

Até o século XVIII, a adição de pós cerâmicos (tijolos ou telhas), chamado de *ciment*, foi indicada para melhorar a qualidade da argamassa com cal, desempenho em impermeabilidade, ou ainda conferir hidráulica. O material é considerado um aditivo pozolânico (SANTIAGO, 2007).

No início dos anos 90, os cimentos compostos com adições minerais já eram a maioria no Brasil (BATTAGIN, 2011). De acordo com a adição introduzida ao clínquer Portland, os cimentos apresentam diferentes propriedades, por exemplo: menor calor de hidratação, resistência a sulfatos, menor ou maior resistência inicial e maior impermeabilidade. Com relação à impermeabilidade, as adições minerais com atividade química, em geral reagem com Ca(OH)_2 disponibilizado no sistema, gerando silicatos e sílico-aluminatos de cálcio hidratado, que acabam precipitando nos vazios maiores da pasta de cimento endurecida, reduzindo permeabilidade e absorção das argamassas cimentícias (DAL MOLIN, 2011).

Os cimentos compostos do tipo CP II, CP III e CP IV tendem a apresentar menor expansão do que o CP I ou CP V. O distanciamento da estequiometria da fase etringita, responsável pelo comportamento expansivo do cimento, torna os cimentos compostos menos propícios a esse fenômeno (KELHAM, 1996; RAMLOCHAN *et al.*, 2003; TALERO, 2002).

O uso de adições minerais ou SCM's (materiais cimentícios suplementares) para compor aglomerantes é anterior à invenção do cimento. De acordo com Malhotra e Mehta (1996), adições de um material de origem vulcânica, difundiram-se por todo o império romano no período de 1500 a.C., usados para execução de várias obras. Posteriormente, visando suprir os locais onde não se dispunha de cinza vulcânica, surgem outras adições como argila calcinada (BATTAGIN, 2011; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Alguns resíduos, que devido à sua composição química (contenham Si, Ca e Al como elementos predominantes), estado vítreo, finura adequada à reação química e apresentam reatividade em meio aquoso seguido de endurecimento, podem ser usados como aglomerantes. O candidato a aglomerante pode ainda, dispensar o processo de calcinação e/ou moagem. São exemplos de resíduos usados como aglomerantes: escória granulada de alto-forno; cinza volante e cinza da casca de arroz (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Diferentes características de materiais cimentícios complementares como: formato de partícula irregular, alta porosidade, área de superfície específica elevada, teor de carbono entre outros fatores físicos e químicos podem estar associados à demanda de água em uma mistura (RISSANEN *et al.*, 2018).

No Brasil, as adições minerais normatizadas são:

- Escória granulada de alto forno: De natureza vítrea e constituída em sua maior parte de aluminosilicatos (BATTAGIN, 2011), as adições de escórias podem constituir até 75% da massa total do cimento Portland brasileiro, de acordo com a NBR 16697 (2018).

- Pozolanas ou materiais pozolânicos: De forma geral, minerais que por aquecimento originam a perda de íons OH^- de sua rede cristalina, e após essa perda são suscetíveis a mudança de rede, mostram comportamento pozolânico (COUTINHO,). Estes materiais são silicosos ou sílico-aluminosos que por si só possui pouco ou nenhum poder aglomerante, mas quando finamente divididos e na presença de água, reagem com a Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em temperatura ambiente, dando origem a compostos com propriedades aglomerantes, conforme a NBR 12653 (2015a). Podem ser naturais (vidros vulcânicos, tufos vulcânicos, argilas ou folhelhos calcinados, terra diatomácea) (MEHTA; MONTEIRO, 2008) ou, artificiais (produtos provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais: cinza da casca de arroz; cinza do bagaço de cana de açúcar) (DAL MOLIN, 2011). Podem constituir até 50% da massa total do cimento Portland pozolânico brasileiro conforme a NBR 16697 (2018). A descoberta das pozolanas naturais propiciou o uso de argamassas em obras aquáticas pelo desenvolvimento do endurecimento em ambiente submerso, pois as argamassas feitas de cal aérea como eram até então, não apresentavam hidráulica (SANTIAGO, 2007).
- Fíler: Material finamente dividido, com diâmetro médio próximo ao do cimento, podendo ser natural (fíler calcário) ou resíduos processados (lodo de estações de tratamento, cinza de madeira, resíduo do corte de granito entre outros) (DAL MOLIN, 2011). Os grãos ou partículas desses materiais adicionados ao cimento Portland, desempenham o papel de lubrificante, produzindo argamassas mais trabalháveis (BATTAGIN, 2011). Esta é uma adição mineral sem atividade química e com efeito físico de empacotamento da microestrutura de sistemas cimentícios (DAL MOLIN, 2011). No Brasil, o filer calcário pode ser usado em teores de até 25% da massa total do cimento Portland conforme a NBR 16697 (2018).

Seja por efeito físico, associado com o tamanho reduzido das partículas, ou pelo efeito químico pozolânico, ou ainda pela ação conjunta dos dois efeitos, a eficiência de uma adição mineral varia em função da quantidade utilizada, condições de cura, mineralogia e composição química (DAL MOLIN, 2011).

Do ponto de vista termodinâmico, o processo de produção de aglomerantes envolve o consumo de energia. No caso de uso de resíduos originados por calcinação, representa a diminuição do consumo de energia quando comparado com a produção de um aglomerante

tradicional (cimento Portland). Essa energia é, pelo menos em parte, liberada durante a hidratação (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Santos Silva et al. (2006) recolheram amostras de material usado como revestimento de uma cisterna. Nessa argamassa, que continha grandes quantidades de cerâmica esmagada e até formas mais grosseiras, havia quantidades expressivas de produtos de reações pozolânicas na fase aglutinante, na interface com os agregados e em toda a pasta.

Históricamente, muitos países utilizaram fragmentos de cerâmica para produzir argamassas com boas e confiáveis propriedades hidráulicas até mesmo para fins estruturais (MATIAS; FARIA; TORRES, 2014). No entanto, a ativação de pozolanas com cal hidratada resulta em um aglomerante hidráulico de baixa resistência inicial e final (~12 MPa) (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003)

Argilas tratadas termicamente (a partir de tijolos moídos) e cinzas são frequentemente detectadas em argamassas antigas, um indicador de longevidade do material (MATIAS; FARIA; TORRES, 2014). A reatividade da cal com os materiais citados é influenciada por distribuição do tamanho de partícula, características da argila e quantidade na mistura (MOROPOULOU; BAKOLAS; AGGELAKOPOULOU, 2004).

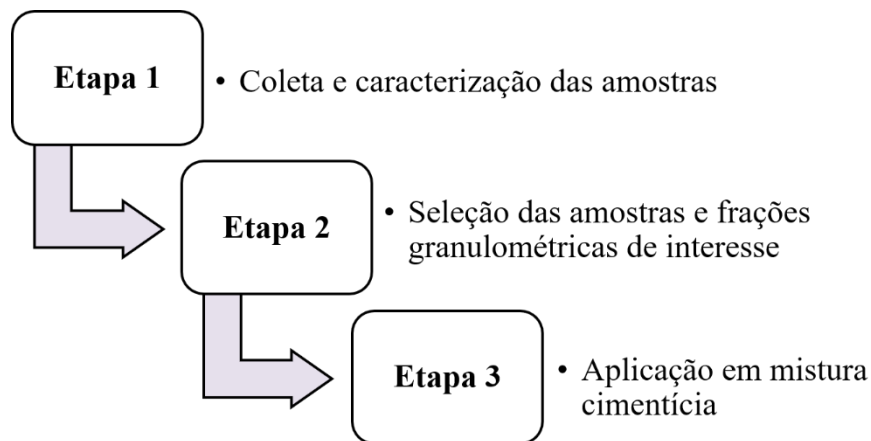
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas experimentais do trabalho, os materiais usados e os procedimentos adotados. A sequência experimental desenvolvida buscou identificar potenciais frações residuais que pudessem ser valorizadas em argamassas cimentícias.

Desta forma geral definiu-se 3 (três) etapas conforme Figura 3-1: Etapa 1 – Coleta e caracterização das amostras; Etapa 2 – Seleção das amostras e obtenção das frações granulométricas de interesse e Etapa 3 - Aplicação em mistura cimentícia.

A pesquisa e os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec e em outros laboratórios da UNESC. Ensaios de caracterização mineralógica e química foram feitos em laboratórios terceirizados.

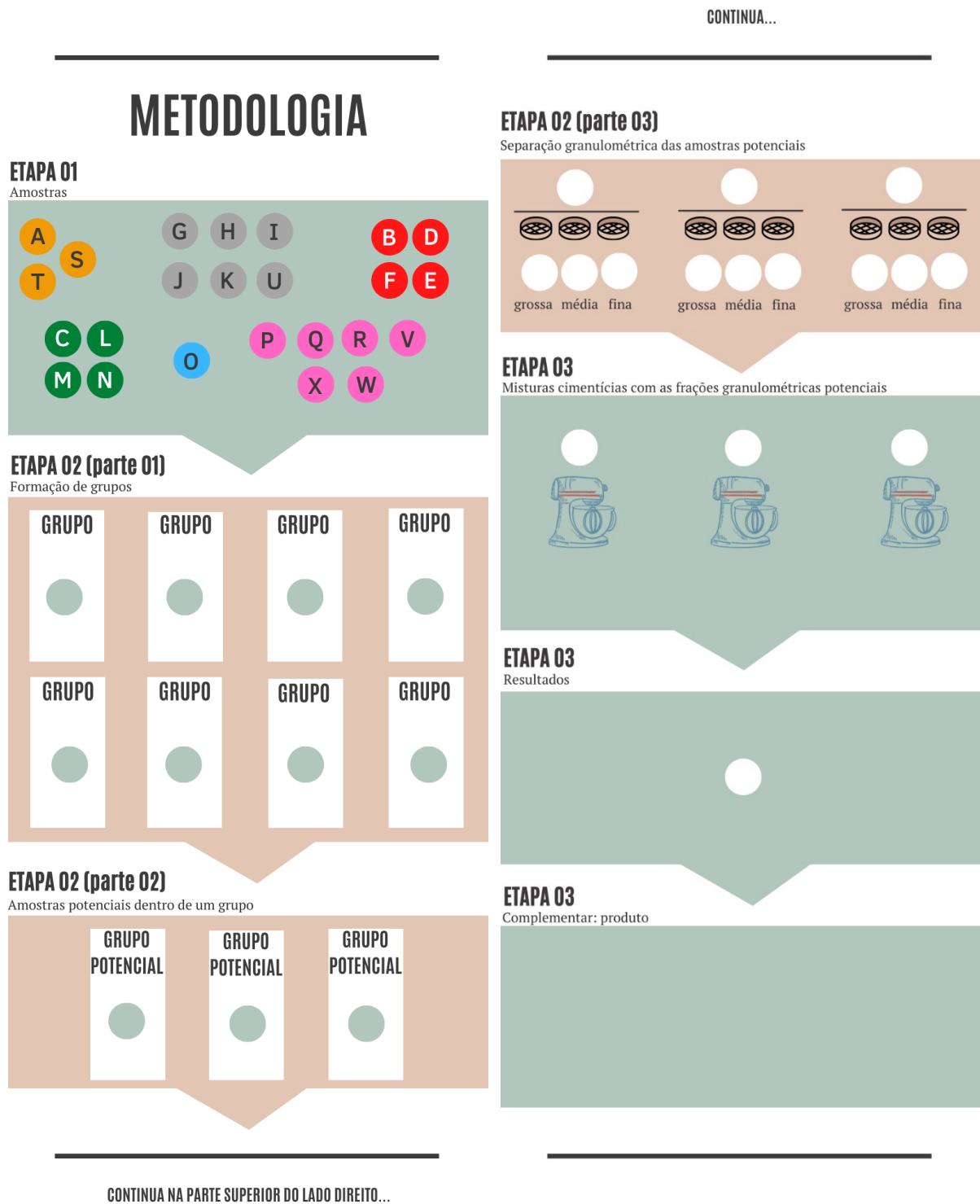
Figura 3-1 – Etapas para o procedimento experimental adotado no trabalho.



Fonte: Autor (2021).

Desta forma aprofundada, a Figura 3-2 mostra um fluxograma das atividades, contemplando as etapas e suas subetapas. Esta mesma figura será usada na apresentação dos resultados com o preenchimento de suas lacunas.

Figura 3-2 – Fluxograma de trabalho adotado para as etapas experimentais dessa pesquisa.



Fonte: Autor (2021).

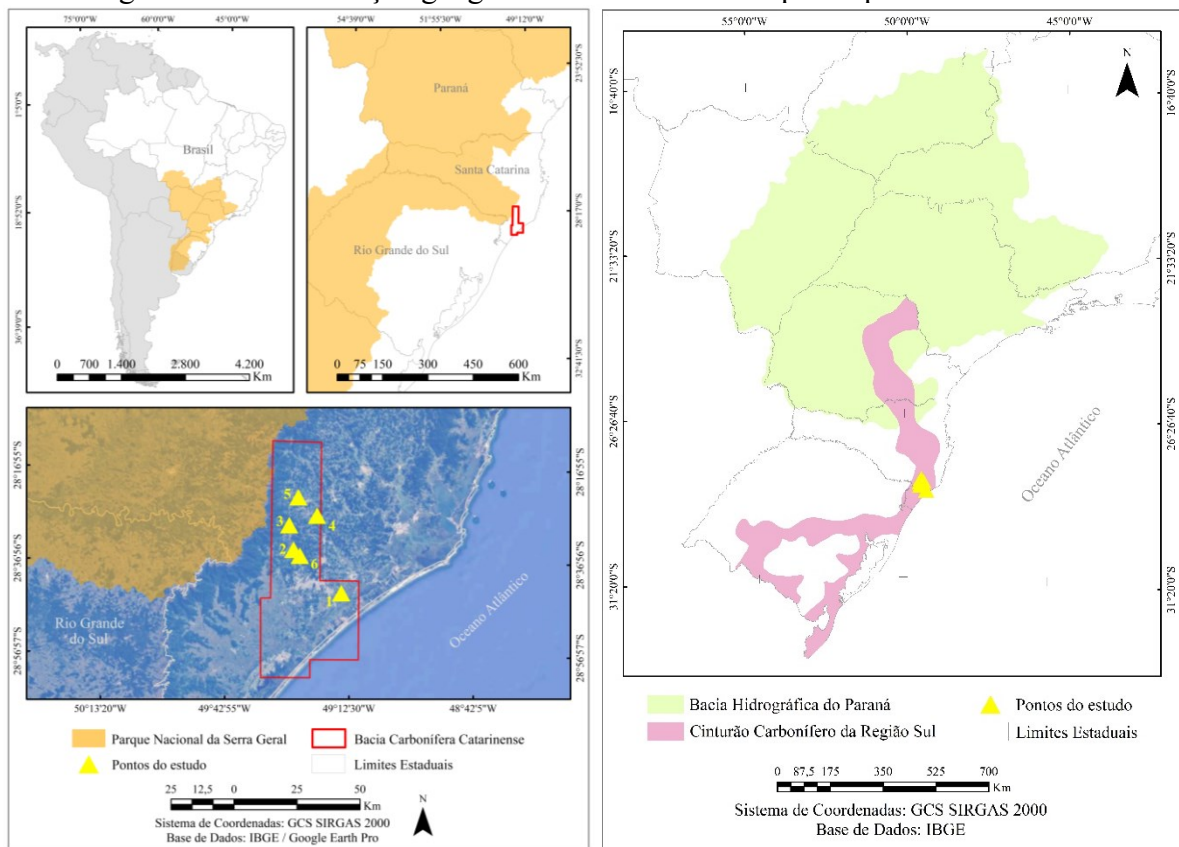
O fluxograma desta pesquisa, baseado também nos objetivos específicos deste trabalho, segue a estruturação de análise para recuperação de resíduos proposta por Raupp-

Pereira (RAUPP-PEREIRA, 2006). Procura-se, de forma sequencial, fazer reflexões dos aspectos que influenciarão na tomada de decisão, a partir do potencial que o material a ser valorizado apresenta durante o desenvolvimento da pesquisa. Por isso, torna-se de extrema relevância a atenção dada à origem do resíduo. Conforme Santiago (2007), de acordo com o texto atribuído ao arquiteto Cormontaigne (CORMONTAINGE, 1741), conhecendo a procedência do material é possível ter uma ideia de como será seu comportamento.

3.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as mineradoras participantes deste estudo encontram-se na região do extremo sul catarinense, entre a formação da Serra Geral e a região litorânea (Figura 3-3), numa área de aproximadamente 2000 km² na qual o carvão possui viabilidade para extração. De acordo com a formação geológica, toda essa região está localizada na borda da Bacia do Paraná.

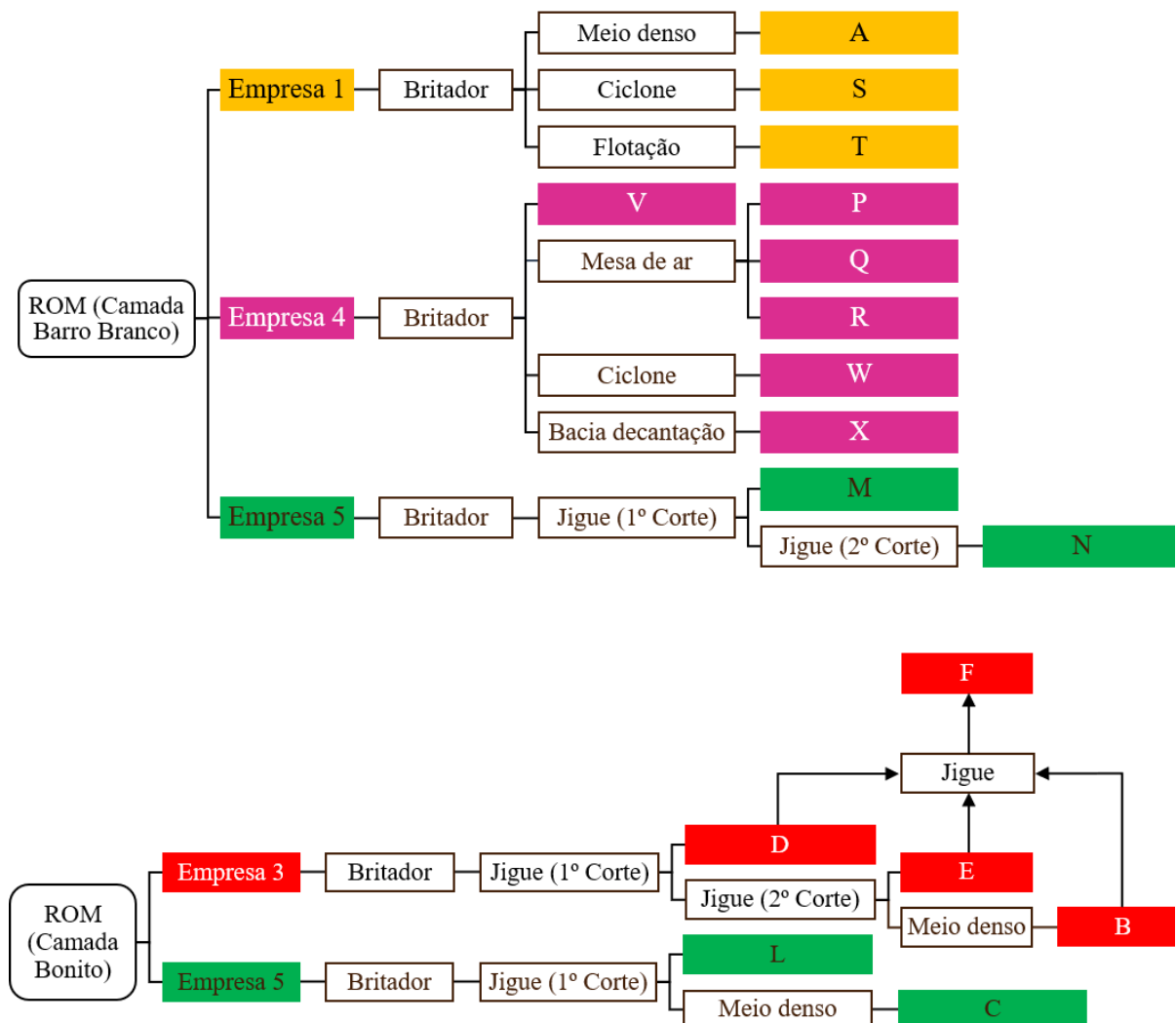
Figura 3-3 – Localização geográfica das mineradoras participantes deste estudo.

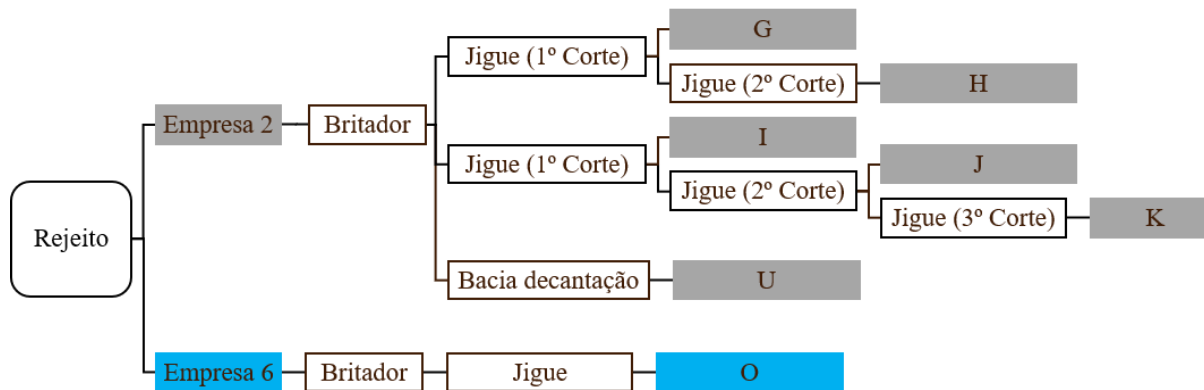


Fonte: Autor (2020).

Foram coletadas amostras dos descartes do processo de beneficiamento de carvão, nomeadas da letra “A” a “X” (Figura 3-4), gerados por 6 (seis) empresas mineradoras, com a finalidade de estudar as variações locais, em particular no que diz respeito as preocupações ambientais e formas de valorização desses resíduos. Todas as empresas possuem cotas mensais de fornecimento de carvão para a usina termelétrica Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo – SC.

Figura 3-4 – Amostras coletadas considerando as 2 (duas) camadas geológicas de extração e 2 (dois) depósitos/aterros, a empresa de mineração e o processo/tecnologia de beneficiamento utilizado.





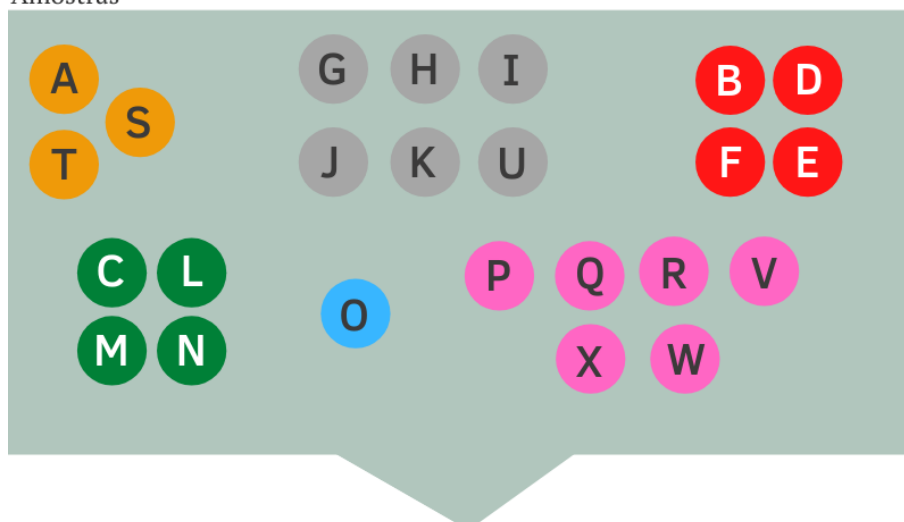
Fonte: Autor (2020).

O nome da empresa que originou a amostra foi preservado e substituído por um número de “1” a “6”. Foi atribuída a cada empresa uma cor específica para facilitar a identificação das amostras ao longo do trabalho conforme segue: Empresa 1: tons de alaranjado; Empresa 2: tons de cinza; Empresa 3: tons de vermelho; Empresa 4: tons de magenta; Empresa 5: tons de verde; Empresa 6: azul. A Figura 3-5 mostra a inserção das amostras dentro do fluxograma de trabalho adotado.

Figura 3-5 – Representação esquemática das amostras coletadas nas empresas, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.

ETAPA 01

Amostras



Fonte: Autor (2020).

Aproximadamente 20 kg de cada amostra foram coletados para o desenvolvimento deste trabalho. As amostras foram obtidas diretamente das empresas mineradoras de forma representativa, logo após o descarte em cada ponto das diferentes etapas dos processos de beneficiamento. Ressalta-se ainda que as diferentes camadas de carvão exploradas demandam processos diferentes de concentração de carvão. Atualmente, todo o rejeito é depositado em aterros controlados mantidos pelas mineradoras ou retorna para a mina (*backfill*). Separar os rejeitos diretamente no processo de beneficiamento representa um significativo avanço em medidas voltadas a economia circular por meio de estratégias de valorização de resíduos (frações potenciais).

Assim como ocorreu com a mineração de ferro no Brasil, onde o minério itabirítico (menor teor de ferro se comparado com o minério hematítico) era descartado na década de 40 e se tornou o principal minério explorado a partir dos anos 70 (MOURÃO, 2008), o carvão passa pelo mesmo processo. A empresa 2, por exemplo, trabalha com o rebeneficiamento de pilhas de antigos depósitos de rejeitos de carvão. No momento da coleta, a empresa 6 também estava rebeneficiando rejeitos de antigos depósitos. De acordo com a empresa 2, para cada tonelada de material rebeneficiado de antigos depósitos de rejeitos, é possível concentrar até 100 kg de carvão energético do tipo CE 4500 (poder calorífico 4500 kcal/kg).

A Figura 3-6 relaciona todos os ensaios a que foram submetidas as amostras coletadas.

A determinação da massa específica foi realizada com o auxílio de um picnômetro de gás hélio modelo ULTRAPYC 1200e (Quantachrome Instruments, USA). As amostras foram previamente secas em estufa até massa constante e cominuídas até obter material passante em peneira de 16 mesh (1,18 mm). O ensaio foi realizado a partir de amostras mantidas em estufa por um período de 12 h com temperatura constante de 100 ± 5 °C e acondicionadas em dessecador até estabilização da temperatura ambiente.

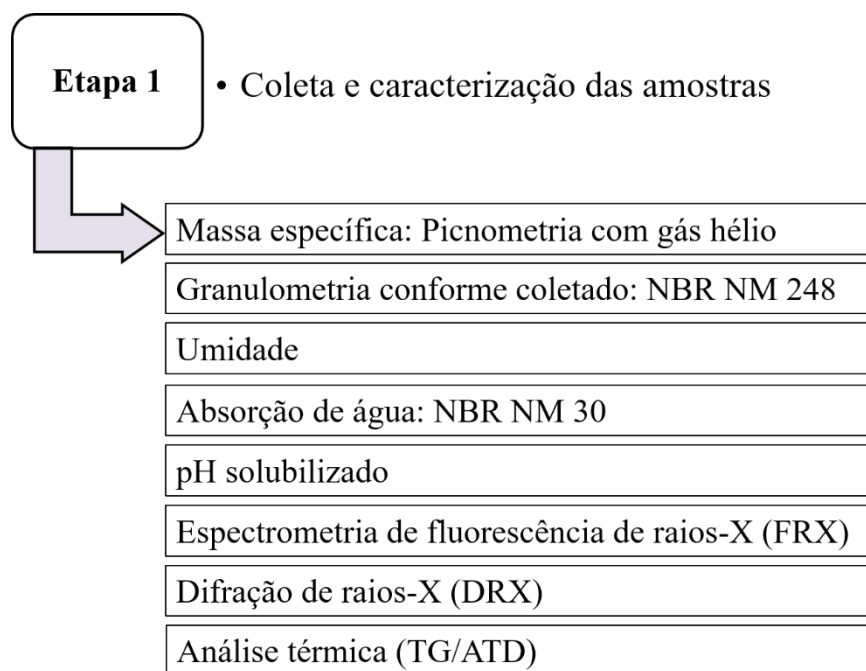
Para análise granulométrica do material conforme recebido, as amostras coletadas foram secas em estufa até massa constante e após submetidas ao procedimento da norma NBR NM 248 (2003).

Para determinação da umidade presente nas amostras, o material foi submetido a secagem em estufa, com temperatura de 100 ± 5 °C até massa constante.

Como forma de indicar a capacidade de absorção das amostras, auxiliando no processo de identificação de frações argilosas, foi determinada a absorção de água na condição saturada com superfície seca embasada na NBR NM 30 (2001). O ensaio foi conduzido conforme a

granulometria de origem de cada material sem qualquer descarte, e o resultado é dado em percentual de acordo com o incremento de massa da amostra em relação à sua massa no estado seco.

Figura 3-6 – Ensaio de caracterização realizados nas amostras coletadas.



Fonte: Autor (2021).

O pH solubilizado das amostras foi determinado com auxílio de um medidor de pH modelo AK95 (AKSO, Taiwan). Foram amostrados 4,0 gramas de material coletado (como gerado, sem secagem) e misturado com 100 ml de água deionizada em um Becker. A mistura foi submetida a agitação magnética por 15 min, seguido de 5 min de descanso. A leitura foi feita imediatamente após o procedimento e confirmada após 24 h da solução em descanso. A leitura do pH foi feita poucos dias após a coleta das amostras e, após um período de 12 meses de armazenamento das mesmas em baldes fechados (não herméticos).

Para análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X, a amostra foi desagregada em almofariz e pistilo de porcelana até se tornar passante em peneira de 250 mesh (63 μm). Separou-se 2 gramas de material e realizou-se o ensaio de perda ao fogo (PF) até 950 $^{\circ}\text{C}$ em duplicata, seguindo a norma ASTM D7348 (2007). Após a realização da PF, as cinzas foram prensadas manualmente em forma de pastilha, para realização da análise química.

Utilizou-se o equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX), modelo EDX 7000 (Shimadzu, Japão), seguindo o método semiquantitativo de óxidos para amostras sólidas em pó.

Para análise de difração de raios-X, os materiais também foram preparados até tornarem-se passantes em peneira de 250 mesh (63 μm). Uma amostra de aproximadamente 1 grama foi prensada na forma de pastilha e submetida ao ensaio realizado em difratômetro de raios X, modelo LabX XRD 6100 (Shimadzu, Japão). Utilizou-se radiação de Cu, voltagem do tubo de 40 kV e corrente de 30 mA, leitura entre 4° e 70° (2Θ) e velocidade $0,02^\circ/\text{s}$. A identificação das fases cristalinas presentes foi feita por meio do software X'Pert High Score Plus.

O comportamento térmico das amostras foi estudado por meio da análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) equipamento STA 449 F3 (NETZSCH, Alemanha) em duas etapas. Primeiramente, com taxa de aquecimento de 20°Cmin^{-1} em atmosfera inerte (N_2) e 80 ml/min de fluxo. Posteriormente, a mesma amostra foi pesada e reconduzida para análise térmica em atmosfera oxidante (oxigênio) em cadinho de alumina. O experimento foi realizado de 30 a 1100°C para todas as amostras coletadas, com aproximadamente 70 mg de material na primeira etapa do ensaio. O ensaio em atmosfera inerte determinou as perdas mássicas por desidroxilação e em atmosfera oxidante determinou as perdas por combustão.

O enxofre total foi obtido por meio de análise elementar por combustão, conduzido em equipamento modelo CHN 628 SERIES SULFUR (LECO, EUA). Para a determinação do enxofre pirítico foi utilizada uma amostra de 2 g de material, o qual adiciona-se ácido clorídrico. O resíduo obtido das lavagens com ácido foi utilizado para determinação desse tipo de enxofre por meio do titulante dicromato de potássio. O enxofre sulfático foi obtido a partir do filtrado do ensaio com ácido clorídrico. O enxofre orgânico foi obtido pela diferença entre o enxofre total, pirítico e sulfático.

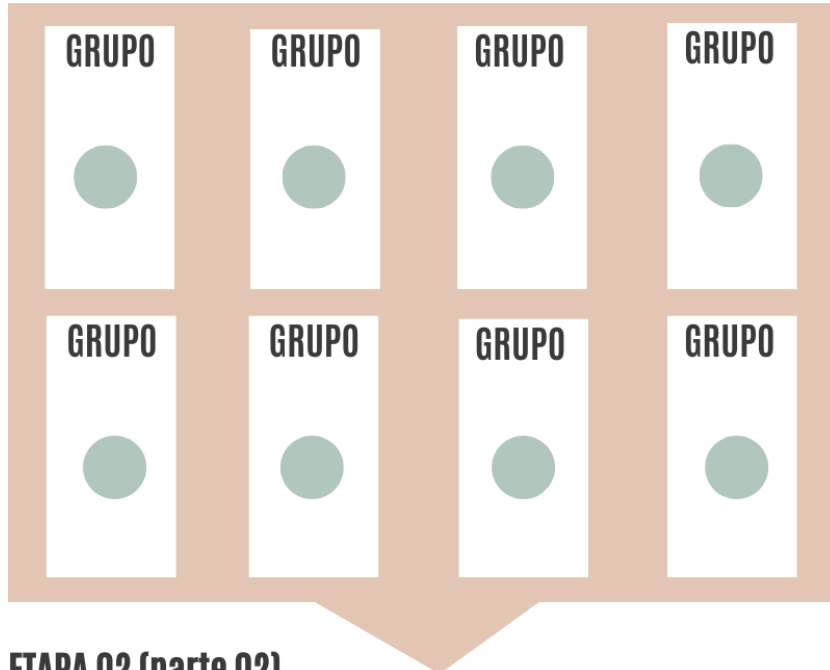
3.2 ETAPA 2 – SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE INTERESSE

De maneira sequencial, a etapa 2 (Figura 3-7) inicia com a análise dos ensaios de caracterização realizados na etapa anterior.

Figura 3-7 – Atividades desenvolvidas na etapa 2, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.

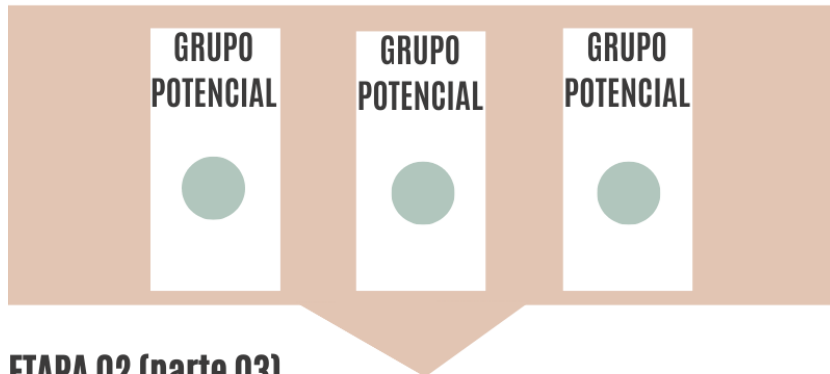
ETAPA 02 (parte 01)

Formação de grupos



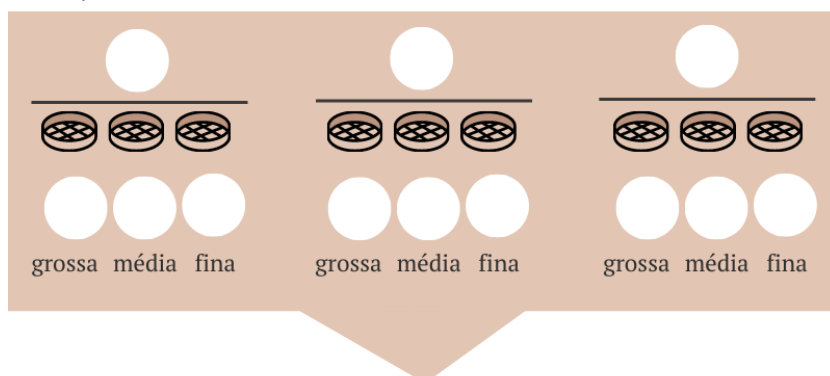
ETAPA 02 (parte 02)

Amostras potenciais dentro de um grupo



ETAPA 02 (parte 03)

Separação granulométrica das amostras potenciais



Fonte: Autor (2021).

Em um primeiro momento, as amostras foram agrupadas de acordo com suas características químicas, geológicas e físicas. Os grupos foram formados com base em características comuns observadas nas diferentes amostras. A análise das potencialidades de cada grupo foi embasada na sistemática de Raupp-Pereira (RAUPP PEREIRA; RAUPP-PEREIRA, 2006) mostrada na Figura 3-8, bem como associadas às informações técnico-científicas de artigos produzidos sobre rejeitos de carvão nos últimos anos.

Em um segundo momento, os grupos potenciais foram destacados e escolheu-se uma amostra representativa de cada grupo (Etapa 2 – parte 02).

Figura 3-8 – Sistemática CPQvA adotada para análise das possíveis amostras que serão parte de misturas cimentícias.



Fonte: Autor (2020) baseado em Raupp-Pereira (2006).

Após a escolha das amostras potenciais, a pesquisa foi conduzida sobre o estudo das frações granulométricas contidas nas amostras e adequação dessas frações para o uso em formulações cimentícias (Etapa 2 – parte 03).

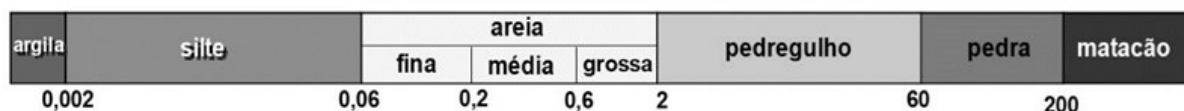
Importante destacar que, a partir das amostras nomeadas e caracterizadas na etapa 1 (A, B, C, D, E, ...X), e após a escolha de amostras potenciais dentre todas aquelas analisadas durante a etapa 2, a nomenclatura adotada é alterada.

Cada amostra selecionada é subdividida em 3 (três) frações granulométricas, nomeadas de frações residuais. Tem-se a partir deste ponto frações residuais nomeadas e caracterizadas (A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, ...X3).

A granulometria é uma das características mais importantes de minerais argilosos que governa a maioria de suas propriedades. Do ponto de vista granulométrico, frações argilosas podem ser separadas de outros materiais geológicos sedimentares (GOMES, 1986). Conforme a NBR 6502 (1995), as classes de tamanho de partícula são: areia (2 a 0,06 mm), silte (0,06 a 0,002 mm) e argila (menor que 2 μm). Acima de 2,0 mm estão os solos classificados como cascalhos e matacão. O quartzo é o mineral dominante na fração areia e em frações mais grosseiras de silte. Silicatos como feldspato e mica estão presentes na areia e em menores quantidades na fração silte. Óxidos de ferro e alumínio são predominantes na fração silte de menor diâmetro e na fração argila (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Assim, as amostras potenciais selecionadas de acordo com suas características físicas, químicas e quantidade de material descartado na mineradora, foram submetidas a uma rota de beneficiamento com o objetivo de separar 3 (três) frações granulométricas, individualizando partículas primárias: siltes e argilas (finos); areia (médios); e pedregulho (grossos). A escolha dos cortes se deu com base na NBR 6502 (1995) conforme a Figura 3-9.

Figura 3-9 – Classificação granulométrica de partículas (em milímetros).

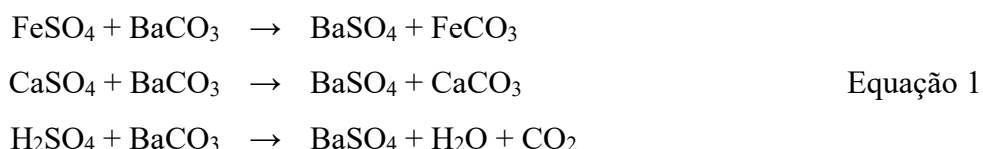


Fonte: NBR 6502 (1995).

Apesar das diferentes características das argilas, o processo de desaglomeração foi padronizado em agitador mecânico modelo CT-054 (Servitech, Brasil). Preparou-se uma suspensão com 500 gramas da amostra potencial em 1000 mL de água, que ficou sob agitação durante 5 horas a uma velocidade de 1500 rpm. Após o processo, a suspensão foi passada por uma peneira de 10 mesh (2,0 mm) separando-se a fração retida, denominada fração 1. A fração passante foi vertida em uma peneira de 250 mesh (63 μm) separando-se a parte retida nesta peneira denominada fração 2 ou fração areia. Partículas com diâmetro inferior a 63 μm foram agrupadas na fração 3 ou fração silte-argila. Ao final do processo, obtivemos 3 frações granulométricas que foram secas em estufa em temperatura de 100 °C por 24 h. As 3 frações foram submetidas a análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X e difratometria de raios X, determinação da massa específica (massa específica real) e massa específica aparente.

As frações também foram submetidas a ensaios de condutividade e pH, preparando-se uma suspensão com 5 gramas de sólido em 50 mL de água deionizada (condutividade de $2,7 \mu\text{Scm}^{-1}$), concentração 100 g/L. Estas preparações foram realizadas para cada fração residual obtida conforme a divisão granulométrica das frações 1 (grossa), 2 (intermediária) e 3 (fina) em temperatura ambiente. Também foram realizadas medidas de condutividade com a adição de percentuais de 0,50, 0,75, 1,0 e 1,5% de carbonato de bário (BaCO_3) em massa em relação a massa seca de sólidos. Após a mistura, a suspensão foi mantida sob agitação em agitador magnético por 10 minutos a 500 rpm para homogeneização, antes da medição em condutivímetro de bancada modelo W12D (Bel Engineering, Brasil), utilizando uma célula de condutividade com constante K igual à 0,1 e ponto de calibração igual a $1413 \mu\text{Scm}^{-1}$ em 25°C .

A adição de BaCO_3 ou witherita (insolúvel) favorece a conversão de sais solúveis em sulfatos insolúveis (produtos) por reação química conforme apresentado na Equação 1. Essa reação química é iônica e a água deve estar presente durante o tempo da reação. Além disso, a presença de ânions de ácidos inorgânicos fortes como SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{3-} podem aumentar a viscosidade de um sistema, permitindo o carbonato de bário atuar como um agente auxiliar de defloculação do sistema reológico (GOMES, 1986).



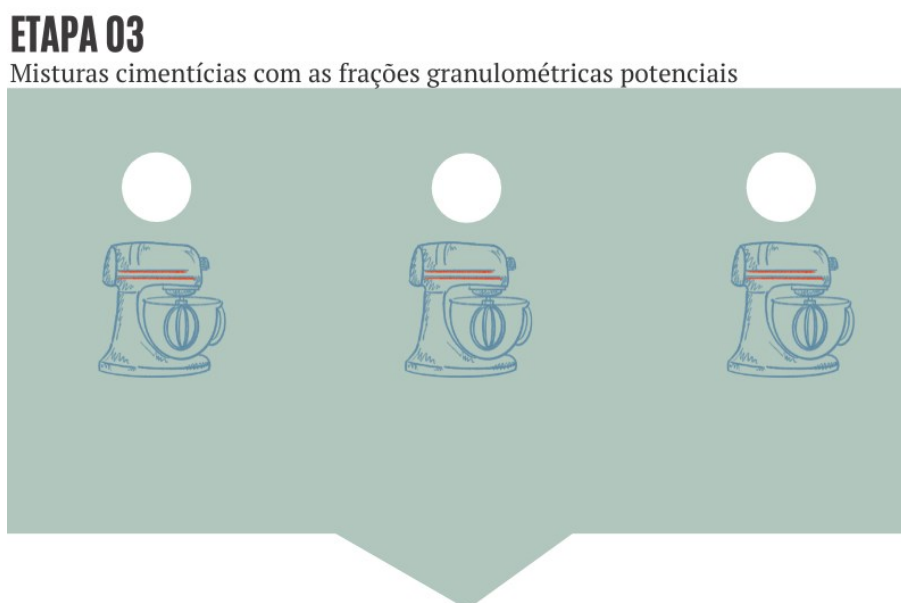
Frações residuais dos rejeitos de carvão apresentam sulfatos em sua composição. Os sulfatos solúveis contidos nas matérias-primas cimentícias provocam eflorescências (RAUPP-PEREIRA; BERNARDIN; RIELLA, 2000). O ataque químico promovido por íons cloreto e sulfatos é danoso às misturas de cimento Portland. A introdução desses íons pode-se dar durante a mistura, por meio da introdução de matéria-prima ou água contaminados, ou ainda, durante o uso das estruturas cimentícias devido a permeabilidade das argamassas (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Estudos mostram que quanto maior a presença de sulfatos solúveis em uma solução, maior é a viscosidade e, quanto menor é a condutividade menor é a viscosidade (RAUPP-PEREIRA; BERNARDIN; RIELLA, 2000).

Durante a estocagem ao ar livre nas pilhas de rejeitos, a quantidade de sais solúveis pode aumentar pela influência do oxigênio (RAUPP-PEREIRA; BERNARDIN; RIELLA, 2000). A oxidação da pirita (FeS_2) presente nos rejeitos de carvão da região sul de Santa Catarina, devido aos percentuais de enxofre associados as jazidas de carvão (até 10% em massa) (REDIVO, 2002), resulta na formação do sulfato ferroso (FeSO_4) e do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

3.3 ETAPA 3 – APLICAÇÃO EM MISTURAS CIMENTÍCIAS

Nesta etapa, as frações residuais selecionadas foram aplicadas em misturas cimentícias (Figura 3-10).

Figura 3-10 – Representação esquemática das misturas cimentícias, dentro do fluxograma de trabalho da pesquisa.



Fonte: Autor (2021).

O cimento Portland foi usado como aglomerante nesta pesquisa e os agregados finos compostos de um blend da fração residual potencial do beneficiamento de carvão e areia comercial.

O cimento Portland escolhido foi o tipo CP V ARI que consta na NBR 16697 (2018), equivalente ao tipo III que consta na ASTM C150 (2021) ou o cimento tipo CEM I da EN 197-1 (2011). A massa específica obtida para este cimento foi de $3,14 \text{ g/cm}^3$ e a superfície específica

medida pelo método BET foi de 1,56 m²/g. A escolha desse cimento deu-se pelo menor teor de adição ao clínquer dentre os cimentos comerciais brasileiros.

O agregado fino comercial usado foi do tipo areia de sílica, disponível no mercado regional. A areia apresentou massa específica de 2,66 g/cm³, módulo de finura de 2,06, com tamanho de partícula variando entre 0,075 e 2,36 mm. Conforme a classificação de agregados miúdos de acordo com norma NM 248 (2003), a areia comercial utilizada foi classificada como do tipo fina, numa escala que varia de fina à muito grossa. A Tabela 3-1 mostra a composição química do cimento e do agregado de areia utilizados.

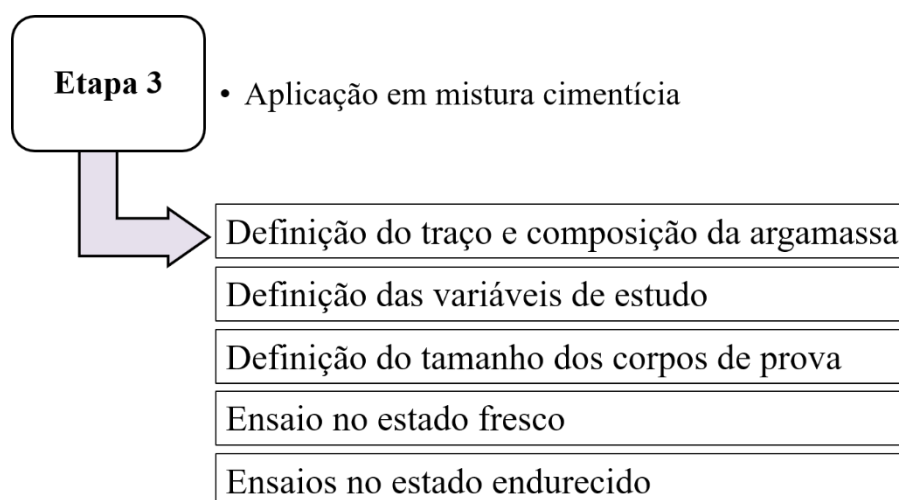
Tabela 3-1 – Composição química (FRX) do cimento e da areia comercial utilizados no trabalho.

Amostra	Teor de óxidos (% em massa)							Perda ao fogo
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	Outros	
Cimento	18,54	4,40	2,55	2,80	62,91	3,07	2,33	3,40
Areia	92,67	2,68	1,11	0,15	0,12	-	2,05	1,22

Fonte: Autor (2021).

Neste estudo, a base técnica para o dimensionamento composicional de uma argamassa foi fundamentada sobre dois pilares: definição do traço e definição da unidade de dosagem. Na Figura 3-11 são mostradas as atividades desenvolvidas nesta etapa do trabalho.

Figura 3-11 – Atividades desenvolvidas na etapa 03.



Fonte: Autor (2021).

Argamassas antigas com aglomerantes fracos, como a cal por exemplo, tinham traços usuais 1:1, 1:2 ou 1:3 (cal: agregados em volume) (SANTIAGO, 2007). Neste sentido, traços usuais de argamassa com cimento Portland, possuem menor teor de aglomerante. Sendo assim, o traço adotado neste trabalho foi estabelecido apenas como um ponto de partida, sem receita pronta, sendo este ajustado de acordo com os materiais experimentados. Adotou-se fixar a proporção do traço em 1:4 (uma parte de cimento: 4 partes de agregado), sendo assim definido com base em traços usuais de argamassa.

Devido à variabilidade da massa específica aparente dos materiais envolvidos na mistura, foi necessário definir a unidade de dosagem. Ensaio preliminares mostraram que a fração residual fina (microagregado ou fíler de resíduo de carvão) apresentou massa específica aparente média 70% menor em relação a areia comercial. A massa específica aparente é calculada determinando a massa de amostra contida em um volume conhecido. Estes valores foram obtidos da seguinte forma: preencheu-se um recipiente com volume aferido de 100 cm³ com o material, até ultrapassar a borda superior. Em seguida deu-se 3 batidas com uma haste de madeira na lateral do recipiente e após, foi feito o arrasamento do material excedente na parte superior do recipiente. Esse procedimento foi adotado com base em medidas de massa específica aparente para agregados de concreto.

De acordo com essa pré-análise, percebeu-se que a dosagem em volume balizou melhor as composições preparadas com agregados de massa específica aparente tão diversa, fazendo com que a quantidade de água pudesse permanecer constante para todas as misturas.

Ressalta-se também que a forma da partícula interfere na massa específica aparente. Maiores valores são obtidos com partículas esféricas e do contrário, são obtidas com partículas com formato dendrítico. Ainda, a massa específica aparente é uma medida sensível e os resultados são influenciados pela temperatura, umidade e método de enchimento. Ainda assim, estas medidas foram obtidas afim de se ter parâmetros de comparação com areia utilizada na mistura padrão.

Foram preparadas 9 composições com frações residuais de rejeito de carvão e uma argamassa de referência (Tabela 3-2), escolhendo-se 2 variáveis para o estudo: tipo de fração residual e teor utilizado. A mistura de referência foi produzida apenas com cimento Portland e areia comercial.

As frações residuais potenciais foram usadas na forma de microagregados ou fíler com proporções de 25, 50 e 100% de substituição ao agregado miúdo natural. Busca-se com o uso

combinado destes materiais a eficiência no produto final, sem comprometer as propriedades do material cimentício. Mistura de cimento Portland e 100% de fração residual foram preparadas para conhecer o desempenho mecânico dessas referências.

Tabela 3-2 – Composições das argamassas com frações residuais dosadas em volume (baseado na massa específica aparente dos materiais componentes).

Amostra	Descrição	Cimento (partes)	Areia (partes)	Fração residual (partes)
Ref.	CP V / 100% Areia	1	4	-
A3:25	CP V / 75% Areia / 25% A3 com BaCO ₃	1	3	1
A3:50	CP V / 50% Areia / 50% A3 com BaCO ₃	1	2	2
A3:100	CP V / 100% A3 com BaCO ₃	1	-	4
B3:25	CP V / 75% Areia / 25% B3 com BaCO ₃	1	3	1
B3:50	CP V / 50% Areia / 50% B3 com BaCO ₃	1	2	2
B3:100	CP V / 100% B3 com BaCO ₃	1	-	4
C3:25	CP V / 75% Areia / 25% C3 com BaCO ₃	1	3	1
C3:50	CP V / 50% Areia / 50% C3 com BaCO ₃	1	2	2
C3:100	CP V / 100% C3 com BaCO ₃	1	-	4

Fonte: Autor (2021).

Foram moldados 15 corpos de prova cilíndricos para cada mistura, com medidas 20x40 mm (diâmetro x altura), dos quais 10 (dez) foram utilizados para ensaios de resistência mecânica à compressão nas idades de 7 e 21 dias após a moldagem e 5 (cinco) para o ensaio de absorção.

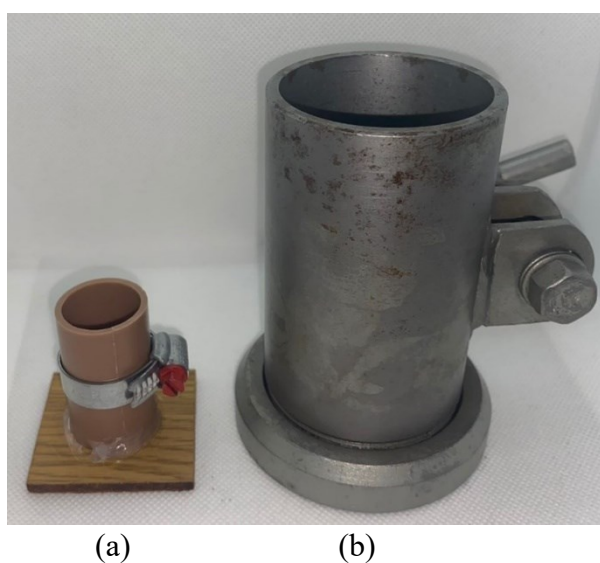
Assim como o tamanho dos corpos de prova precisaram ser adaptados (ver na sequência da metodologia), as idades dos ensaios de resistência mecânica à compressão também foram modificados quando comparado com a metodologia descrita na NBR 7215 (2019) onde constam as idades padrão de 1, 3, 7, 28 e 91 dias. A idade de 21 dias foi arbitrada em função do cronograma de ensaios aliado ao fato de que, os maiores ganhos de resistência mecânica à compressão do CP V ocorrem nas idades iniciais após a mistura.

Os corpos de prova foram moldados e após 24 horas foram retirados dos moldes e curados em água saturada com cal até as idades de ensaio. Os testes de resistência à compressão axial foram realizados em máquina universal de ensaio com capacidade de 100 kN (modelo DL10000, EMIC, Brasil) com taxa de aplicação de carga de 5 mm/min.

Conforme a norma NBR 7215 (2019) corpos de prova cilíndricos normatizados para argamassas devem ter medidas 50x100 mm (diâmetro x altura). Conforme mencionado anteriormente, usamos corpos de prova de tamanho reduzido. Trabalhar com amostras pequenas pode gerar conflito com questões de representatividade, em especial no caso de compósitos de matriz cimentícia devido a heterogeneidade e estrutura complexa.

Por conta disso, buscou-se determinar o quanto a resistência à compressão axial se afasta daquela medida em corpos de prova normatizados, e desta forma, facilitar a comparação dos dados deste trabalho com outras pesquisas. Para isso, foram moldados corpos de prova normatizados (50x100 mm) e de tamanho reduzido (20x40 mm) usando os mesmos materiais e os procedimentos de preparação. Para definição do tamanho reduzido, respeitou-se a condição definida na NBR 5738 (2015b) em que a relação altura: diâmetro do corpo de prova deve ser igual a 2:1. A Figura 3-12 mostra o molde padrão da ABNT e o molde reduzido usado neste trabalho.

Figura 3-12 – Imagens fotográficas: (a) do molde com tamanho reduzido (20 mm de diâmetro por 40 mm de altura) usado neste trabalho e (b) do molde de aço padronizado pela NBR 7215 (50 mm de diâmetro por 100 mm de altura).



Fonte: Autor (2021).

O procedimento das misturas de comparação entre os dois tipos de moldes seguiu a NBR 7215 (2019). Foram usados cimento Portland CP V e 4 frações de areia normalizada padrão IPT. A relação água cimento foi de 0,48. Foram moldados 8 corpos de prova conforme o padrão da norma e 12 corpos de prova com tamanho reduzido. Os testes de resistência mecânica à compressão foram feitos com tempos de cura de 7 e 28 dias.

Após definido o tamanho dos corpos de prova de argamassa com frações residuais de rejeito de carvão que foram utilizados nesta pesquisa (20x40 mm), definiu-se também a quantidade de água adicionada às misturas, fixada em relação ao cimento, numa proporção água: cimento de 1:0,82 (em massa). Esse valor foi adotado, após estudos prévios, que possibilitaram a moldagem de todas as misturas de argamassa nas proporções definidas sem adição de água ou cimento além do especificado inicialmente. Esses pré-testes indicaram também que uma relação média de 80% de sólidos e 20% de água apresentava razoável trabalhabilidade.

O procedimento de mistura adotado para as argamassas produzidas com frações residuais de rejeito de carvão foi adaptado da NBR 7215 (2019). Quanto à ordem da mistura dos materiais na argamassadeira, a fração residual foi adicionada à água com carbonato de bário solubilizado. Após, adicionou-se o cimento Portland seguindo os tempos e procedimento mencionado na norma. Fazer a mistura prévia de água com a argila do sistema também foi o caminho seguido por Dejaeghere, Sonebi e De Schutter (2019).

Foram realizados ainda pré-testes usando a fração granulométrica intermediária com adição de carbonato de bário, a fim de identificar possível influência desse aditivo na resistência mecânica à compressão.

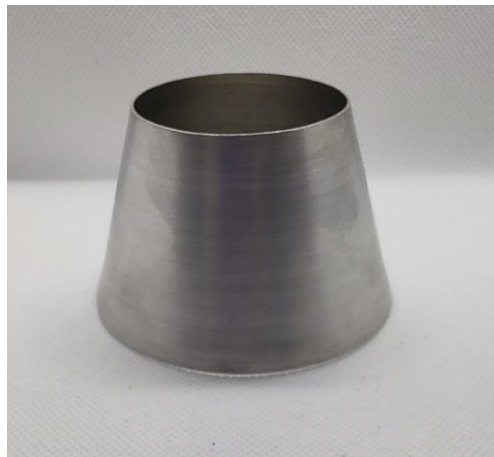
Para mensurar a trabalhabilidade das argamassas produzidas com frações residuais de rejeito de carvão, comparando os resultados entre as misturas, foi realizada a determinação do índice de consistência ou slump teste adaptado da norma NBR 13276 (2016). A necessidade de adaptação ocorreu devido a quantidade menor de argamassa fresca disponível para o ensaio, quando comparada a quantidade necessária para o ensaio no molde padrão da NBR 13276 (2016). Não foram obedecidos critérios de proporcionalidade ou conicidade na escolha da nova geometria. O uso de um molde de tamanho reduzido deu por critério de disponibilidade do material em laboratório. A Figura 3-13 mostra o molde padrão da ABNT e o molde adaptado usado neste trabalho.

Figura 3-13 – Imagens fotográficas: (a) do molde de aço padronizado pela NBR 13276 e (b) do molde com tamanho reduzido usado neste trabalho.



Ø superior: 80,0 mm / Ø inferior: 125,0 mm

(a)



Ø superior: 47,50 mm / Ø inferior: 71,50 mm

(b)

Fonte: Autor (2021).

O ensaio de slump teste é composto por um molde cônico em aço apoiado sobre uma mesa plana. Após a retirada do molde, a mesa é movimentada na vertical por meio de uma manivela fazendo-se 30 movimentos de queda. Após este procedimento, mede-se os dois diâmetros ortogonais da massa cimentícia determinando a média entre eles.

Optou-se pela produção de argamassas sem a incorporação de plastificante ou superplastificante, que além de interferir na trabalhabilidade, dificultaria a avaliação da influência das frações residuais na mistura.

As avaliações foram feitas no nível de argamassas a partir das frações residuais em combinação com agregados disponíveis na região (areia comercial). Desse modo, atende-se à premissa do uso de materiais disponíveis locais e potencialmente recicláveis, mencionada na Agenda 21 da ONU para a Construção Sustentável em Países em Desenvolvimento.

Além da variável trabalhabilidade mensurada no estado fresco e resistência à compressão axial no estado endurecido, foi realizado o ensaio de absorção de água conforme a norma NBR 9778 (2009b) adaptado ao tamanho do corpo de prova confeccionado para esta pesquisa.

Os ensaios realizados tanto no estado fresco como no estado endurecido tiveram a finalidade de investigar o comportamento das misturas identificando suas características para

aplicação. No caso específico da trabalhabilidade das argamassas no estado fresco, torna-se importante porque esse material é aplicado ainda neste estado e depende de fatores como: teor de água (definido em função da trabalhabilidade desejada); proporção entre aglomerante e agregados (tipos), absorção, entre outros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está estruturado, de forma sequencial, de acordo com as etapas experimentais desenvolvidas e com o caminho revelado pelas potencialidades para a valorização/aplicação das frações minerais caracterizadas. Importante destacar que os materiais coletados nas empresas foram tratados como amostras até a etapa 2. Na etapa 3, estes materiais passaram a ser denominados de frações residuais, caracterizando materiais que podem ser valorizados/classificados como resíduos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As caracterizações iniciais do grupo das 24 (vinte e quatro) amostras coletadas são mostradas na Tabela 4-1. Com relação à massa específica, as amostras apresentaram valores entre 2,30 e 2,85 g/cm³. As amostras T e R são exceções, apresentando respectivamente massa específica de 2,14 g/cm³ e 3,18 g/cm³. De acordo com Amaral (2014), a massa específica da fração argilosa fica entre 2,50 e 2,70 g/cm³, valores próximos aos encontrados neste trabalho. Estes resultados foram observados, considerando-se que o carvão possui massa específica entre 1,30 e 1,50 g/cm³ e a fração piritosa entre 4,9 e 5,1 g/cm³ (RUIZ, 2009). Conforme Skarzynska (1995), a massa específica de resíduos de carvão na Polônia fica entre 2,30 e 2,50 g/cm³. Contudo, observam-se valores de massa específica acima desta faixa, sugerindo maiores percentuais de pirita.

Conforme Vo et al. (2022), conhecendo a massa específica de um resíduo de carvão é possível aproximar o teor de carbono correspondente. Sendo assim, a amostra T, proveniente do processo de flotação da empresa 1, pode ter sua menor massa específica atribuída a maior presença de conteúdo carbonoso finamente disperso na amostra descartada. Essa hipótese pode ser confirmada mais adiante pela caracterização térmica (ver Figura 4-10). A massa específica superior apresentada pela amostra R, pode estar associada a presença de maior conteúdo de pirita. De fato, a amostra R é originada do beneficiamento da subcamada Banco da camada de carvão Barro Branco, rica em conteúdo carbonoso associado a presença de dissulfeto de ferro (pirita, FeS₂).

Tabela 4-1 – Resultados de massa específica, umidade, absorção e pH das amostras caracterizadas.

Amostra	Massa específica (g/cm ³)	Umidade (%)	Absorção (%)	pH 0 meses	pH 12 meses
Empresa 1					
A	2,54	3,98	3,6	7,74	3,20
S	2,53	14,88	3,9	7,95	6,80
T	2,14	18,64	10,3	7,53	6,43
Empresa 2					
G	2,58	6,22	0,8	2,90	2,66
H	2,45	6,96	1,7	3,18	2,75
I	2,82	6,43	nd	3,62	2,57
J	2,50	10,89	2,3	3,25	2,61
K	2,43	9,90	3,3	3,25	2,83
U	2,38	20,42	9,4	2,80	2,85
Empresa 3					
B	2,30	3,31	1,7	6,02	3,28
D	2,61	2,94	nd	4,80	2,70
E	2,73	2,87	nd	3,40	2,78
F	2,85	3,78	nd	5,37	2,91
Empresa 4					
P	2,77	6,71	7,3	2,63	2,45
Q	2,33	6,04	4,9	3,58	2,77
R	3,18	1,25	2,8	3,25	2,33
V	2,36	14,30	7,6	3,55	2,56
W	2,40	20,39	5,4	3,40	2,62
X	2,43	65,36	12,3	8,50	7,60
Empresa 5					
C	2,65	6,21	nd	6,08	2,76
L	2,64	16,3	nd	8,20	7,00
M	2,51	3,17	1,3	4,24	2,70
N	2,38	4,59	1,2	3,08	2,82
Empresa 6					
O	2,34	4,80	3,9	3,72	3,03

nd: não mensurado.

Fonte: Autor (2020).

Com relação ao teor de umidade, observa-se que o processo de beneficiamento e descarte realizado pelas mineradoras caracteriza uma relação com o tamanho de partícula apresentada por esta amostra.

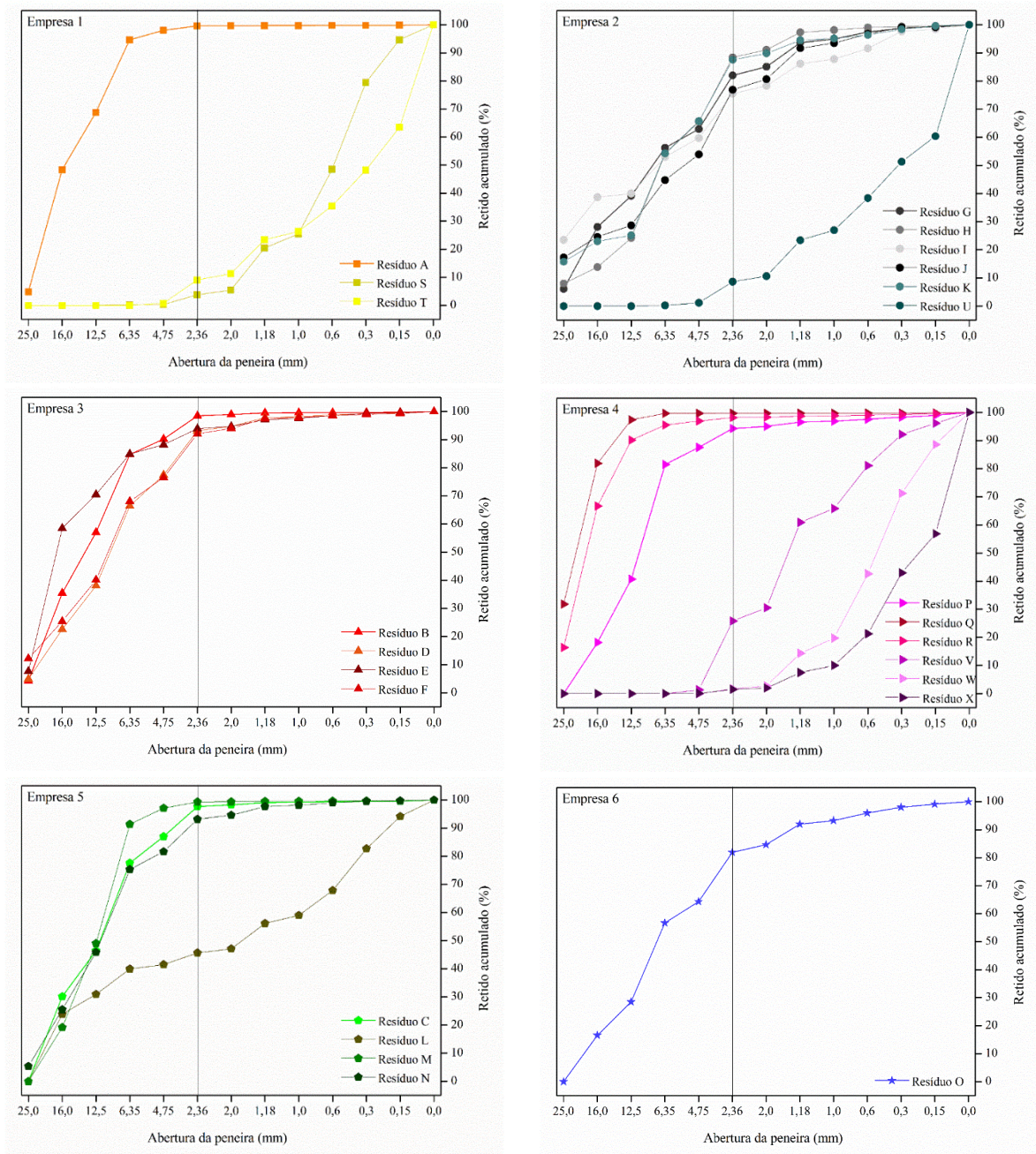
As amostras daqueles materiais considerados finos (S, T, U, W e X), identificadas na distribuição granulométrica mostrada na Figura 4-1, apresentaram também maiores percentuais de umidade. Esse resultado já era esperado tendo em vista os processos de beneficiamento a que são submetidas: ciclone (S, W, X); flotação (T); jigue - finos (U). Ressalta-se que estes materiais finos geralmente são descartados em forma de lama. Os valores de umidade podem fornecer um indicativo da quantidade de energia necessária para uma eventual secagem destes materiais.

Amostras com partículas mais finas, quando comparadas entre aquelas coletadas para caracterização neste trabalho, apresentaram as maiores taxas de absorção, o que pode indicar a presença de maior conteúdo argiloso. De fato, as partículas de argila são menores quando comparadas a siltes e areias. O espaço entre as camadas dos argilominerais são relativamente grandes e podem ser ocupados por moléculas e água e outros íons nela dissolvidos (POZZI; GALASSI, 1994).

Deve-se considerar que as propriedades físicas como massa específica e porosidade são importantes para caracterizar agregados para argamassas e concretos, correlacionando, por exemplo, resistência ao congelamento e degelo (VO *et al.*, 2022).

As amostras foram submetidas a ensaios de pH em duas idades chamadas de “0 meses” e “12 meses”. A idade “0 meses” refere-se à medição do pH logo após a coleta da amostra na mineradora. A idade “12 meses” diz respeito a medida do pH feita após 12 meses (aproximadamente) da amostra estar estocada em laboratório, em baldes com tampa, em condições de umidade conforme coletado. De acordo com a Figura 4-2, observa-se uma tendência para a acidificação de todas as amostras, levando-as assim, à divisão em 2 grupos. No grupo “neutro-básico” estão as amostras L, S, T e X, e com exceção da amostra L, todas as outras passaram por uma série de processos de lavagens para retirada do carvão. Essa característica em comum pode explicar a retirada de maior percentual de material piritoso destas amostras. Já o grupo “ácido” é composto por amostras formadas por 70% de partículas superiores a 2,36 mm, com exceção da amostra V. No fluxograma de beneficiamento de uma empresa mineradora, os primeiros descartes, em geral, são formados por materiais com maior granulometria e massa específica, ou ainda, com maior percentual de pirita. A característica granulométrica pode ajudar a explicar valores de pH abaixo de 3,0. A oxidação da pirita, presente nas amostras, possivelmente influenciou na variação do pH.

Figura 4-1 – Distribuição granulométrica acumulada das 24 amostras coletadas nas 6 empresas mineradoras.



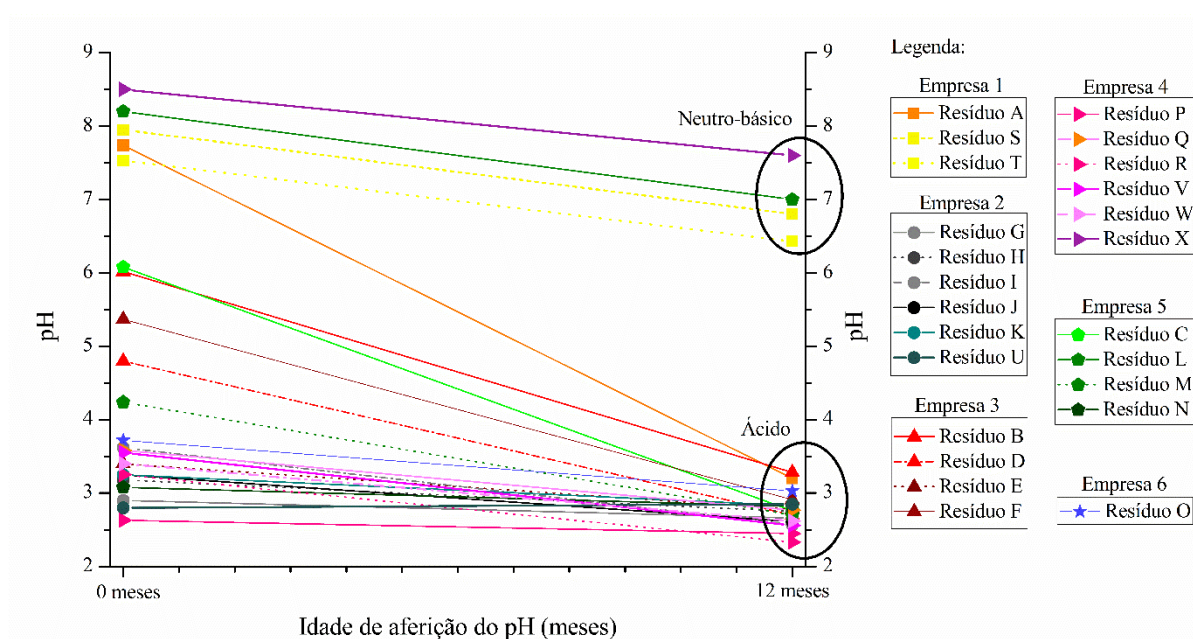
Legenda:



Fonte: Autor (2020).

Para o estudo de composições cimentícias é importante saber que os valores de pH influenciam na solubilidade dos minerais e na trabalhabilidade da mistura. Também que as partículas de argila apresentam cargas superficiais preferencialmente negativas, possuindo a capacidade de adsorver cátions presentes no meio (GÜLER; BALCI, 1998). Contudo, o pH do meio influencia a carga superficial da partícula. Pois, quando alcalino, a partícula terá carga superficial negativa e, quando o meio for ácido, a partícula terá carga superficial positiva (PANDOLFELLI *et al.*, 2000). A pasta de cimento Portland apresenta pH variando entre 12 e 14 (NEVILLE, 2016). Logo, como o estudo pretende o uso em composições cimentícias, o grupo 1 pode apresentar, em princípio, maior potencial de uso.

Figura 4-2 – Potencial hidrogeniônico das amostras em dois momentos: logo após a coleta (0 meses) e um ano após a coleta (12 meses).









Fonte: Autor (2020).

A composição química das amostras coletadas, expressa em base de óxidos, feitas logo após a coleta nas mineradoras é mostrada na Tabela 4-2.

Verifica-se a presença de óxido de silício (SiO_2 : varia de 49,77 a 8,20%), alumina (Al_2O_3 : 23,77 a 3,39%), enxofre, óxido de ferro (Fe_2O_3 : 46,68 a 2,87%) e potássio (K_2O : 4,54 a 0,34%), sendo estes os óxidos majoritários de todas as amostras analisadas. Os conteúdos de silício e alumínio estão associados as fases minerais majoritárias (aluminosilicatos)

identificados adiante na mineralogia das amostras. De acordo com o teor de sílica apresentado, os materiais amostrados tendem a se assemelhar aos argilitos (ZACCARON *et al.*, 2020). Argilito é uma rocha sedimentar de aspecto maciço e homogêneo, constituída por partículas argilosas, com formação em camadas, que apresentam menor plasticidade e requerem menor teor de água para extrusão, em relação por exemplo às argilas (GOMES, 1986).

Tabela 4-2 – Composição química das amostras coletadas determinada por FRX, expressa em porcentagem de óxidos.

Empresa	Amostra	Teor de óxidos (% em massa)												Perda ao fogo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Outros	
	1 A	49,62	20,82	0,60	6,69	1,52	2,83	1,60	0,00	0,01	0,00	0,06	0,20	16,04
	S	36,73	16,11	1,89	11,28	7,65	2,32	1,35	0,00	0,04	0,00	0,05	0,23	22,36
	T	41,15	20,15	0,34	3,08	0,96	1,99	1,03	0,39	0,01	0,00	0,04	0,07	30,8
	G	42,45	16,93	4,35	8,75	2,14	2,67	1,40	0,00	0,01	0,00	0,06	0,08	21,15
	2 H	40,50	18,14	4,30	9,85	2,62	2,61	1,33	0,00	0,02	0,00	0,07	0,16	20,4
	I	35,54	15,73	2,21	16,85	1,16	2,03	0,98	0,00	0,01	0,00	0,09	0,16	25,23
	J	45,27	16,93	3,05	5,36	1,76	2,47	1,23	0,00	0,01	0,00	0,07	0,16	23,68
	K	40,28	14,93	4,82	7,99	2,28	2,68	1,31	0,00	0,01	0,00	0,06	0,12	25,5
U	43,20	17,22	0,78	8,54	0,66	3,13	1,32	0,00	0,01	0,00	0,05	0,18	24,91	
	3 B	36,36	12,74	10,78	8,39	6,40	3,89	1,06	0,47	0,16	0,11	0,04	0,07	19,54
	D	37,88	13,41	3,71	18,72	2,12	3,06	0,70	0,50	0,06	0,00	0,03	0,07	19,75
	E	37,48	13,86	10,20	12,61	5,36	3,61	0,80	0,00	0,15	0,12	0,04	0,08	15,68
	F	47,57	16,83	1,71	10,07	1,16	4,54	0,95	0,53	0,04	0,00	0,04	0,09	16,47
	P	29,23	14,47	0,14	18,32	0,07	1,29	0,70	0,00	0,01	0,00	0,05	0,08	35,65
	4 Q	40,38	17,96	0,13	12,54	0,00	1,79	1,04	0,00	0,01	0,00	0,05	0,09	26,02
	R	8,20	3,39	0,14	46,68	0,08	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,12	41,05
	V	49,77	22,82	0,14	2,87	0,00	2,47	1,57	0,00	0,02	0,00	0,08	0,19	20,09
	W	40,59	17,38	0,27	10,11	0,24	1,74	0,97	0,00	0,01	0,00	0,05	0,16	28,47
	X	47,87	22,03	1,19	3,20	0,97	2,25	1,37	0,72	0,01	0,00	0,06	0,13	20,20
	5 C	47,16	18,00	0,48	11,73	0,96	4,44	1,09	0,64	0,03	0,00	0,04	0,17	15,25
	L	37,35	13,77	0,91	18,01	2,11	3,30	0,78	0,00	0,08	0,00	0,06	0,23	23,39
	M	44,61	20,55	0,13	12,76	0,35	2,66	1,38	0,00	0,02	0,00	0,06	0,15	17,33
	N	47,00	23,77	0,14	5,96	0,43	3,18	1,58	0,00	0,02	0,00	0,04	0,22	17,66
	6 O	39,34	15,26	2,50	10,67	5,04	3,47	0,98	0,50	0,09	0,00	0,00	0,18	22,00

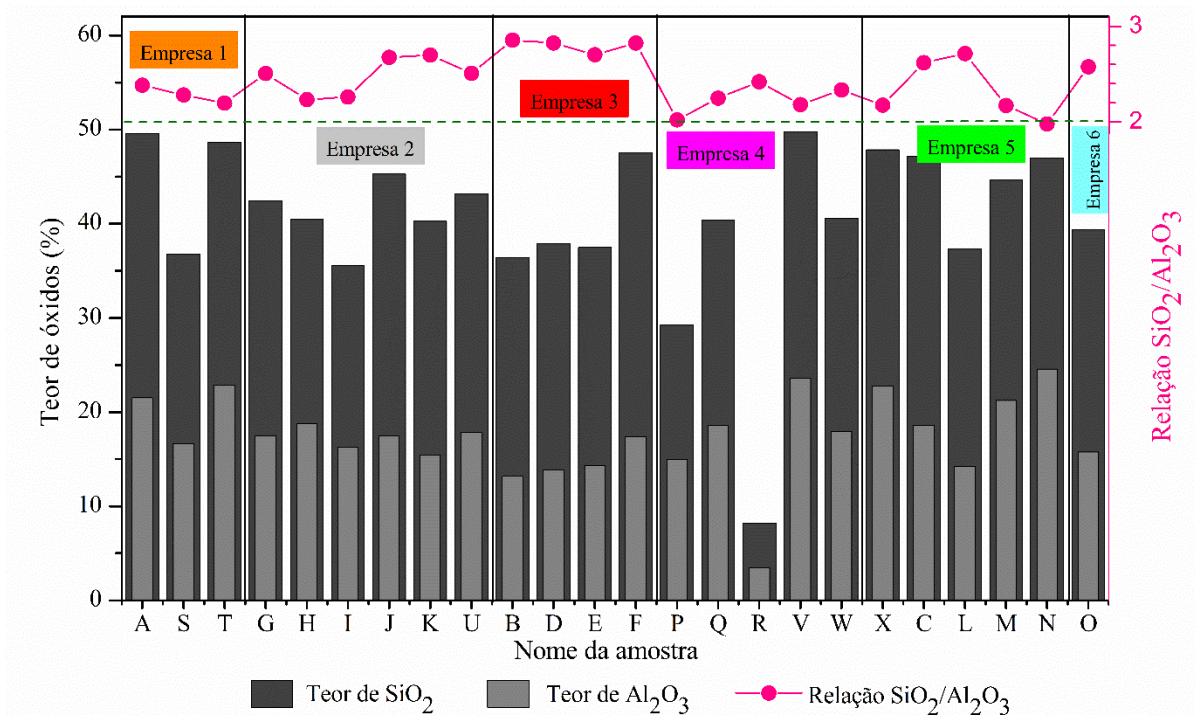
Fonte: Autor (2020).

A presença de cal livre (CaO) e de MgO causam problemas de expansão e fissuras em argamassas cimentícias, além de influenciar na trabalhabilidade. O mesmo acontece com a presença de enxofre, geralmente presente em combinação inorgânica na forma de pirita nos resíduos de carvão (CHINCHÓN *et al.*, 1995; MÜLLAUER; BEDDOE; HEINZ, 2013). Em geral, os teores de K₂O nas argilas são maiores que os de Na₂O, em virtude dos materiais micáceos serem mais resistentes ao intemperismo (SANTOS, 1989).

Com exceção da amostra “R”, que apresentou maior massa específica (3,18 g/cm³) dentre os materiais amostrados, todas as outras são formadas por SiO₂ e Al₂O₃, os principais óxidos encontrados em matérias-primas cerâmicas (TIFFO *et al.*, 2015). Óxidos cromóforos Fe₂O₃ e TiO₂ (VAKALOVA; REVVA, 2020) também estão presentes em todas as amostras, destacando-se na amostra “R” com 46,68%.

Na Figura 4-3 é apresentado o teor de sílica e alumina das amostras. Observa-se certa uniformidade da razão SiO₂/Al₂O₃ que varia de 2,0 a 2,8. De Oliveira et al. (2021) caracterizaram uma amostra de argila proveniente do resíduo de carvão de Candiota - RS, e obtiveram razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3,11. Os autores caracterizaram outras argilas extraídas na região e concluíram que o resíduo de carvão tem características distintas das outras argilas.

Figura 4-3 – Teor de óxidos de sílica e alumina e, razão SiO₂/Al₂O₃ das amostras caracterizadas.



Fonte: Autor (2021).

Conforme Gomes (1986), o argilomineral caulinita apresenta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2,00 (dois). Neste sentido, as amostras P e N apresentaram números próximos à caulinita (2,02 e 1,98, respectivamente). Essa informação vai ao encontro do sugerido por Kalkreuth et al. (2010), que relaciona a camada de carvão Barro Branco com a presença de argilas caulínicas (a mesma camada de origem das amostras P e N). Ainda conforme Gomes (1986), relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior que 2,00 (dois) são apresentadas pelos argilominerais illita e vermiculita. A montmorilonita apresenta relação de 2 a 9 para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ao passo que aluminossilicatos amorfos ou fracamente cristalinos apresentam relação próxima de 1 (um).

De acordo com a composição química, as amostras C e U são próximas à composição de uma argila ílítica, conforme a caracterização de Delavi (2011). A associação de amostras proveniente do beneficiamento da camada Bonito com argilas ílíticas é sugerido por Kalkreuth et al. (2010), camada geológica da amostra C. Com relação a amostra U, trata-se de um material rebeneficiado de antigos depósitos de rejeito, com camada de extração não identificada.

Verificando-se o teor óxido de SiO_2 e Al_2O_3 , presente em todas as amostras, constata-se que os materiais provenientes da camada Barro Branco apresentam os maiores percentuais desses óxidos quando somados (~70%). Em geral, as amostras de rejeitos dessa camada, apresentam os menores teores de SO_3 e Fe_2O_3 quando somados (~5%). Algumas amostras apresentaram exceções a essa regra, no entanto, observou-se essa tendência.

Considerando o índice de hidráulidade ($i = (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{Al}_2\text{O}_3) / (\% \text{CaO} + \% \text{MgO})$) e cimentação de uma cal ($\text{IC} = (2,8 \% \text{SiO}_2 + 0,7 \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,1 \% \text{Al}_2\text{O}_3) / (\% \text{CaO} + 1,4 \% \text{MgO})$) (SANTIAGO, 2007), na análise dos percentuais de óxidos apresentados pelas amostras, nenhuma delas pode ser considerada hidráulica ($0,1 < i < 0,5$) ou cimentante ($0,3 < i < 1,1$). No entanto, a amostra S apresentou índices de 8,4 e 16,8 para hidráulidade e cimentação, respectivamente. Esses resultados, dentre todas as amostras coletadas, foram os mais próximos para caracterizar um material como hidráulico ou cimentante e vai ao encontro do que foi relatado pela empresa 1, que forneceu as amostras A, S e T. De acordo com a empresa, os rejeitos da mina de onde vieram as amostras caracterizados neste estudo, apresentam alto grau de endurecimento quando dispostos em aterro. Neste caso, a amostra descartada no ciclone (amostra S) parece ter a maior contribuição nesta cimentação.

As amostras apresentaram perda ao fogo (PF) variando de 15,25 a 28,47%, com exceção das amostras “P” (35,65%) e “R” (41,05%). A PF contempla a presença de matéria orgânica, característica comum aos solos inundados ou depósitos de carvão. Porém, também

pode ser atrelada a presença de matéria carbonosa, além dos organosulfurados, óxidos de enxofre, compostos orgânicos voláteis, umidade residual e desidroxilação (GOMES, 1986). E por isso, torna-se importante ressaltar que para o processamento de cerâmicas sinterizadas, a porosidade indesejada pode ser originada pela presença de matéria orgânica nas matérias primas (ZACCARON *et al.*, 2020).

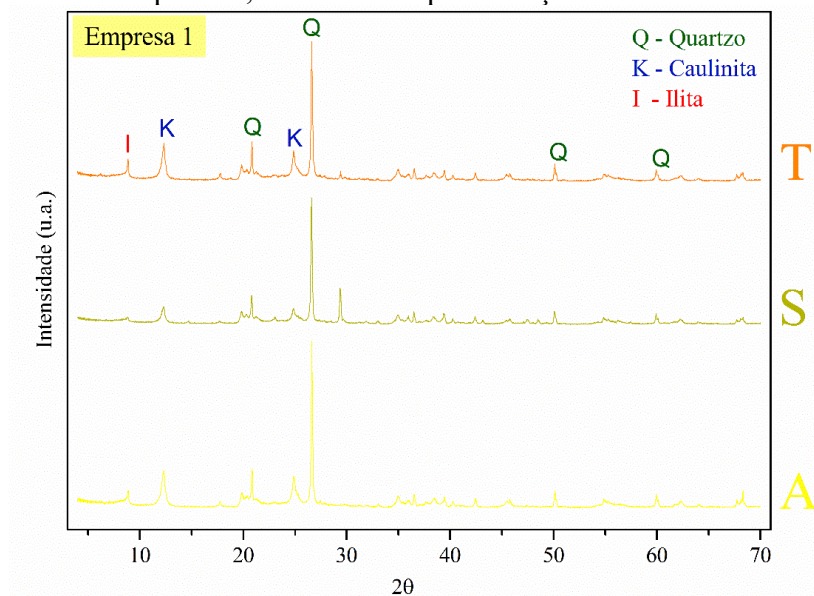
Com relação ao teor de ferro, apesar de estar identificado como óxido Fe_2O_3 também pode estar intimamente ligado à presença da fase pirita. Mais adiante, veremos que as amostras com maior conteúdo de Fe_2O_3 como as amostras D, I, P e R apresentaram picos pronunciados de pirita na caracterização mineralógica.

Nem em todas as amostras caracterizadas quimicamente o enxofre foi identificado. No entanto, o enxofre em combinação inorgânica ou pirítico é o tipo mais comum associado às jazidas de carvão do sul catarinense (KALKREUTH *et al.*, 2010). Conforme a rede internacional de prevenção de drenagem ácida (INAP), o sulfeto de ferro do tipo pirita (FeS_2) é o mais comum encontrado nos rejeitos de carvão (INAP, 2009). Essa tendência pode ser verificada na análise de formas de enxofre, feita de forma complementar aos resultados, para as amostras A, S, T e X com resultados que mostram percentuais de enxofre pirítico presente nas amostras, em relação ao enxofre total, de 94%, 82%, 76% e 61%, respectivamente.

A composição química de cada amostra está de acordo com a sua composição mineralógica (Figuras 4-4, 4-5, 4-6, 4-7, 4-8 e 4-9). O quartzo (diferentes parâmetros cristalográficos) está presente em todas as amostras. Nas amostras “I”, “P” e “R” a fase pirita se apresenta com picos bem definidos, comparativamente com os picos de quartzo. Resultado que converge com a análise química. A presença de fases argilosas do grupo illita e caulinita completam a mineralogia das amostras. O alumínio existente em materiais argilosos está em sua maior parte combinado à argilominerais, geralmente na forma da caulinita (SANTOS, 1989). A caulinita contida nos solos sedimentares apresenta mais defeitos estruturais em relação as caulinitas dos solos residuais (GOMES, 1986). As fases caulinita e quartzo aparecem como as principais fases em outros trabalhos que caracterizaram resíduos de carvão (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). A presença de caulinita juntamente com o quartzo também foi identificada por Kalkreuth *et al.* (2010) na análise de amostras de carvão e ROM da região sul catarinense. Conforme o autor, a presença dessas fases mineralógicas foi sempre predominante às demais (44 a 100%).

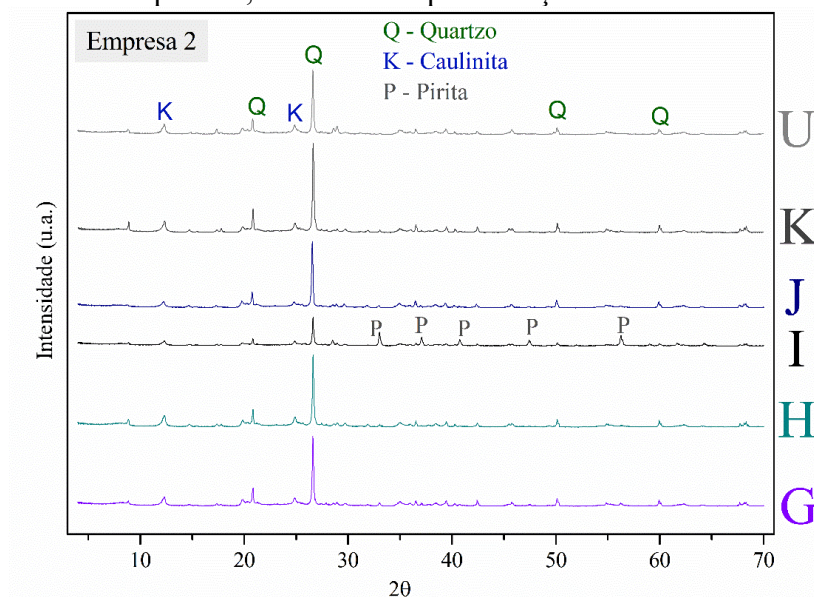
De maneira geral, as amostras de resíduos de carvão são compostas de minerais encontrados em rochas sedimentares, ricos em óxido de silício e alumínio e frequentemente hidratados, incluindo quartzo, caulinita, illita, feldspato e potássio, mica, carbonatos e sulfetos (VO *et al.*, 2022).

Figura 4-4 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 1, determinada por difração de raios-X.



Fonte: Autor (2020).

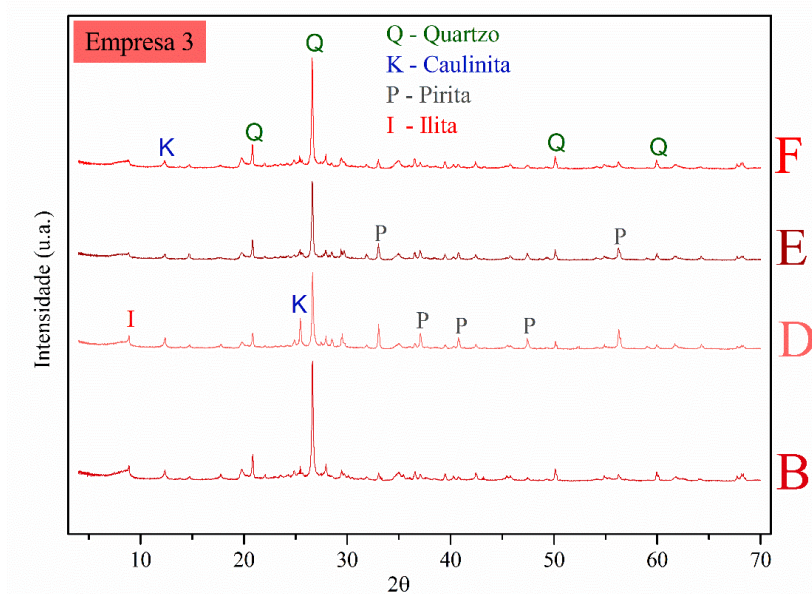
Figura 4-5 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 2, determinada por difração de raios-X.



Fonte: Autor (2020).

Na análise mineralógica das amostras coletadas na empresa 3 (Figura 4-6), destaca-se a presença de picos pronunciados de pirita nas amostras E e D, o que converge com os resultados da análise química, com percentuais de óxido de ferro de 12,61 e 18,72%, respectivamente.

Figura 4-6 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 3, determinada por difração de raios-X.

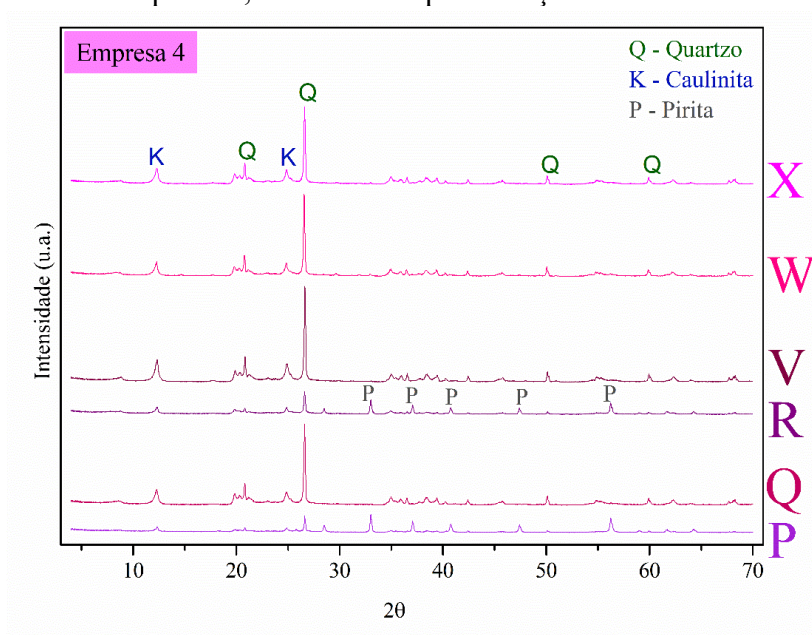


Fonte: Autor (2020).

Na empresa 4 (Figura 4-7), que explora a camada de carvão Barro Branco, a coleta das amostras residuais foi feita de acordo com o beneficiamento de cada subcamada de carvão Barro Branco. A amostra R refere-se ao rejeito do processamento do Banco (subcamada de carvão na base da camada); a amostra Q refere-se ao rejeito da quadração (subcamada caracterizada por siltitos, arenitos e finas camadas de carvão); a amostra P é oriunda do processamento do Forro (subcamada chamada de camada Ferro).

Verifica-se que picos pronunciados de pirita aparecem nas amostras P e R. Esse resultado vai ao encontro dos resultados discutidos por Kalkreuth et al. (2010), onde relaciona-se o aumento significativo no teor de pirita nas amostras de carvão do Forro e do Banco da camada Barro Branco. Ainda de acordo com estes autores, o óxido de ferro (Fe_2O_3) geralmente está associado aos minerais pirita e melanterita (rara), informações que convergem com a análise química das amostras P e R, as quais apresentam percentuais de Fe_2O_3 de 18,32 e 46,68%, respectivamente.

Figura 4-7 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 4, determinada por difração de raios-X.



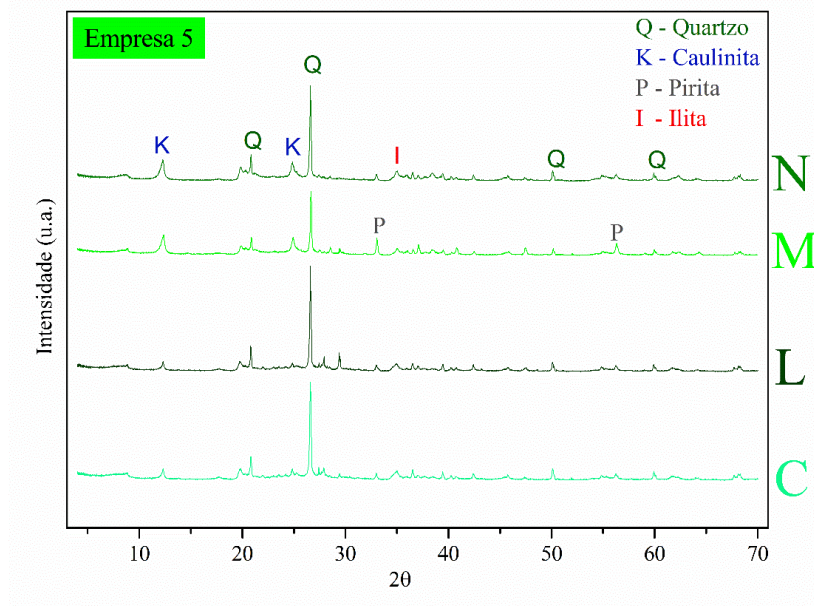
Fonte: Autor (2020).

Na empresa 5 (Figura 4-8), a amostra M refere-se ao primeiro descarte realizado por jig. De acordo com o funcionamento desses equipamentos que separam o ROM em frações densimétricas, o primeiro descarte terá a quantidade do material mais “pesado” presente no ROM, caracterizando a maior presença de pirita. Podemos verificar que picos pronunciados de pirita aparecem na amostra M. As amostras M e N provêm do beneficiamento da camada Barro Branco, sendo que ambas apresentam picos de pirita com maior intensidade. Esse resultado vai ao encontro do estudo de Kalkreuth et al. (2010), onde os autores identificam um maior percentual médio de enxofre, principalmente pirítico, nas camadas de carvão Barro Branco quando comparado as camadas de carvão Bonito.

Na amostra O (Figura 4-9) temos os minerais comuns aos rejeitos de carvão da região sul catarinense, característico de pilhas aterros de depósitos.

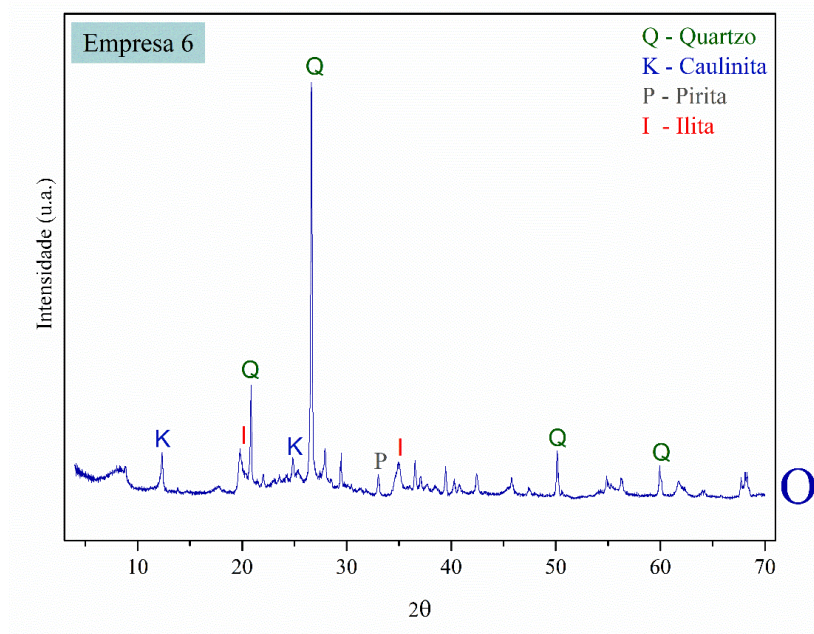
Todas as amostras mostram picos de materiais cristalinos, característica comum à presença de fases cristalinas de argilominerais (GOMES, 1986). No entanto, há ocorrência de picos alargados e amplos em algumas amostras, que indicam a presença de grãos de tamanho pequeno ou uma fase amorfa.

Figura 4-8 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 5, determinada por difração de raios-X.



Fonte: Autor (2020).

Figura 4-9 – Identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas na empresa 6, determinada por difração de raios-X.



Fonte: Autor (2020).

Os resíduos de carvão podem conter variedades de sílica amorfa, uma vez que são rochas sedimentares e a presença desse constituinte em agregados para materiais cimentícios,

pode causar inchamento e, conseqüente, fragmentação. Este fenômeno é conhecido como reação álcali-sílica, sendo que pode levar anos para se desenvolver (FANIJO; KOLAWOLE; ALMAKRAB, 2021). Em contrapartida, o uso de material cimentício suplementar, incluindo cinzas de carvão, foi relatado como mitigador desse tipo de reação, embora sem qualquer certeza dos mecanismos responsáveis envolvidos (ACORDI *et al.*, 2020).

Os perfis térmicos obtidos para as 24 amostras são apresentados nas figuras a seguir. Eles foram agrupados de acordo com a origem das amostras em: provenientes da camada Barro Branco (Figura 4-10), da camada Bonito (Figura 4-11) e de rejeito (Figura 4-12). Os eventos exotérmicos estão representados para cima nos termogramas.

De modo geral, observa-se que o comportamento térmico das amostras apresenta diferenças, reforçando a hipótese desta pesquisa voltada à particularidade das caracterizações das diferentes frações residuais com as possibilidades de valorização.

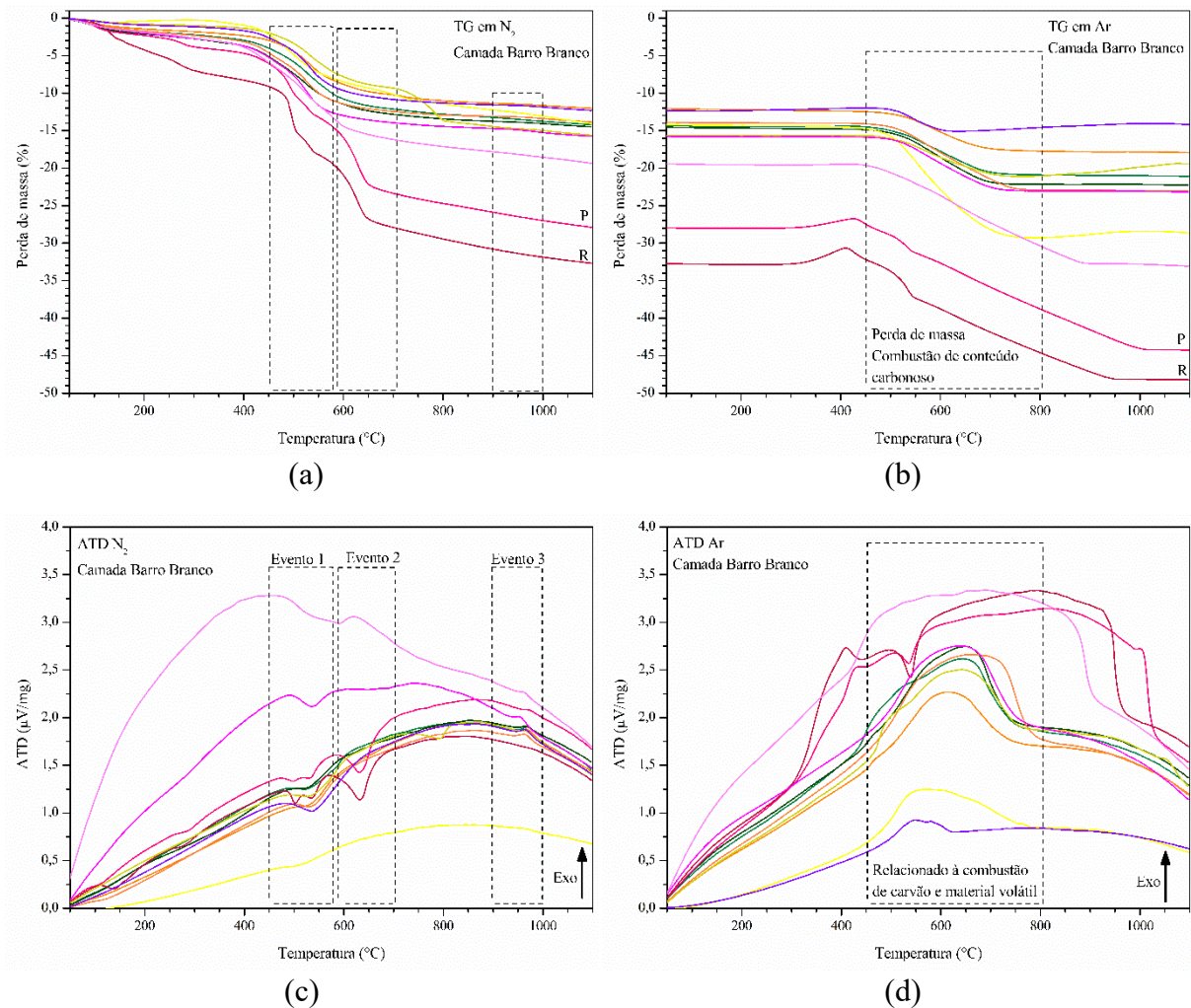
Dentre os perfis termogravimétricos das amostras da camada Barro Branco mostrados na Figura 4-10 (a) e (b), as amostras P e R apresentaram as maiores perdas de massa em atmosfera inerte (N₂) e atmosfera oxidante (Ar). Essa característica foi observada também no resultado do ensaio de perda ao fogo apresentado junto da composição química das amostras (ver Tabela 4-2). A empresa 4, de onde as amostras citadas são provenientes, extrai carvão da camada Barro Branco e essas amostras foram coletadas de acordo com o beneficiamento de cada subcamada (Forro - amostra P, Banco - amostra R). As subcamadas Forro e Banco são aquelas que apresentam o maior conteúdo de carvão dentro da camada Barro Branco (KALKREUTH *et al.*, 2010). Zhang e Ling (2020) em seu trabalho, destacaram que a maior perda ao fogo observada em relação às outras amostras de rejeitos de carvão, sugere a presença de maior conteúdo carbonoso. Essa hipótese parece ser a mais provável para a perda de massa das amostras citadas. As perdas de massa das amostras da camada Barro Branco (exceto amostras P e R) em atmosfera inerte ficaram entre 10 e 20%, enquanto que em atmosfera oxidante as perdas totais somaram entre 15 e 33%.

Os perfis de análise térmica diferencial (ATD) das amostras de rejeito de carvão apresentaram tendências de comportamento térmico que foram correlacionadas com publicações de estudos relativos ao tema e aos minerais identificados na análise mineralógica.

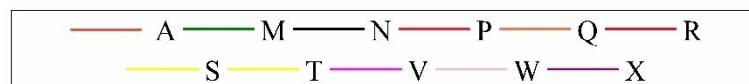
O grupo das caulinitas, argilomineral presente nas amostras, apresenta evento endotérmico em atmosfera inerte entre 300 e 800 °C devido à formação da metacaulinita (DE ALMEIDA AZZI *et al.*, 2016; NIETO; ABAD; AZAÑÓN, 2008; ZHANG; LING, 2020). Este

evento foi denominado nos perfis de análise térmica como Evento 1. Com o aumento da temperatura, a metacaulinita apresenta um evento exotérmico em aproximadamente 965 °C relacionado à formação da fase mulita, que não está associada a perda de massa (BECKER *et al.*, 2017). Esse evento foi denominado como Evento 3. Em uma curva de análise térmica diferencial (ATD) típica das caulinitas, temos que entre 530-650 °C ocorre uma reação endotérmica e, entre 950-995 °C a primeira reação exotérmica (GOMES, 1986).

Figura 4-10 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes da camada Barro Branco caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de 20 °Cmin⁻¹ até a temperatura de 1100 °C, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.



Legenda:



Fonte: Autor (2021).

Outro mineral identificado na análise mineralógica foi a pirita. A literatura indica que uma forte reação endotérmica a partir de 600 °C, indicado nos perfis térmicos como Evento 2, pode estar relacionada com a decomposição térmica da pirita para formação da pirrotita (FeS) e enxofre (S₂) (PETERSON *et al.*, 2008). Além disso, a reação deve vir acompanhada de uma rampa de perda de massa. Mukherjee e Srivastava (2006) observaram em seu trabalho um pico de decomposição térmica da pirita próximo de 550 °C e segundo os autores, esse pico é ausente em carvões que não contenham pirita ou apresentam esse mineral em baixas concentrações.

Em atmosfera oxidante é possível identificar eventos exotérmicos relacionados a combustão do carvão, associado à perda de massa. Nunes e Marcílio (2015) identificaram que a combustão de carvão analisado em seu trabalho ocorreu em temperaturas a partir de 740 °C.

A illita foi outro mineral identificado na análise mineralógica. Conforme Gomes (1986), picos mais largos com queda brusca sugerem a presença de argilosos do grupo illita.

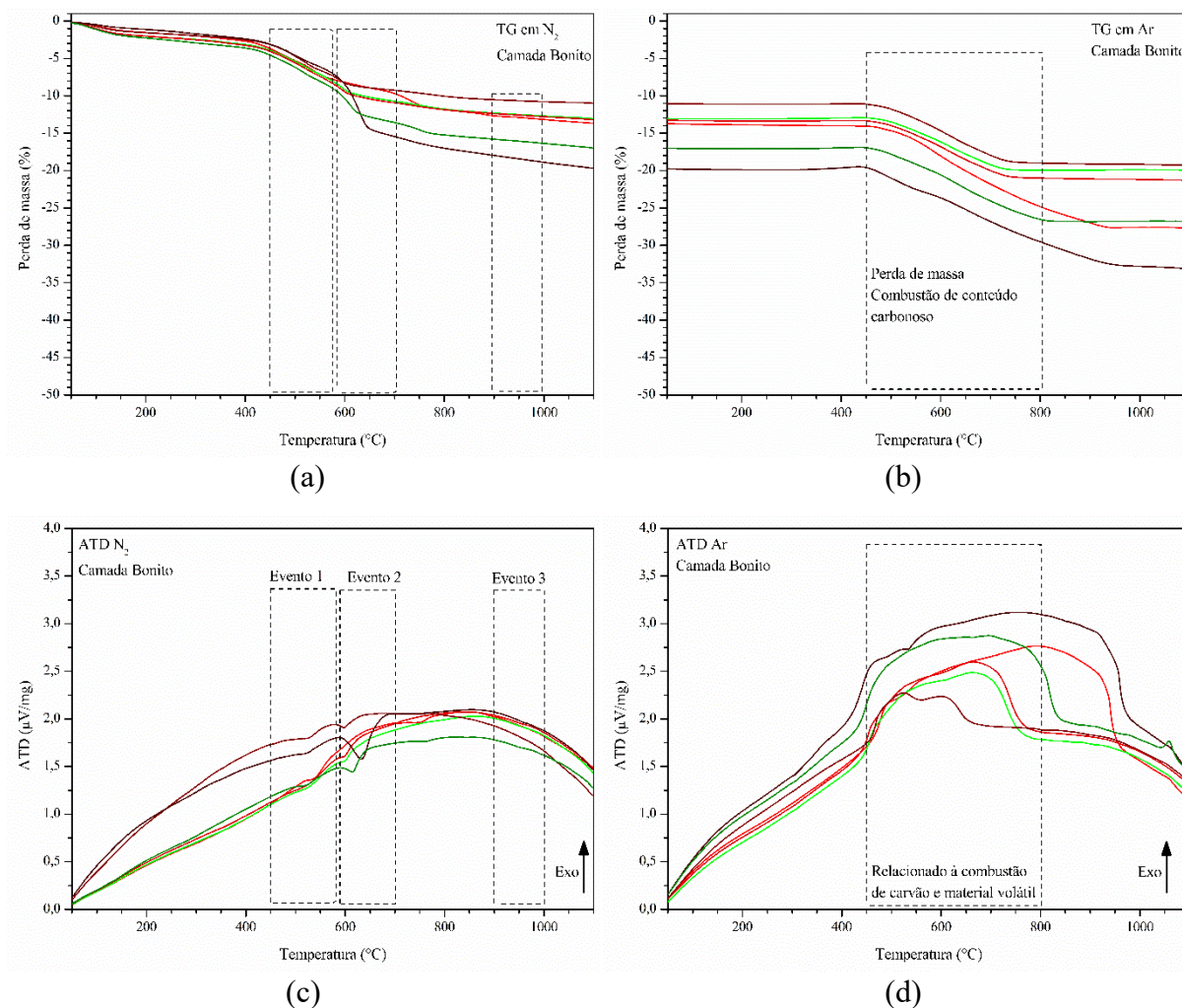
Analisando a perda de massa em atmosfera oxidante (Figuras 4-10 (b) e 4-11 (b)) e excluindo da análise as amostras P e R, vemos que as amostras da camada Bonito apresentaram tendência a ter maior perda de massa. Essa característica pode ter sido originada devido à presença de material carbonoso em maior quantidade nas amostras da camada Bonito.

Os perfis de análise térmica diferencial obtidos em atmosfera inerte (Figuras 4-10 (c), 4-11 (c) e 4-12 (c)) permitem observar o Evento 1 (endotérmico) relacionado a formação da metacaulinita, e o Evento 3 (exotérmico) relacionado à formação da fase mulita presente nas amostras provenientes da camada de carvão Barro Branco, e pouco pronunciado ou ausente nas amostras da camada Bonito. Nas amostras provenientes do rebeneficiamento de rejeitos, os perfis apontam tendência à camada Barro Branco.

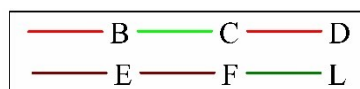
A presença de pirita identificada na análise mineralógica pode ser confirmada com o pico relacionado ao Evento 2 (endotérmico) ((Figuras 4-10 (c), 4-11 (c) e 4-12 (c)). Este pico está presente em quase todas as amostras.

A análise dos perfis térmicos em atmosfera oxidante (Figuras 4-10 (d), 4-11 (d) e 4-12 (d)) mostram duas tendências: picos exotérmicos fechados em aproximadamente 600 °C e picos exotérmicos alargados que iniciam por volta de 400 °C e terminam em aproximadamente 1000 °C. Esses picos estão relacionados à uma mudança de energia, associada a combustão de material carbonoso e material volátil (ZHANG; LING, 2020).

Figura 4-11 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes da camada Bonito caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.



Legenda:

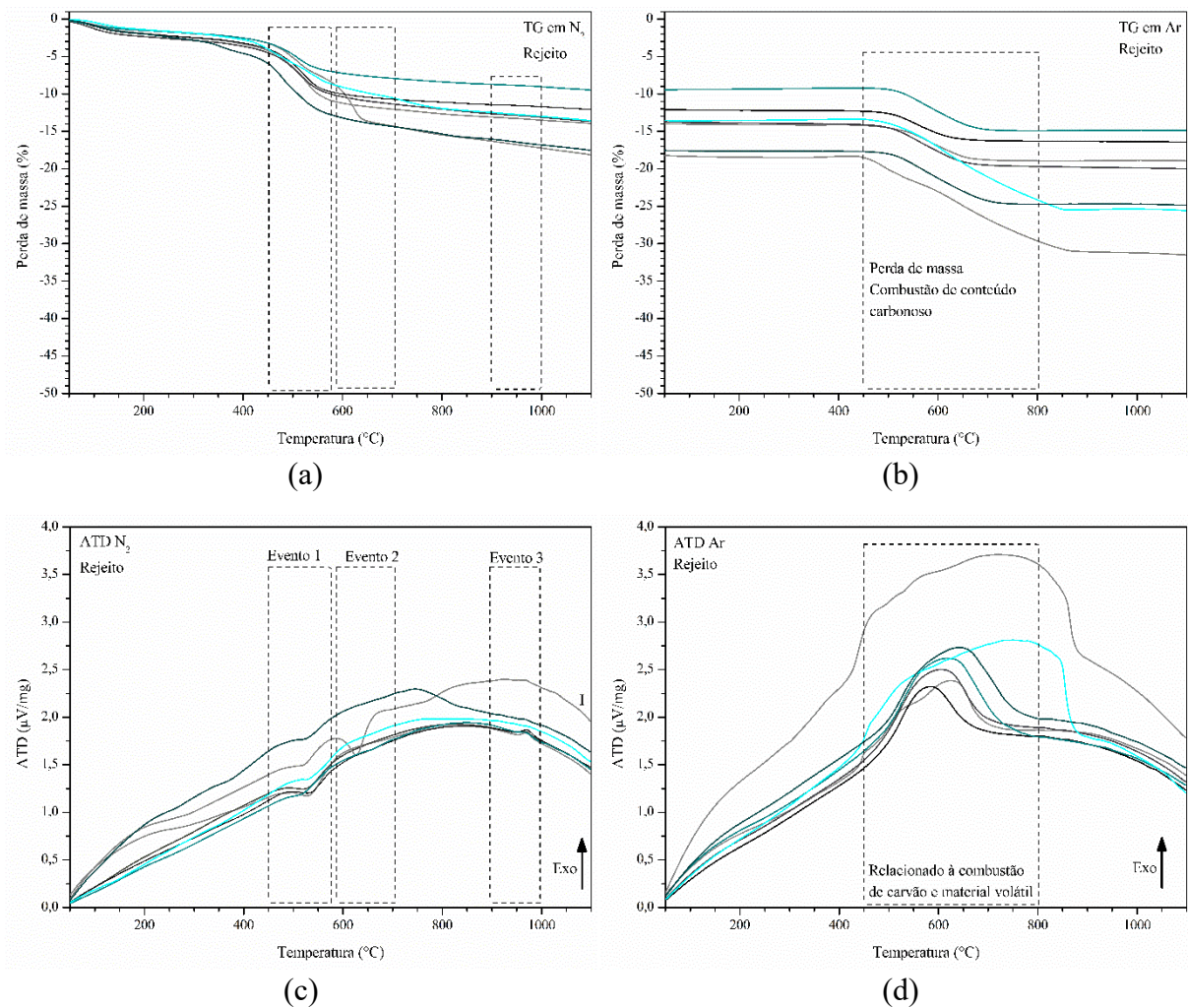


Fonte: Autor (2021).

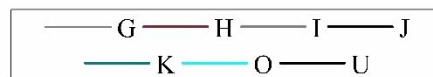
A amostra I (Figura 4-12 (c)) apresentou picos pronunciados de pirita na análise mineralógica (ver Figura 4-5), além de teor de óxido de ferro de 16,85%, relativamente superior às demais amostras coletadas na empresa 2. Na análise térmica, essa amostra apresentou pico endotérmico marcante entre 600 e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa característica também ficou evidenciada no perfil térmico apresentado no trabalho de Peterson et al. (2008), influenciado pela presença de pirita. A amostra I é oriunda do primeiro descarte do processamento realizado por jigge com 3

descartes densimétricos. O maior conteúdo de pirita apresentado neste descarte, comprova a eficiência do equipamento em retirar o material piritoso do concentrado de carvão.

Figura 4-12 – Curvas de análise térmica (ATD/TG) das amostras provenientes de rejeito rebenefiado caracterizadas em (a, c) atmosfera de nitrogênio com taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b, d) seguida de troca para atmosfera em oxigênio.



Legenda:



Fonte: Autor (2021).

A presença de sulfetos em argamassas de cimento Portland pode ser originada de fonte externa ou interna (água contaminada ou agregados). A oxidação do sulfeto causa rachaduras

ou fraturas no material cimentício, sendo a pirita presente nos rejeitos de carvão um limitador para seu uso. Regulamentações especificam teores limites de sulfeto em misturas de cimento Portland (EUROPEAN STANDARD, 2009) e recomendam excluir cristais de pirita dos materiais constituintes de uma mistura (VO *et al.*, 2022).

A amostra O (Figura 4-12 (b, d)) não apresentou nenhum perfil termogravimétrico característico, aparentemente caracterizando uma mistura de rejeitos. A caracterização desta amostra, rejeito único do rebeneficiamento de uma antiga pilha de rejeitos acaba por fortalecer a hipótese de pesquisa deste trabalho.

4.2 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS POTENCIAIS E FRAÇÕES RESIDUAIS MINERAIS

A sistemática CPQvA (Classificação, Potencialidades, Quantidade e viabilidade, Aplicação), representada neste trabalho na forma de um funil (ver Figura 3-8), caracteriza o caminho investigativo estabelecido para a valorização. O primeiro item a ser avaliado deve ser o enquadramento ambiental. A norma NBR 10004 (2004a) cita parâmetros que permitem enquadrar o resíduo em: perigoso (classe I) e não perigoso (classe II). A classificação de resíduo perigoso, impede a valorização (rejeito), sendo seu descarte controlado. Já de resíduo não perigoso torna possível a valorização. Uma das características de periculosidade analisadas nas amostras desse trabalho foi a corrosividade por meio do parâmetro pH. Nenhuma amostra apresentou pH menor do que 2 ou maior do que 12,5, limites normativos estabelecidos para a corrosividade.

Fazendo-se a caracterização ambiental, seguindo as normas NBR 10004 (2004a), NBR 10005 (2004b), NBR 10006 (2004c), a amostra “A” foi classificada como não perigosa e não inerte (classe II-A).

De acordo com uma caracterização feita por Amaral (2014), para um rejeito de carvão sul catarinense e de acordo com as normas acima citadas, o material foi classificado como classe II-A (resíduo não perigoso e não inerte). Porém, quando apenas a fração residual argilosa do rejeito é submetida à classificação de acordo com a referida norma, o material passou a ser de classe II-B (resíduo não perigoso e inerte).

Correlacionando a bibliografia, com as análises feitas neste trabalho, todas as amostras foram consideradas material não perigoso, representando a passagem pelo primeiro anel do funil conforme representado na Figura 4-13.

No contexto de classificação ambiental descrito acima, fica caracterizada a possibilidade de valorização destes materiais e eventualmente, o direcionamento futuro da segregação pelas mineradoras como subprodutos minerais do processo de extração de carvão e/ou de rebeneficiamento de aterros/depósitos antigos de rejeitos. Sabe ainda que, quando as amostras descartadas no beneficiamento são misturadas e depositadas de forma conjunta nos aterros, sem segregação, torna-os materiais historicamente problemáticos (VO *et al.*, 2022).





Figura 4-13 – Primeira etapa da aplicação da sistemática CPQvA.



Fonte: Autor (2021).

Com a segregação das amostras, buscando-se a maximização das qualidades que podem ser úteis no desenvolvimento de materiais cerâmicos e minimizando os efeitos contrários, as amostras foram agrupadas de acordo com as potencialidades identificadas durante a caracterização (Quadro 4-1).

Quadro 4-1 – Amostras agrupadas conforme as potencialidades apresentadas.

Grupo	Amostras	Potencialidades	Valorização
			
I	A - N - T	Teor de sílica acima de 45%. Teor de alumina cima de 20%. Teor de óxido de ferro de até 7%. Fases mineralógicas predominantes: quartzo, caulinita e illita. Camada Barro Branco	- Agregados para composição asfáltica (em estudo); - Insumo pozolânico quando calcinada (Liu et al., 2017); - Tijolos sinterizados (Li e Han, 2006); Fonte de aluminosilicatos para geopolímero (em estudo); Produção de agregados leves (Gomes, 1986).
II	B - E	Teor de sílica acima de ~ 37%. Teor de alumina cima de ~ 13%. Relação sílica/alumina ~ 2,70. Relação alumina/sílica ~ 0,35. Teor de óxido de cálcio de ~6%. Teor de enxofre de ~10%. Camada Bonito	O enxofre pode ser recuperado por separação gravimétrica (Li e Han, 2006); Tijolos tipo adobe (Li e Han, 2006).
III	C - F	Teor de sílica acima de 39%. Teor de alumina entre 15 e 18%. Teor de óxido de ferro acima de 10%. Fase mineralógica predominante: quartzo. Camada Bonito	Tijolos sinterizado (Li e Han, 2006).
IV	D - I - L - M - P	Teor de óxido de ferro acima de 12%. Teor de alumina acima de 13%. Fases mineralógicas predominantes: quartzo e pirita	A presença de sulfetos e de sais não é apropriada para misturas cimentícias com cimento Portland (Pereira; Bernardin e Riella, 2000)
V	G - H - J - K - U - W	Teor de sílica entre 40 e 45%. Teor de alumina de ~ 16%. Teor de óxido de ferro entre 5 e 9%. Perda ao fogo acima de 20%. Fases mineralógicas predominantes: quartzo e caulinita. Amostras oriundas da Empresa 2	Tijolos tipo adobe (Li e Han, 2006).
VI	R	Teor de sílica de 8,20%. Teor de alumina de 3,39%. Teor de óxido de ferro de 46,68%. Perda ao fogo de 41,05%. Fases mineralógicas predominantes: sílica, pirita e caulinita. Camada Barro Branco - subcamada Banco. pH ácido 3,25	A presença de sulfetos e de sais não é apropriada para misturas cimentícias com cimento Portland (Pereira; Bernardin e Riella, 2000)
VII	Q - S - V - X	Relação sílica/alumina ~ 2,20. Relação alumina/sílica ~ 0,45. Perda ao fogo acima de 20%. Fases mineralógicas predominantes: sílica e caulinita. Camada Barro Branco. Amostras oriundas de finos do processo	Material pozolânico após sinterizado (Liu et al., 2017)
VIII	O	Relação sílica/alumina: 2,58. Relação alumina/sílica: 0,39. Perda ao fogo acima de 20%. Fases mineralógicas predominantes: quartzo e illita, caulinita e pirita. Amostra oriunda de rejeitos rebeneficiados	Tijolos tipo adobe (Li e Han, 2006).

Fonte: Autor (2021).

Algumas questões como geolocalização da empresa, camada de carvão extraída e processo de beneficiamento, contribuíram de forma direta ou indireta na tomada de decisão para formação dos grupos. Destaca-se que cada empresa apresenta características específicas do material extraído e processo de beneficiamento, atribuindo propriedades diferentes para cada amostra ou rejeito, atualmente descartado. De acordo com Vo et al. (2022), a diversidade de conteúdo mineral presente nos resíduos de carvão, que varia de uma mina para outra, deve ser levada em conta na adequação como matéria-prima para construção civil.

Propostas de valorização, como aquelas apresentadas no Quadro 4-1 foram mencionadas correlacionando as potencialidades apresentadas pelas amostras caracterizadas neste trabalho com alguns dados bibliográficos disponíveis.

Li e Han (2006) elencaram algumas características de resíduos de minas de carvão chinesas direcionando aplicações conforme segue:

- Teor de enxofre $> 6\%$: O enxofre pode ser recuperado por processos densimétricos;
- Teor total de CaO e MgO $< 2\%$: Pode ser usado para tijolos sinterizados;
- Teor total de CaO e MgO $< 12\%$: Pode ser usado para tijolos tipo adobe;

Somando-se ao quadro de potencialidades, argilas ílticas são recomendadas para cerâmica vermelha, enquanto que argilas caulinitas para cerâmicas refratárias. Isso é devido a dimensão de suas partículas e às propriedades dos argilominerais (MEDEIROS DE MORAIS; SPOSTO, 2006). Para as amostras B, D, E, F, L e C que apresentaram características de materiais argilosos ílticos, a aplicação em cerâmica vermelha poderia ser testada. Enquanto que para as amostras A, S, T, Q, V e X poderiam ser direcionadas para cerâmica refratárias. Característica comum a essas últimas amostras citadas é que todas pertencem a camada de carvão Barro Branco.

Os grupos que possuem menores teores de sulfatos ou sua ausência são potenciais para misturas com cimento Portland.

Devido ao baixo teor de óxido de ferro, a amostra N, está sendo testada na formulação de zeólitas para adsorção de drenagem ácida de mina.

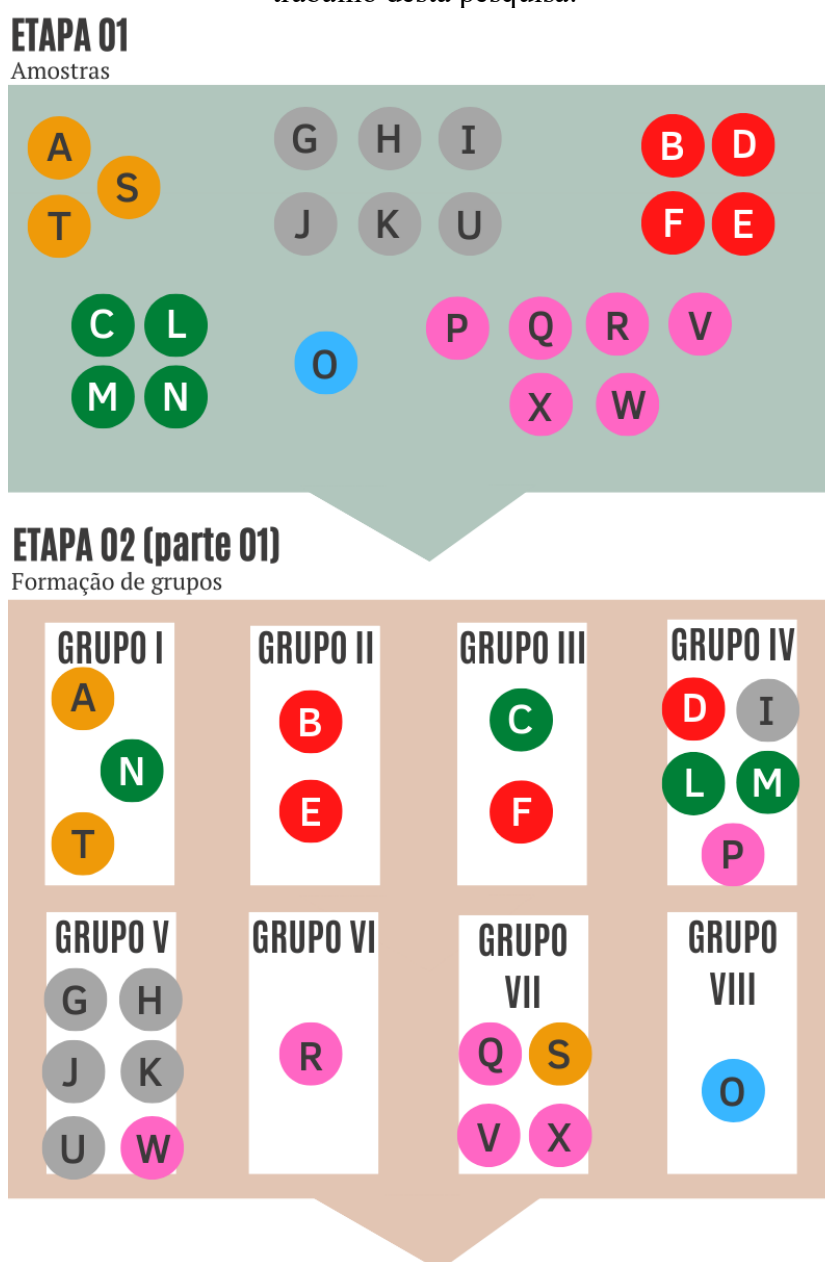
Por conta de suas características químicas, a amostra V, rica em Si e Al, está sendo testada na formulação de um geopolímero como fonte de aluminossilicato. Ambas as pesquisas ainda não possuem dados conclusivos.

A amostra T, foi testada como substituto do filer em misturas asfálticas. Os resultados mostraram um bom desempenho mecânico à tração e redução da porosidade.

Conforme Xiao, Ju e He (2020), os minerais presentes nos resíduos de carvão contribuem de forma diferente para o desempenho de materiais cimentícios. Embora a caulinita influencie negativamente nas propriedades mecânicas devido ao aumento da porosidade, o quartzo por sua vez contribui para a alta resistência.

Na Figura 4-14 são mostrados os resultados obtidos até este ponto do trabalho, de acordo com a metodologia aplicada.

Figura 4-14 – Representação esquemática dos grupos formados, dentro do fluxograma de trabalho desta pesquisa.



Considerando o material como não perigoso, passível de valorização com significativas potencialidades, partiu-se para o conhecimento das quantidades das respectivas amostras geradas pelas empresas. Os quantitativos foram extraídos de balanços de massa das empresas ou de informações coletadas durante as visitas técnicas realizadas.

Neste ponto do trabalho, escolheram-se potenciais amostras (Figura 4-15) baseadas nas características químicas, diversidade de empresa e local de mineração e quantidade gerada.

Figura 4-15 – Segunda e terceira etapas da aplicação da sistemática CPQvA.



Fonte: Autor (2021).

As amostras apresentadas na Figura 4-15 e descritas abaixo, seguiram para a próxima etapa de avaliação para valorização:

- Amostra A: Camada de carvão Barro Branco; materiais argilosos com característica caulínica, pH neutro após a coleta, material piritoso presente, **23 mil toneladas geradas por mês**;

- Amostra B: Camada de carvão Bonito; materiais argilosos com característica ílítica, pH 6,02 após a coleta, material piritoso presente, **29,5 mil toneladas geradas por mês**;
- Amostra C: Camada de carvão Bonito; materiais argilosos com característica ílítica, pH 6,08 após a coleta, material piritoso presente, **42,0 mil toneladas geradas por mês**;

Após o processo de decisão de amostras potenciais para a valorização em misturas cimentícias, os materiais selecionados foram submetidos ao processo de beneficiamento granulométrico e adição de carbonato de bário, conforme segue no item 4.2.1.

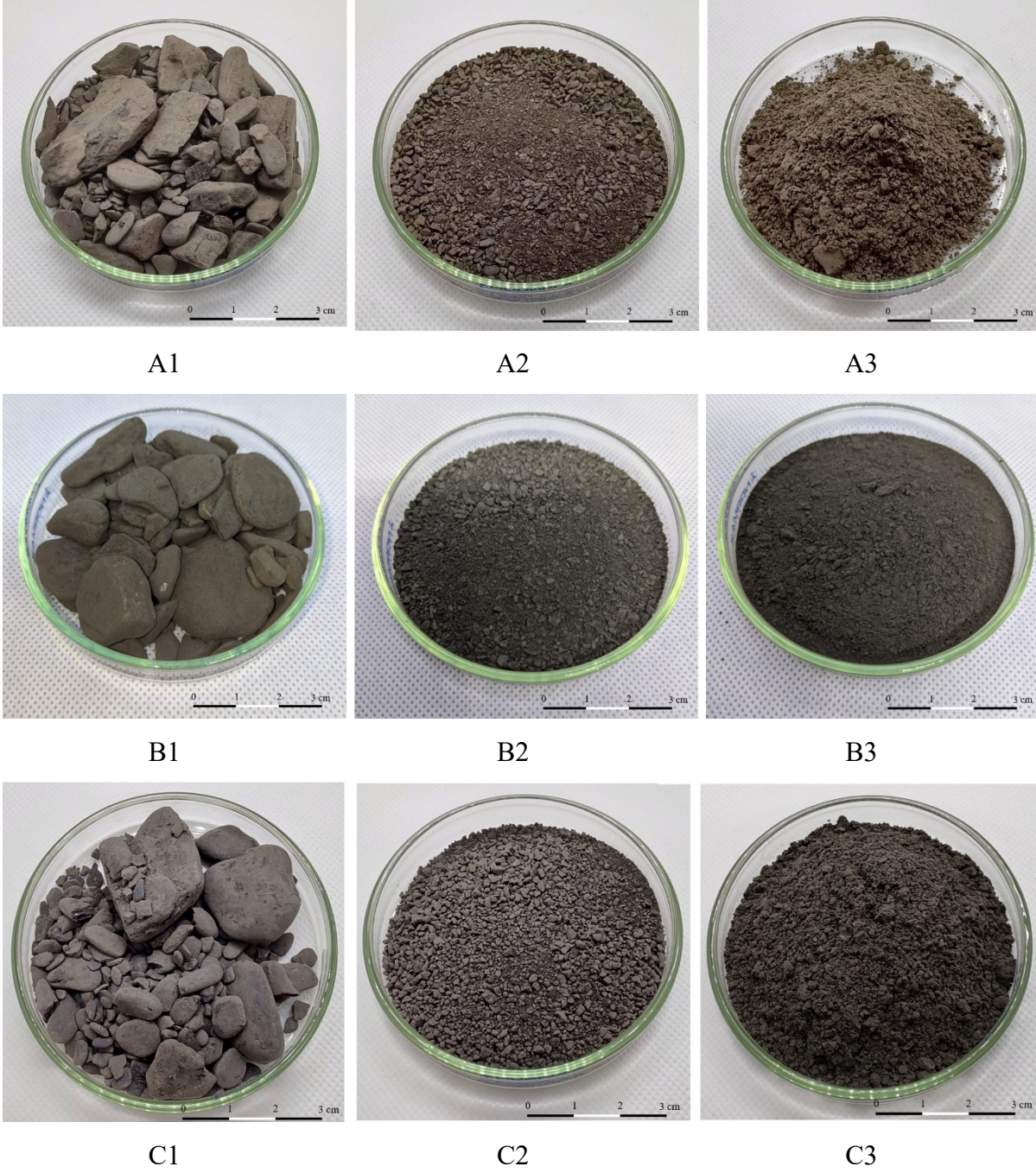
4.2.1 Beneficiamento das amostras potenciais e seleção das frações residuais

Na Figura 4-16 são apresentadas as frações desaglomeradas de cada amostra selecionada. Ressalta-se que a partir deste ponto as frações granulométricas obtidas a partir da amostra selecionada, passa a ser denominada de fração residual.

Na Figura 4-17 podemos ver o resultado do fracionamento, tratamento com BaCO_3 e composição química das frações residuais da amostra A. Observa-se que o teor de sílica e alumina pouco variaram entre as frações com diferentes tamanhos de partículas. A condutividade iônica diminuiu para todas as frações com a adição de BaCO_3 , no entanto, para as frações A2 e A3, o percentual de 1,5% de adição mostra-se o mais eficaz. A diminuição da condutividade apresentou maior gap na fração A2, cujo teor de SO_3 (0,2%) é o maior quando comparado às frações A1 e A3 (0,11 e 0,16%, respectivamente). Apesar da ausência das medidas de pH nesta figura, observou-se que, com a adição de carbonato de bário, os valores aumentaram de 3,79 para 8,0 na fração A1; 4,46 para 7,05 na fração A2 e, 4,16 para 4,68 na fração A3.

Importante destacar que o tamanho das partículas parece contribuir para a aumento do pH da suspensão na fração A1. Nas frações A2 e A3, com a diminuição do tamanho de partícula, a condutividade iônica aumenta e o pH da suspensão diminui. Com relação ao percentual mássico das frações, observa-se que a metade da amostra A é composta por partículas de silte e argila conforme a classificação da NBR 6502 (1995).

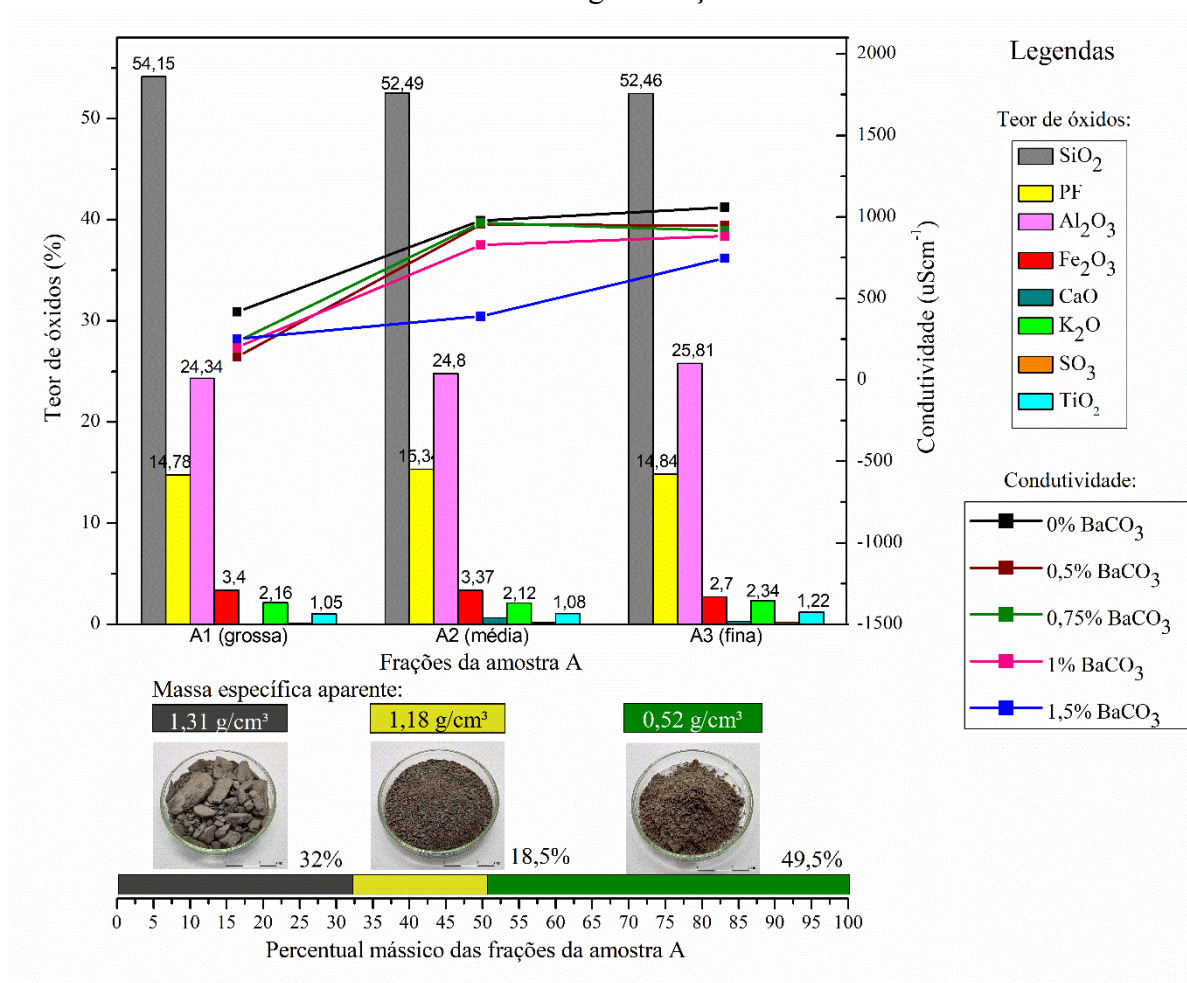
Figura 4-16 – Frações granulométricas grossa, média e fina, das amostras A, B e C.



Fonte: Autor (2021).

A massa específica aparente diminui significativamente com o aumento da fração de finos de silte e argila. Essa característica será destacada mais a frente na composição de argamassas cimentícias.

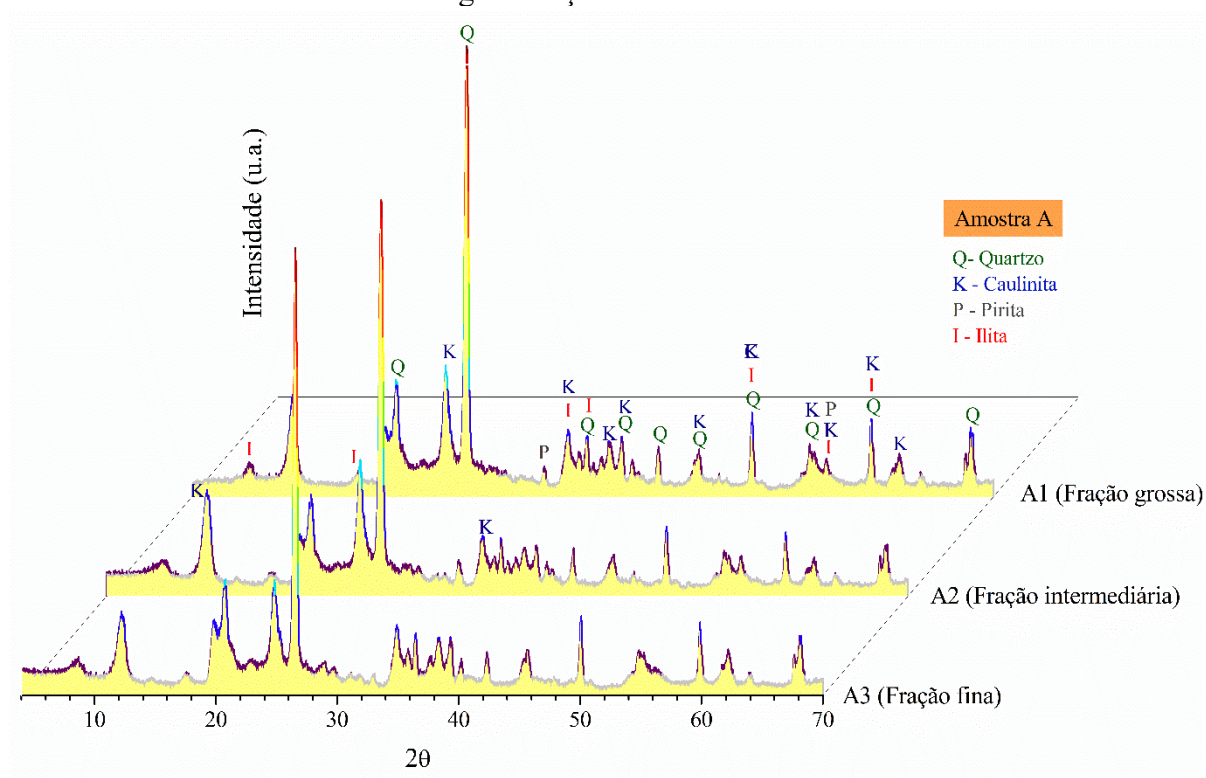
Figura 4-17 – Condutividade iônica *versus* teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra A.



Fonte: Autor (2021).

A análise mineralógica (Figura 4-18) das frações residuais de A mostra picos de pirita nas frações A1 e A2, e praticamente ausentes na fração A3.

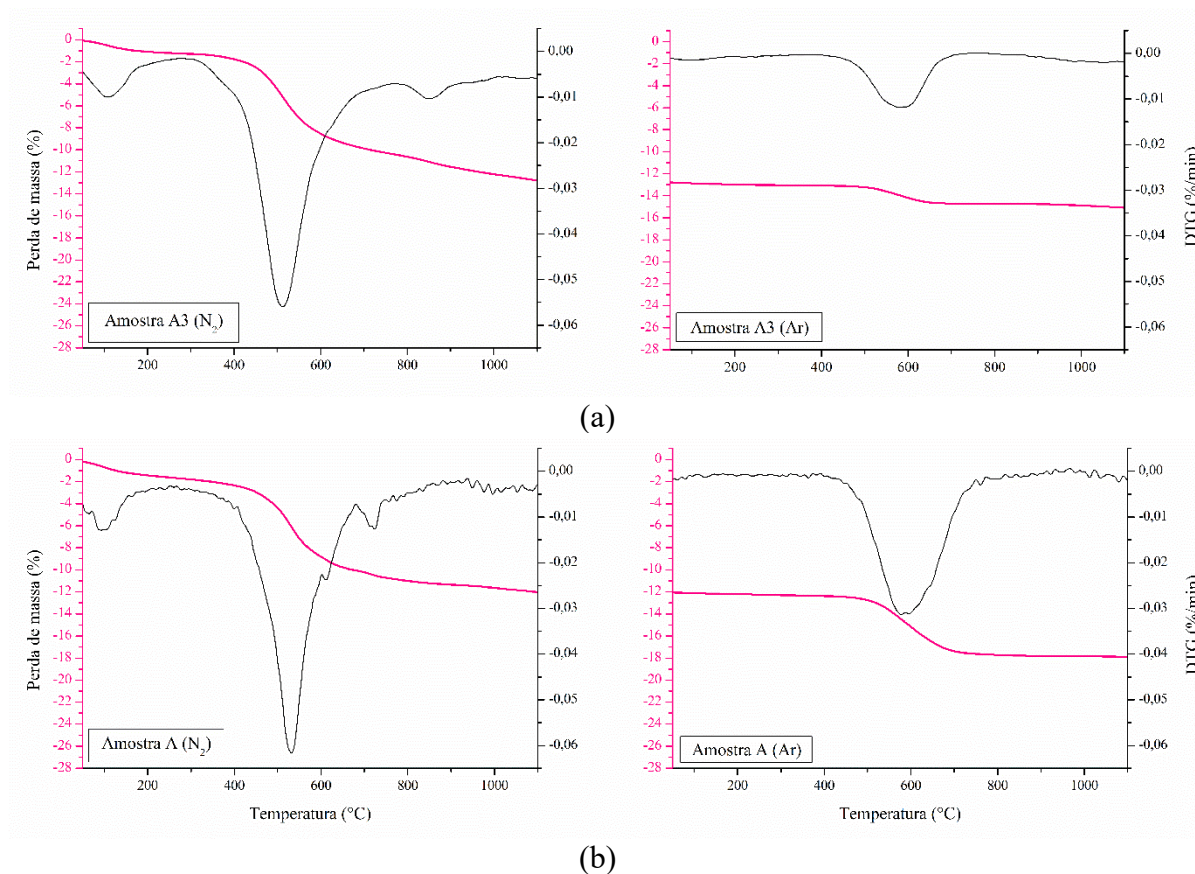
Figura 4-18 – Composição qualitativa mineralógica das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra A.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 4-19 mostra a análise térmica realizada na amostra A3, e na sua respectiva amostra “mãe” (amostra A). A perda ao fogo em atmosfera inerte (PF - 12%) é semelhante nas amostras A e A3 sugerindo a presença de conteúdo mineral de mesma natureza. A análise mineralógica (Figura 4-4) e análise térmica (Figura 4-10) mostram a presença de caulinita na amostra “mãe”. A perda ao fogo da amostra A3 em atmosfera oxidante diminuiu 16% em relação a amostra A, sendo que a diminuição do conteúdo carbonoso é positivo para misturas cimentícias.

Figura 4-19 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra A3 e (b) da amostra A.



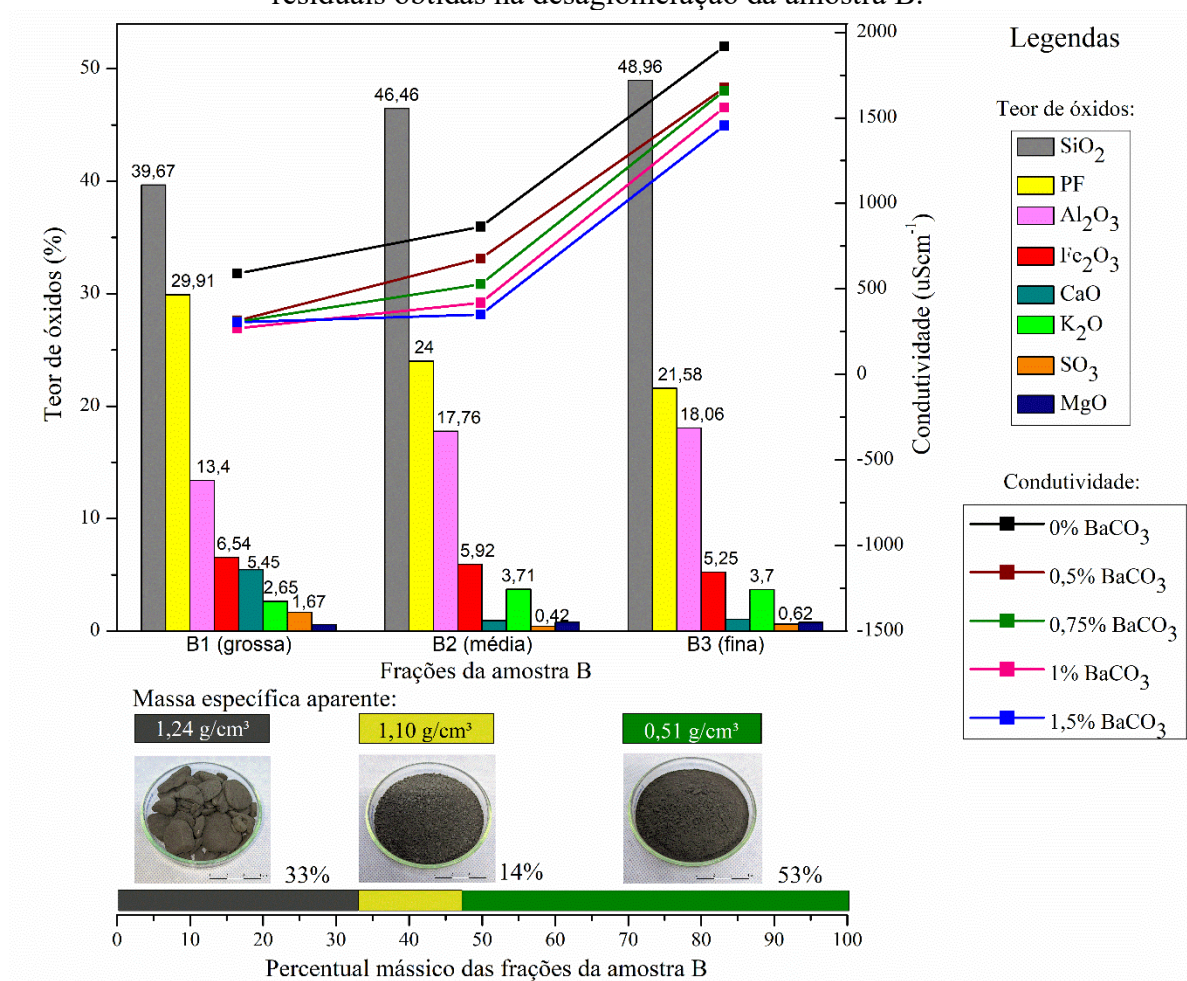
Legenda: — TG — DTG

Fonte: Autor (2021).

Na Figura 4-20, observa-se que no caso da amostra B, o teor de sílica e alumina aumentam à medida que se aproxima da fração argilosa (B3). O quartzo é comumente o mineral dominante na fração areia e em frações de silte e óxidos de alumínio são predominantes em frações finas de solo (ALMEIDA *et al.*, 2012). A perda ao fogo segue o sentido inverso. O teor de óxido de ferro é aproximadamente igual para as três frações, no entanto, o teor de enxofre é 3 vezes superior na fração B1, se comparado às outras duas frações. Este aspecto característico de B1 pode ter contribuído para a maior perda ao fogo desta fração. Destaca-se o teor de óxido de cálcio relativamente pequena nas frações B2 e B3 quando comparado a fração B1. A hidratação do CaO livre consome água rapidamente o que pode trazer efeitos negativos para a

trabalhabilidade em argamassas (RISSANEN *et al.*, 2018). Observa-se que a adição de carbonato de bário diminui a condutividade para todas as frações e o efeito mais significativo ocorreu para a fração B2, com queda de 37% na condutividade dessa fração com 1,5% de adição de BaCO₃.

Figura 4-20 – Condutividade iônica *versus* teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra B.



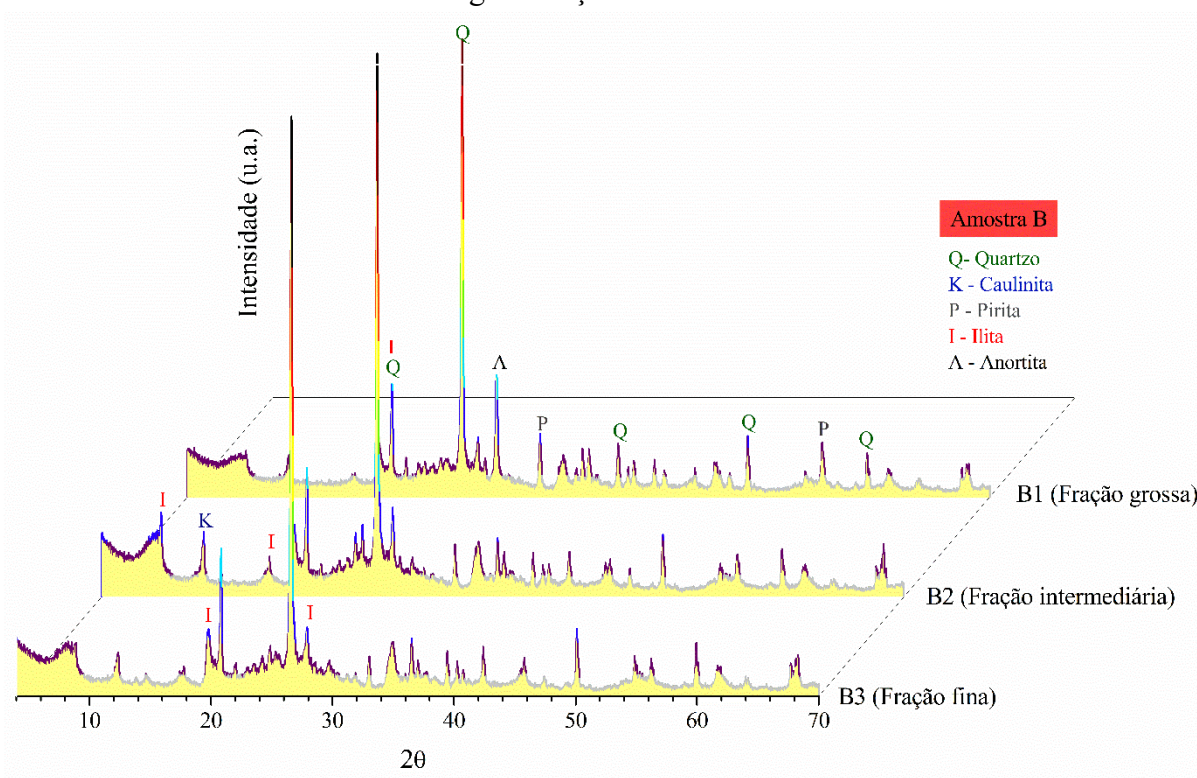
Fonte: Autor (2021).

A proximidade da composição química entre as frações B2 (tamanho de partículas > 0,63 mm) e B3 (siltes e argilas), indica que ainda existem materiais argilosos e siltes aglomerados na fração B2. Conforme Santiago (2007), as areias, siltes, argilas e pedregulhos diferenciam-se pelo tamanho de grãos, composição química e mineralogia.

Novamente a massa específica aparente diminui significativamente com o aumento da fração de finos de silte e argila.

Os resultados de DRX (Figura 4-21) mostram que a fração residual B1 apresentou os maiores picos de pirita, o que corrobora com o resultado de composição química da fração B1 que apresentou os maiores percentuais de óxido de ferro e enxofre. A presença de ilita em todas as frações granulométricas vai ao encontro das relações sílica/alumina amostradas por FRX, todas acima de 2 (2,96; 2,62 e 2,71, respectivamente para a granulometria grossa, intermediária e fina).

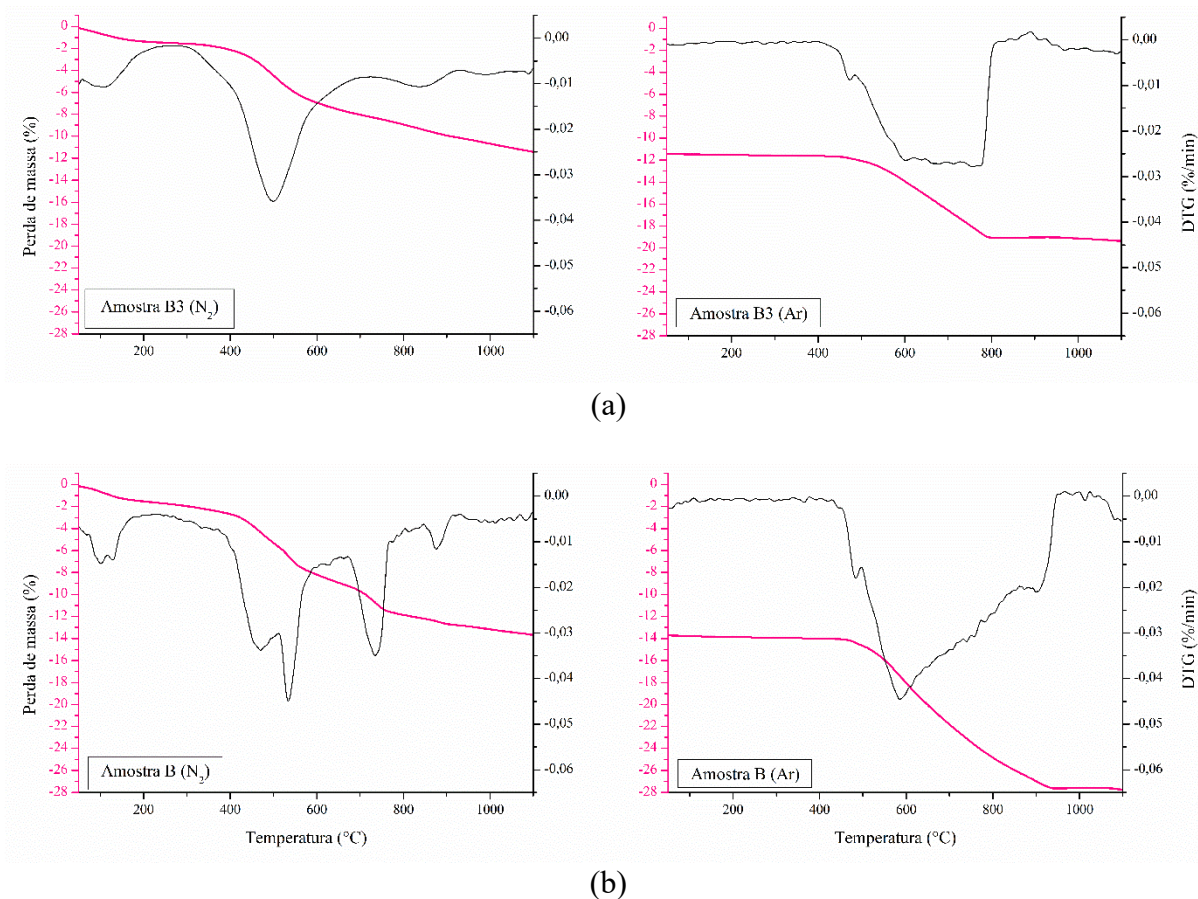
Figura 4-21 – Composição qualitativa mineralógica das frações granulométricas obtidas na desaglomeração da amostra B.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 4-22 mostra o resultado da análise térmica TG/DTG realizada na amostra B3 e na sua amostra “mãe” (amostra B). A análise térmica apresentou uma perda ao fogo menor para a amostra beneficiada A3, conforme já apontado no resultado da composição química. O perfil térmico é diferente daquele apresentado para as amostras A e A3, o que sugere a diferença da natureza entre ambos os materiais.

Figura 4-22 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra B3 e (b) da amostra B.



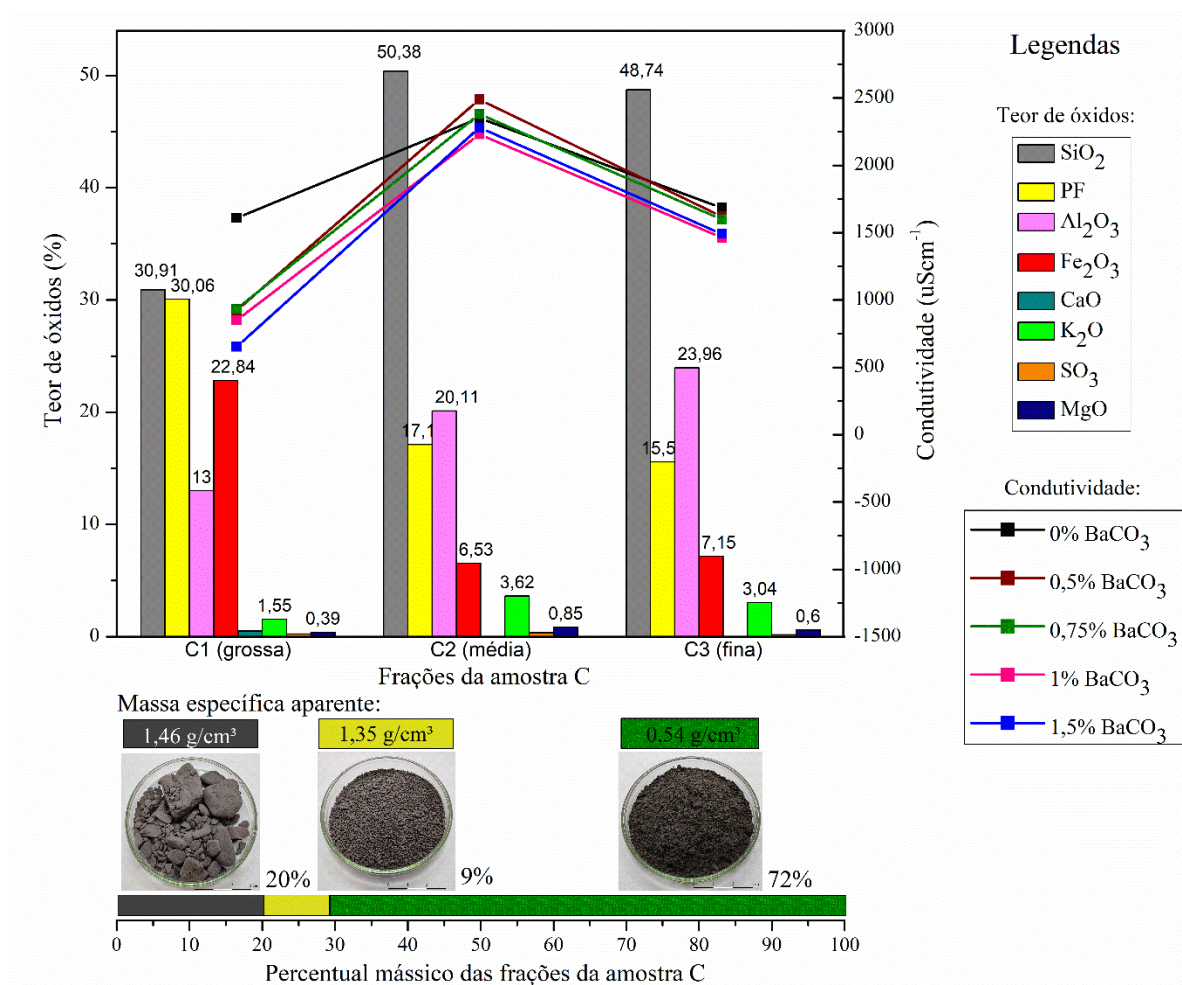
Legenda: — TG — DTG

Fonte: Autor (2021).

Na Figura 4-23, temos o resultado da amostra C para a condutividade iônica, composição química em base de óxidos, percentual mássico de cada fração e massa específica aparente. A diminuição da condutividade apresentou maior gap na fração 1, cujo percentual de Fe_2O_3 é aproximadamente 3 vezes maior do que nas outras duas frações. Um alto percentual de ferro dificulta o uso do material em argamassa, o que ajuda a justificar a separação da fração 1 do restante da amostra.

Na análise de DRX (Figura 4-24) as fases argilosas predominam nas frações C2 e C3, e os picos de pirita são maiores na fração C1. O conteúdo de óxido de ferro identificado na composição química da fração grossa correlaciona-se com as fases encontradas.

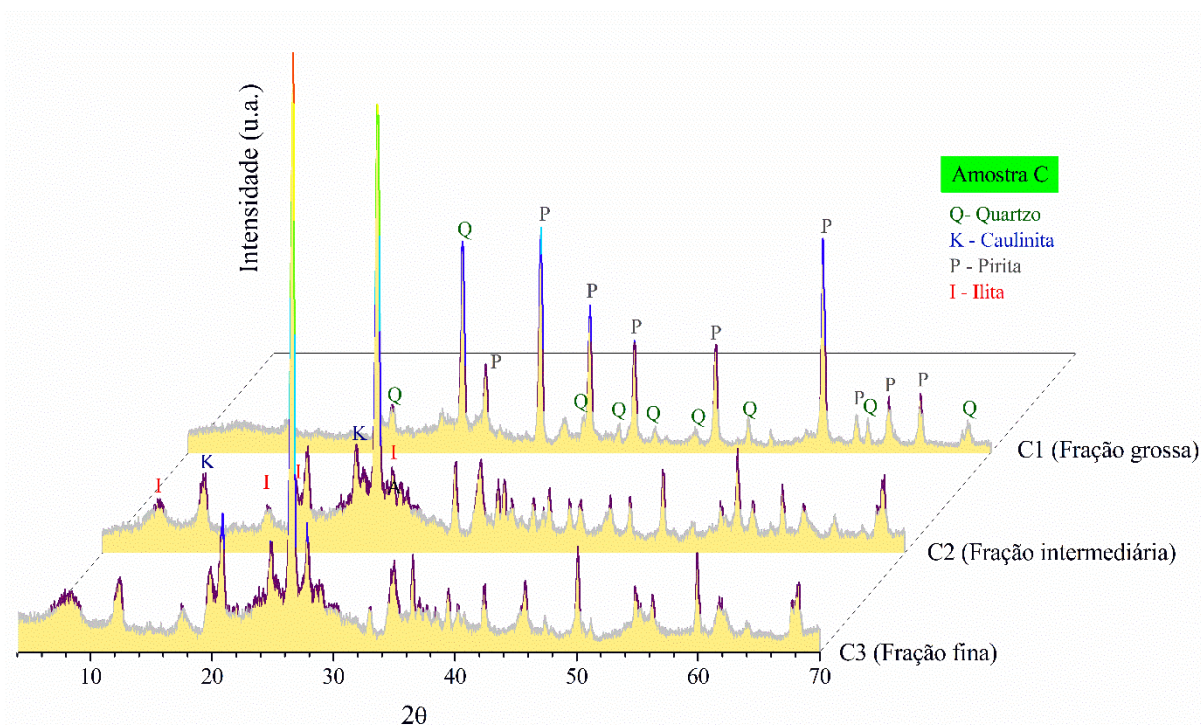
Figura 4-23 – Condutividade iônica *versus* teor de óxidos, e percentual mássico das frações residuais obtidas na desaglomeração da amostra C.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 4-25 traz a análise térmica realizada na amostra C3 (fração residual beneficiada) e na sua amostra “mãe” (amostra C). Verifica-se um conteúdo ligeiramente menor de perda ao fogo na fração residual C3. Em relação ao perfil térmico, vemos que as amostras C3 e C tem maior semelhança com as amostras B3 e B, com picos mais alargados. Essa percepção pode ser confirmada por meio da natureza mineralógica dessas amostras, todas são originadas do ROM da camada de carvão Bonito.

Figura 4-24 – Composição qualitativa mineralógica das frações granulométricas obtidas na desaglomeração da amostra C.

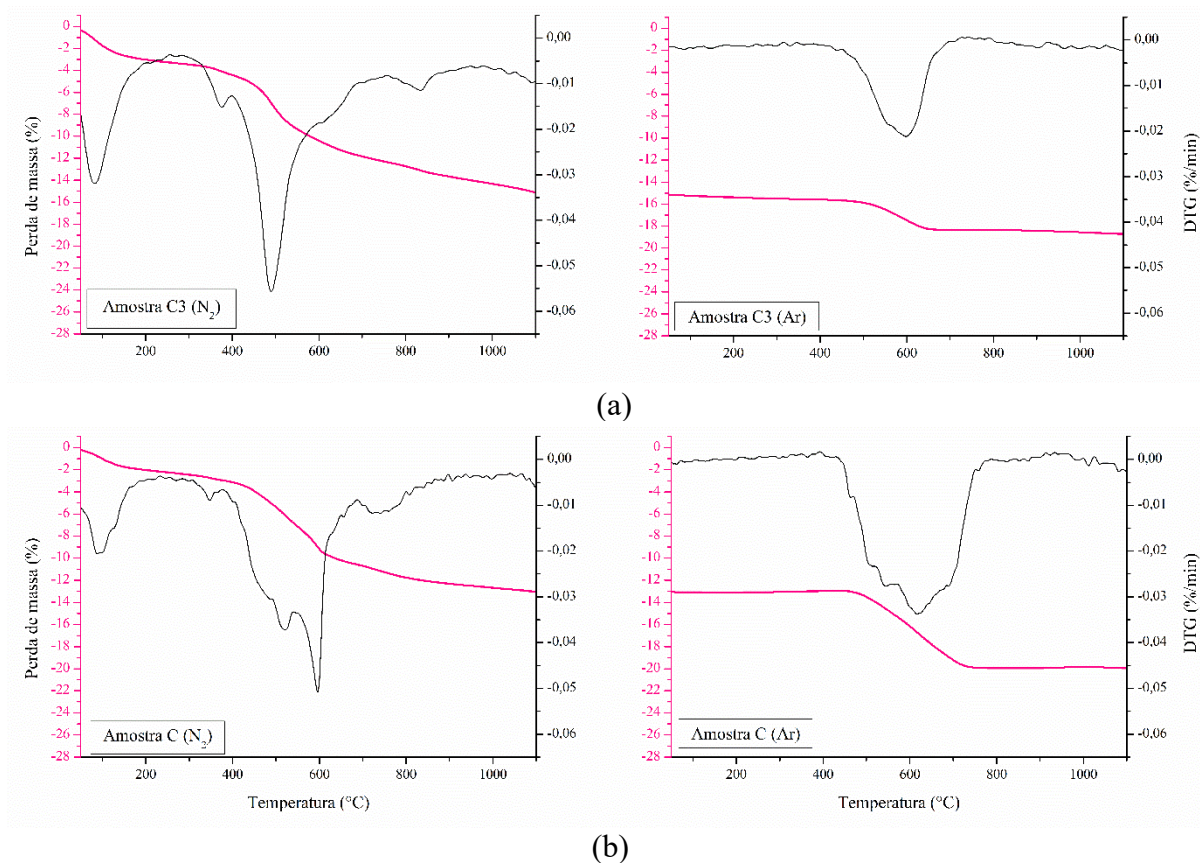


Fonte: Autor (2021).

Na Figura 4-26 observamos a alteração na tonalidade da suspensão de cada fração residual durante o ensaio de condutividade iônica. Observa-se que a fração C2 é aquela com a tonalidade mais laranja, cor característica da DAM. Nota-se que à medida que o carbonato de bário foi adicionado à fração residual C3, houve a tendência ao clareamento da suspensão, sendo tal fenômeno menos pronunciado nas frações residuais C1 e C2.

Destaca-se que as frações piríticas devem ser evitadas em misturas de cimento. Estudos como o de Thomas, Kettle e Morton (1989), mostram que pavimentos produzidos com cimento e resíduos de carvão apresentaram falhas no Reino Unido. A investigação apontou que, apesar de atenderem à resistência mecânica e durabilidade no momento da construção, a oxidação da piritita presente nos resíduos causou a expansão das misturas no longo prazo e, conseqüentemente, falhas no pavimento.

Figura 4-25 – Curvas de análise térmica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de troca para atmosfera em oxigênio (a) da amostra C3 e (b) da amostra C.

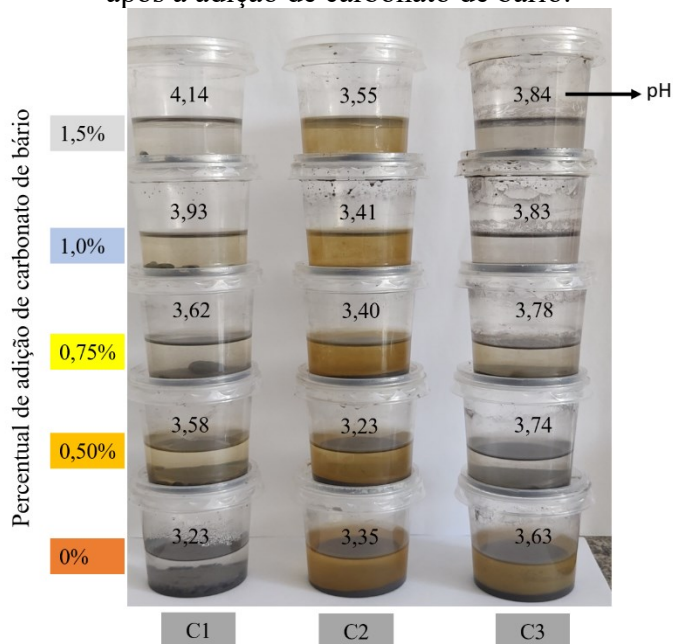


Legenda: — TG — DTG

Fonte: Autor (2021).

Considerando o conteúdo mineral argiloso presente na fração residual 3 (finos) e a diminuição dos picos de pirita na análise mineralógica na mesma fração, foram feitas misturas de cimento Portland com as frações residuais A3, B3 e C3 (representadas no anel da viabilidade da Figura 4-27). Essas frações residuais são a maior fração residual em massa, obtida após o processo de desaglomeração. A adição de carbonato de bário com percentual de 1% foi adotada nas misturas cimentícias da etapa seguinte.

Figura 4-26 – Alteração na tonalidade das suspensões das frações residuais da amostra C, após a adição de carbonato de bário.



Fonte: Autor (2022).

Figura 4-27 – Quarta etapa da aplicação da sistemática CPQvA.

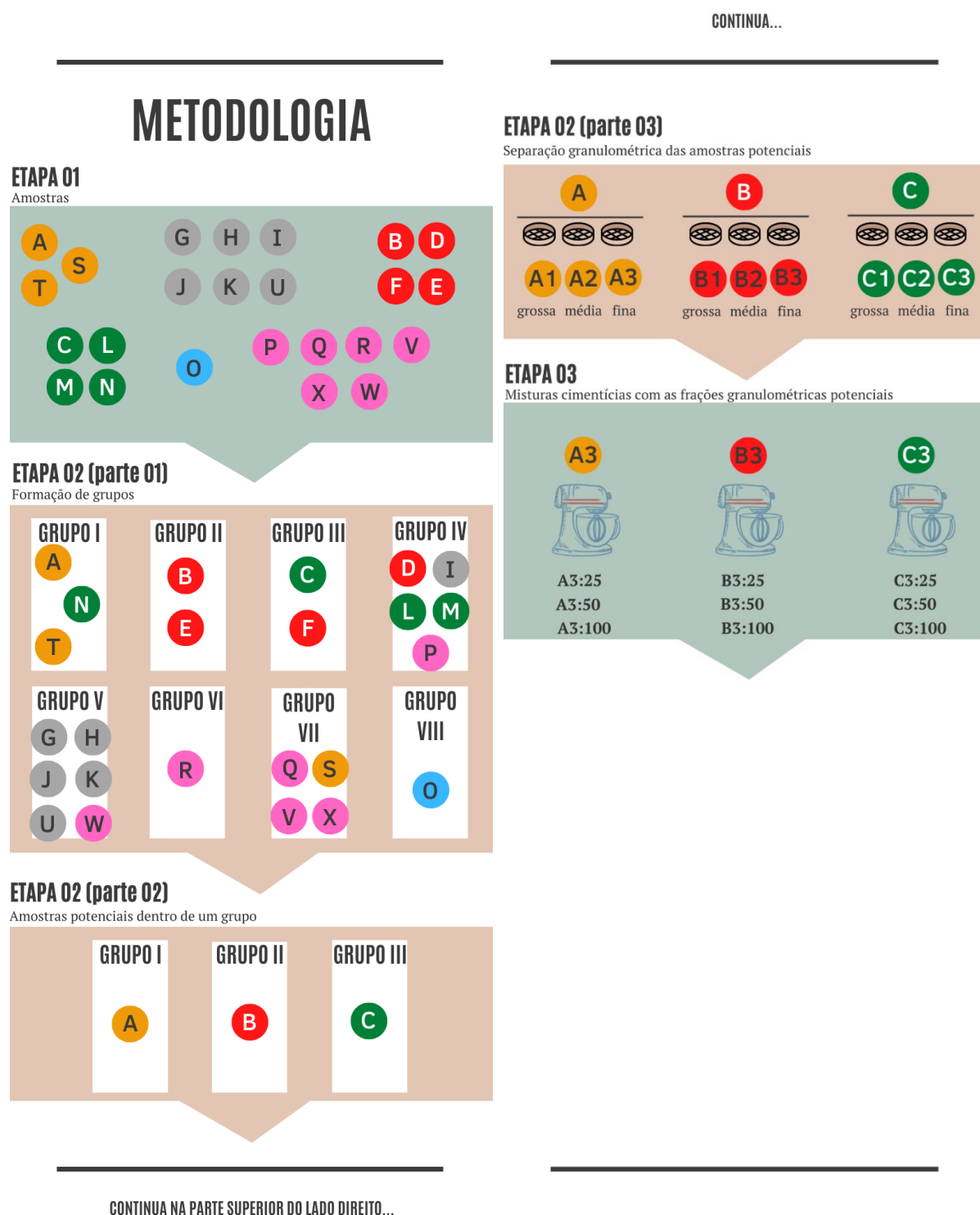


Fonte: Autor (2022).

4.3 PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS DESENVOLVIDAS

A partir da escolha das frações residuais, misturas de argamassas foram preparadas (Figura 4-28) com quantidades de aditivo de carbonato de bário e percentual de sólido/água conforme a Tabela 4-3.

Figura 4-28 – Representação esquemática das misturas cimentícias, dentro do fluxograma de trabalho desta pesquisa.



Na Tabela 4-4 é apresentada a massa específica real (chamada de massa específica) e a massa específica aparente das frações residuais, obtidas na etapa de beneficiamento de amostras, com o objetivo de mostrar o quão próxima ou distante cada fração encontra-se da areia e do cimento. A massa específica aparente foi usada como critério de adição nas argamassas produzidas.

Tabela 4-3 – Composição das argamassas em massa.

Amostra	Cimento (g)	Água (g)	Areia (g)	Fração residual (g)	BaCO ₃ (g)	% Sólido (massa)	% Água (massa)
Ref.			515,74	-	-	87,9	12,1
A3:25			386,80	39,21	0,39	86,0	14,0
A3:50			257,87	78,42	0,78	83,3	16,7
A3:100			-	156,83	1,57	73,5	26,5
B3:25	65,60	80,30	386,80	38,45	0,38	85,9	14,1
B3:50			257,87	76,91	0,77	83,3	16,7
B3:100			-	153,82	1,54	73,2	26,8
C3:25			386,80	40,72	0,41	86,0	14,0
C3:50			257,87	81,43	0,81	83,5	16,5
C3:100			-	162,86	1,63	74,0	26,0

Fonte: Autor (2021).

Antes das formulações preparadas com as frações residuais A3, B3 e C3, os pré-testes realizados com as frações A2, B2 e C2 com e sem a adição de carbonato de bário (Figura 4-29 e 4-30), revelaram que a curto prazo, o carbonato de bário diminui a resistência mecânica. Ainda assim, obtive-se resistências à compressão adequadas para uma ampla gama de aplicações de argamassas com baixa resistência. Por exemplo, para uma argamassa de assentamento é suficiente uma resistência entre 2 e 16 MPa e, conforme a NBR 13281 (2005), para uma argamassa de uso geral do tipo I, é suficiente ter resistência à compressão aos 28 dias maior ou igual a 0,1 MPa e menor do que 4,0 MPa.

A idade de 14 dias utilizada para o teste de resistência mecânica foi arbitrada de acordo com o calendário disponível para ensaios do laboratório, não levando em conta as idades mencionadas na norma 7215 (2019). Ainda assim, utilizou-se o desempenho mecânico obtido para comparação entre as frações residuais utilizadas.

Tabela 4-4 – Massa específica e massa específica aparente do cimento, agregados e adições usadas nas misturas cimentícias.

Amostra	Massa específica da fração: partículas conforme separação granulométrica (g/cm ³)	Massa específica aparente (g/cm ³)
Cimento	3,14	0,90
Areia	2,66	1,71
Fração A1	2,52	1,31
Fração A2	2,53	1,18
Fração A3	2,56	0,52
Fração B1	2,16	1,24
Fração B2	2,27	1,10
Fração B3	2,43	0,51
Fração C1	2,56	1,46
Fração C2	2,47	1,35
Fração C3	2,50	0,54

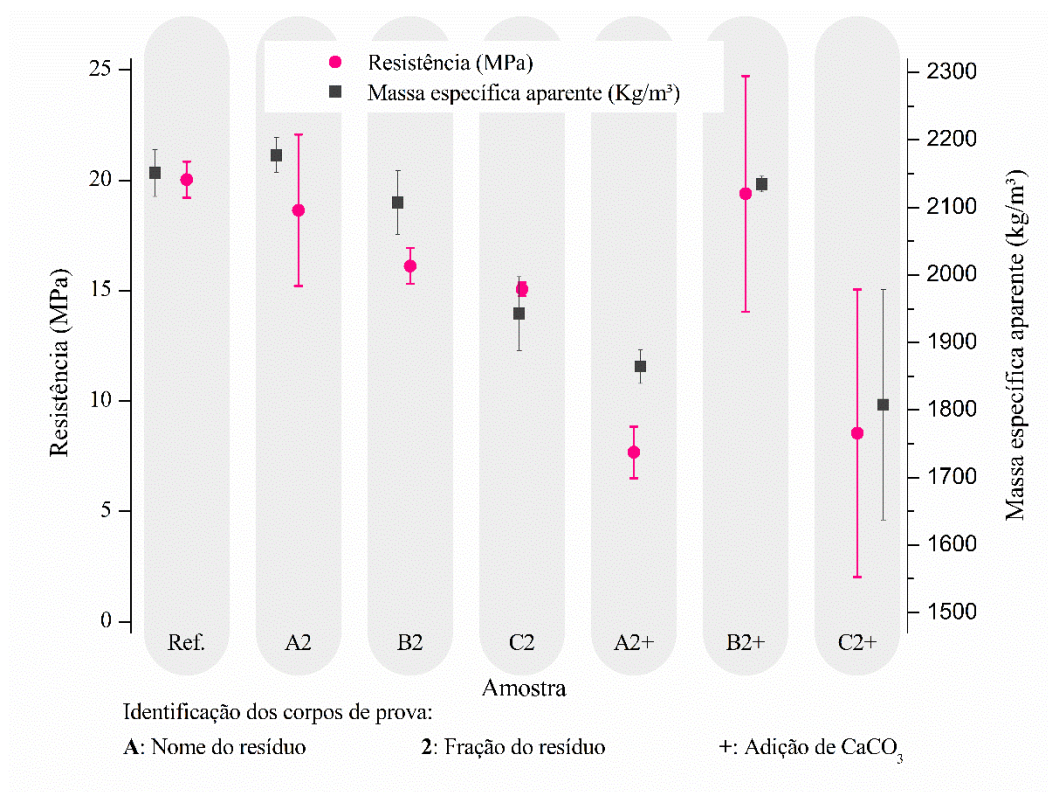
Fonte: Autor (2020).

Além da interferência na resistência mecânica à compressão, o carbonato de bário demonstrou ter alguma influência (não medida) na propriedade de massa específica aparente dos materiais cimentícios preparados.

Após o pré-teste com carbonato de bário, as composições apresentadas na Tabela 4-3 foram misturadas, moldados os corpos de prova e os resultados obtidos.

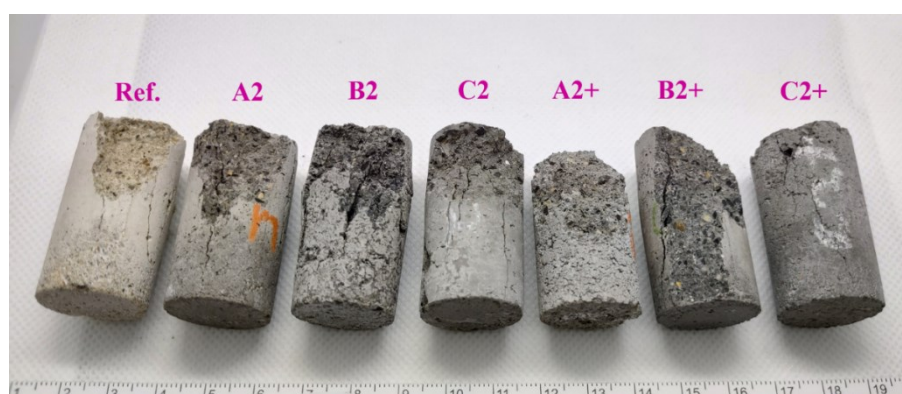
O resultado do ensaio de consistência ou slump teste, das 9 (nove) composições de argamassa, acrescido da argamassa de referência (Ref.) são mostrados na Figura 4-31. As argamassas com frações residuais finas apresentaram a mesma tendência: um aumento da consistência com um aumento do conteúdo de fração residual.

Figura 4-29 – Resistência mecânica à compressão e massa específica aparente de corpos de prova de argamassa produzidas com a adição de carbonato de bário na idade de cura de 14 dias.



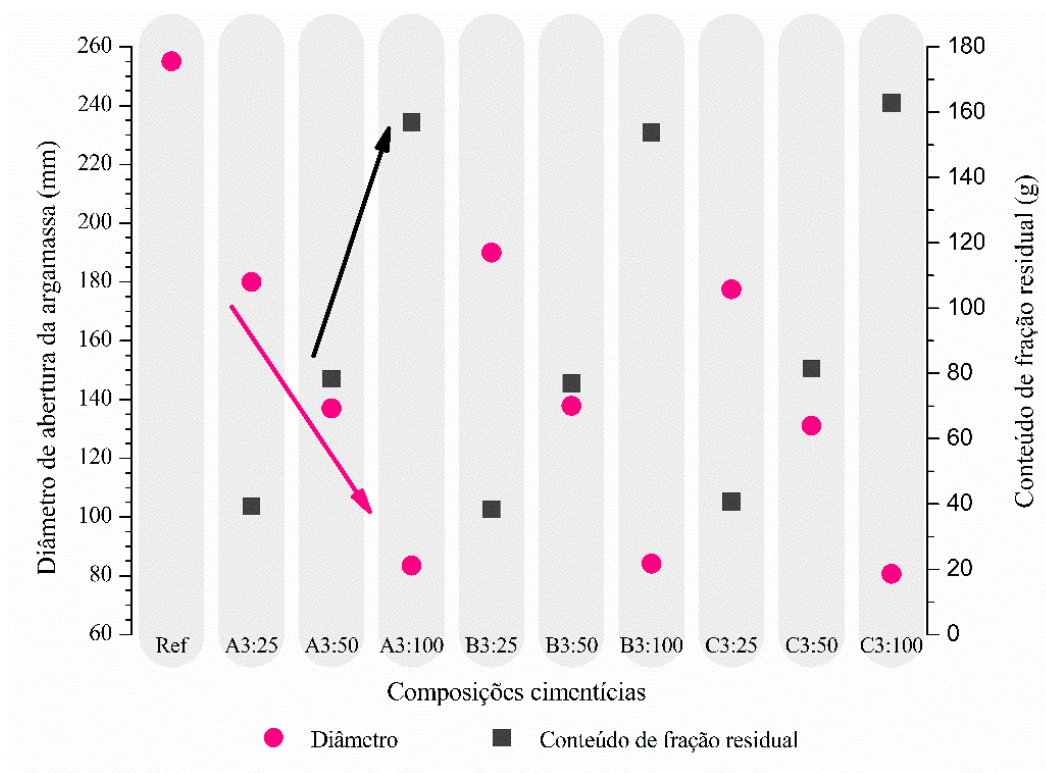
Fonte: Autor (2021).

Figura 4-30 – Corpos de prova moldados e avaliados quanto à resistência à compressão na forma de pré-teste para análise da propriedade mecânica.



Fonte: Autor (2021).

Figura 4-31 – Consistência versus conteúdo de fração residual para as 9 (nove) composições de argamassa e argamassa de referência.



Fonte: Autor (2022).

As misturas A3:100, B3:100 e C3:100, preparadas com 100% de frações residuais finas, apresentaram plasticidades significativamente maiores quando comparadas com as outras misturas, característica que dificultou a moldagem dos corpos de prova. A plasticidade atribuída às misturas pode ser relacionada com a presença de minerais argilosos em sua composição (REZANIA; BAGHERI; NEZHAD, 2020).

As frações residuais finas (A3, B3 e C3) apresentaram características comuns aos pós finos quando adicionados a líquidos: as partículas se aglomeram e permanecem unidas, pois uma elevada área superficial de partículas finas acentua a atuação das forças de superfície e afeta a dispersão do sistema. Como consequência, o comportamento reológico do sistema estabelecido é alterado com o aumento da viscosidade (PANDOLFELLI *et al.*, 2000) e diminuição da mobilidade das partículas (PILEGGI, 2001). No caso das partículas argilosas, a introdução de adjuvantes de trabalhabilidade diminui as interações de atração entre as partículas.

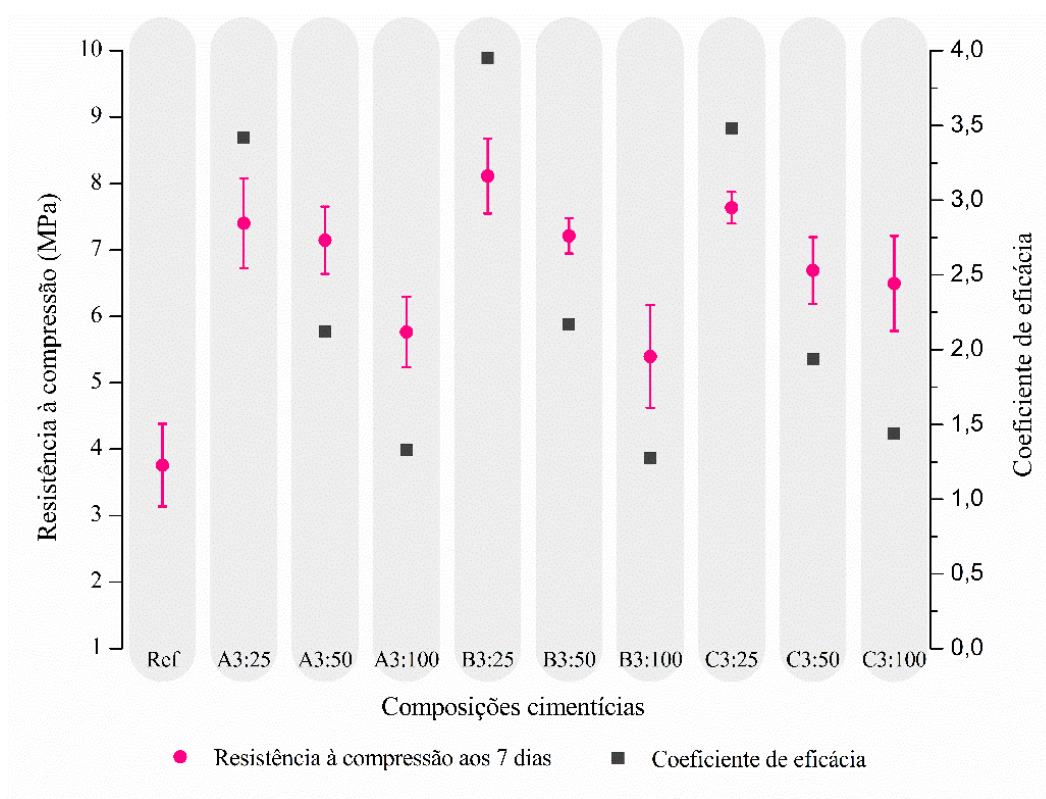
Conforme Delavi (2011), a viscosidade de suspensões com argilas depende da área de superfície específica, sendo esta maior quanto maior for o seu valor. No caso das frações A3, B3 e C3, os valores de BET encontrados foram 6,78 m²/g, 7,58 m²/g e 9,20 m²/g, respectivamente. A maior área de superfície específica de C3 contribuiu para a maior viscosidade entre as 3 amostras representado pelo menor diâmetro de abertura da argamassa (ver Figura 4-31).

As Figuras 4-32 e 4-33 mostram os resultados dos ensaios de resistência mecânica aos 7 e 21 dias após a moldagem. A idade do ensaio de 21 dias já foi explicada na metodologia (ver p. 77). Na análise do coeficiente de eficácia, mostrado nas figuras abaixo, vemos que as misturas A3:25, B3:25 e C3:25 apresentaram os melhores desempenhos. O coeficiente de eficácia (Equação 2) leva em conta a quantidade de fração residual incorporada e a resistência mecânica obtida comparada com o material de referência.

$$\frac{(\text{Resistência obtida}) - (1 - (\text{Quant. resíduo}/100)) \times (\text{Resistência referência})}{(\text{Resistência referência}) \times (\text{Quant. resíduo}/100)}$$

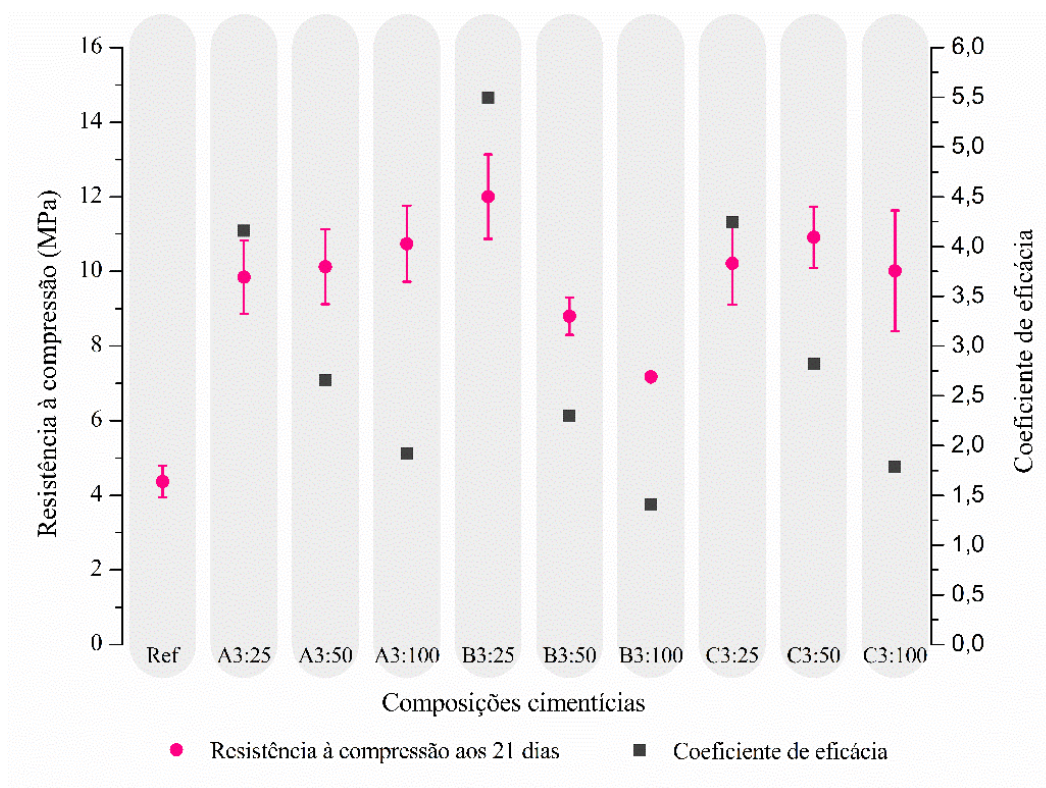
Equação 2

Figura 4-32 – Resistência à compressão das argamassas com idade de cura de 7 dias.



Fonte: Autor (2022).

Figura 4-33 – Resistência à compressão das argamassas com idade de cura de 21 dias.



Fonte: Autor (2022).

A análise dos resultados de resistência mecânica acaba por validar todas as misturas desenvolvidas. No entanto, pode-se considerar o valor de resistência obtido como sendo apenas um indicador para o aperfeiçoamento dos traços, teor das frações residuais e a função de cada componente nas argamassas produzidas.

Para a mistura de referência (Ref.), a quantidade de água arbitrada como padrão mostrou-se excessiva, conforme pode ser confirmado pela baixa viscosidade obtida no ensaio de slump teste, com abertura de grande diâmetro de argamassa após a retirada do molde (ver Figura 4-31). A baixa resistência mecânica apresentada, comparativamente com as outras misturas, se assemelha com a descrição de Pileggi (2001) quanto ao teor de água crítico quando ultrapassado. Na Tabela 4-5, observa-se ainda que a argamassa referência apresenta absorção e índice de vazios ligeiramente maior do que as argamassas com 25% de fração residual, quando o inverso era esperado.

Tabela 4-5 – Resultados do ensaio de absorção realizado para todas as misturas da pesquisa.

Mistura	Absorção	Índice de vazios	Massa específica aparente da amostra seca (ρ_s) (g/cm ³)	Massa específica aparente da amostra saturada (ρ_{sat}) (g/cm ³)
Ref.	13,16	25,19	1,91	2,17
A3:	25	11,15	22,02	1,98
	50	14,80	27,26	1,84
	100	31,15	44,14	1,42
	25	12,00	23,49	1,96
B3:	50	15,65	28,43	1,82
	100	33,17	45,21	1,36
	25	12,06	23,63	1,96
C3:	50	15,61	28,53	1,83
	100	31,94	43,03	1,41

Fonte: Autor (2022).

Para as misturas/argamassas com 25% de substituição de areia por fração residual (A3:25, B3:25 e C3:25), a trabalhabilidade mostrou-se adequada. Além disso, essas misturas apresentaram os menores índices de absorção e de vazios, bem como maior resistência mecânica à compressão.

Cabe refletir que a sequência de preparação pode ter influenciado no desempenho das misturas. A água de amassamento com BaCO₃ foi adicionada no misturador e em seguida adicionou-se a fração residual até atingir a homogeneização da massa. Após essa mistura inicial adicionou-se o cimento e só então adicionou-se a areia. Acredita-se que, funcionalmente, quanto o cimento foi adicionado à argamassa, a fração residual já tinha absorvido boa parte da água de mistura, deixando apenas o suficiente para promover o molhamento necessário dos sólidos para a hidratação do cimento Portland. Outra possibilidade é estabelecida pela transferência gradual da água de preparo absorvida pela fração argilosa residual para o sistema, corroborando com uma lenta hidratação interna do cimento. Neste caso, a fração argilosa funciona como um reservatório de água no sistema.

As misturas com 50% de fração residual, apresentaram moderada trabalhabilidade e boa resistência mecânica. Esta observação, revela a possibilidade de otimização de percentuais de aplicação, a partir de testes entre o intervalo de 25 a 50% de substituição.

Em muitos casos, a trabalhabilidade das misturas cimentícias é conseguida com o controle da adição de água ou aditivos à mistura. Como regra geral, tem-se que: quanto maior a relação água/materiais cimentícios, maior será a trabalhabilidade, menor será a resistência e maior será a permeabilidade. A permeabilidade em uma argamassa fornece o caminho de acesso de íons cloreto e sulfatos, que são danosos às estruturas de concreto e diminuem a vida útil dos materiais.

As misturas com 100% de fração residual obtidas ficaram extremamente plásticas e de difícil moldagem, dificultando seu emprego. Essa característica pode ser confirmada pelo elevado índice de vazios e absorção apresentados por essas amostras.

Em tese, o ensaio de absorção não mostrou nenhuma novidade em relação ao material cimentício formulado, mesmo assim observaram-se tendências conforme já comentado.

Observou-se que ao inserir frações residuais com menor massa específica aparente (ver Tabela 4-4) nas composições das argamassas, obtivemos menor massa específica aparente dos corpos moldados. No entanto, para as argamassas produzidas, a absorção aumentou em aproximadamente 1,35 vezes, enquanto que a massa específica aparente dos corpos moldados secos diminuiu em 25%.

Do ponto de vista de substituição dos agregados para as argamassas cimentícias, considerando as frações residuais um “microagregado”, estes materiais podem ser um candidato à matéria-prima, ainda que o traço da mistura precise ser desenhado para receber o novo componente, devido às específicas propriedades físicas e químicas das frações residuais argilosas. Ressalta-se que estas características específicas da fração residual devem ser utilizadas para o desenvolvimento de um material cimentício adequado.

A Tabela 4-6 mostra os resultados de um ensaio conduzido de forma complementar, buscando correlacionar possíveis desvios entre a resistência à compressão dos corpos de prova pequenos usados nesta pesquisa com corpos de prova normatizados pela NBR 7215 (2019).

De acordo com os resultados da tabela acima, o corpo de prova de tamanho reduzido, usado neste trabalho, pode representar em média, 61% da resistência a compressão do corpo de prova normatizado. Sendo assim, os resultados obtidos na etapa 3 poderiam ser correlacionados com aqueles de outros trabalhos, multiplicando-se pelo fator de 1,6. Esta correlação no valor da resistência não concorda com o trabalho de Bernardes et al. (2017), que encontrou resistências semelhantes entre corpos de prova de tamanhos diferentes. O processo de moldagem utilizado para o corpo de prova pequeno pode ter influenciado no resultado obtido,

visto que a resistência mecânica de um compósito cimentício é afetada pela porosidade de sua estrutura interna.

Tabela 4-6 – Resultados complementares de resistência à compressão para corpos de prova normatizados e com tamanho reduzido, aos 7 e 28 dias de cura.

Corpos de prova 50x100 mm				Corpos de prova 20x40 mm					
Resist. compressão 7 dias (MPa)				Resist. compressão 7 dias (MPa)					
CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	cp 01	cp 02	cp 03			
39,83	33,36	37,43	34,56	19,42	23,50	23,71			
Média		36,30		22,21					
Desvio Pad.		2,91		2,42					
Resist. compressão 28 dias (MPa)				Resist. compressão 28 dias (MPa)					
CP 05	CP 06	CP 07	CP 08	cp 04	cp 05	cp 06	cp 07	cp 08	cp 09
40,89	46,46	45,65	44,72	24,31	26,7	29,53	29,68	27,3	24,05
Média		44,43		26,93					
Desvio Pad.		2,46		2,44					

Fonte: Autor (2021).

A Figura 4-34 mostra o fluxograma final dos resultados. Ao final do trabalho, foi produzido um elemento decorativo tipo cobogó nomeado de *@coal*, produzido com microagregado residual da camada de carvão Bonito, mistura B3:25. A resistência à compressão de B3:25 foi de 12 MPa, sendo que, se admitirmos o coeficiente de 1,6, temos um material com resistência à compressão de 19,20 MPa.

O desempenho das misturas tem relação direta com os minerais contidos nos resíduos candidatos e sua forma de aplicação ou processamento. Desta forma, foi possível observar que com relação ao acabamento superficial, mesmo usando apenas 25% de microagregado de fração residual, ocorre melhora significativa na propriedade estética em relação à rugosidade superficial. Percebeu-se que a superfície do elemento moldado ficou lisa e agradável ao toque.

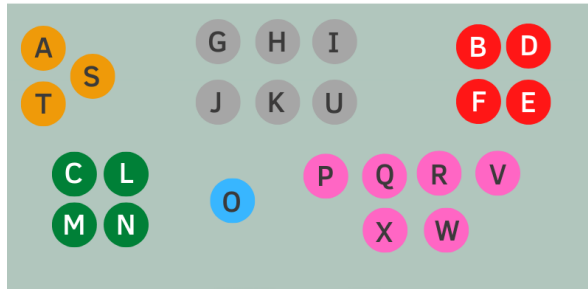
Figura 4-34 – Fluxograma final do trabalho para as etapas adotadas nesta pesquisa.

CONTINUA...

METODOLOGIA

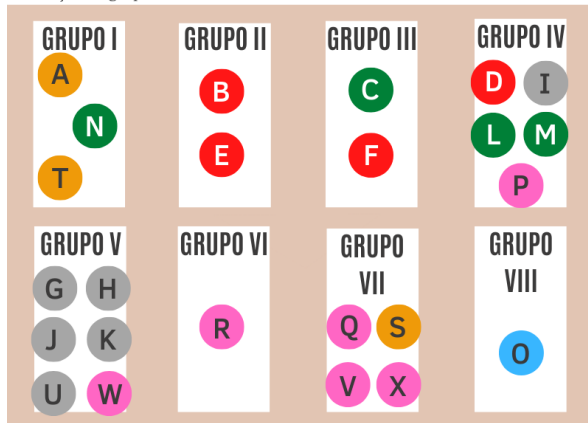
ETAPA 01

Amostras



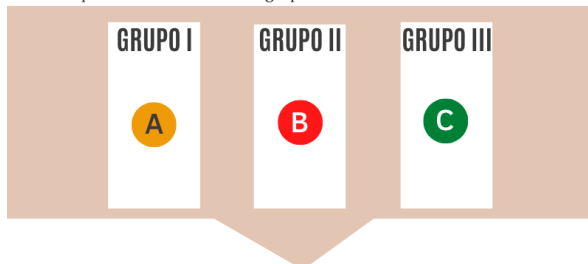
ETAPA 02 (parte 01)

Formação de grupos



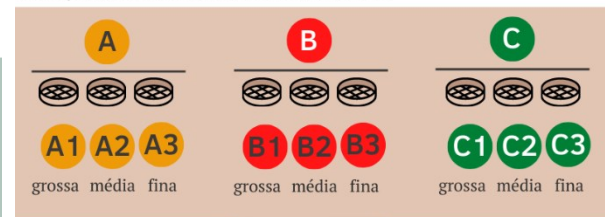
ETAPA 02 (parte 02)

Amostras potenciais dentro de um grupo



ETAPA 02 (parte 03)

Separação granulométrica das amostras potenciais



ETAPA 03

Misturas cimentícias com as frações granulométricas potenciais



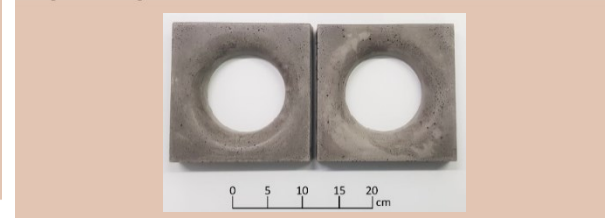
ETAPA 03

Resultados



ETAPA 03

Complementar: produto



CONTINUA NA PARTE SUPERIOR DO LADO DIREITO...

Importa destacar que, por conta de algumas restrições já discutidas com relação ao uso das frações residuais de carvão, optou-se pela confecção de uma argamassa sem armadura, ou seja, evitando-se a oxidação do aço pela interação com o oxigênio e possíveis constituintes destes materiais, que podem acessar à peça devido à porosidade.

A cor da argamassa é alterada com o microagregado, ficando um tom em cinza escuro com algum brilho. Pode-se tirar proveito dessa propriedade em relação à tonalidade do material.

A resposta com relação ao uso adequado do BaCO_3 ainda precisa ser avaliada, pois atualmente o custo médio desse aditivo é de R\$ 140,00/kg. Ensaios de durabilidade no longo prazo com argamassas com e sem esse aditivo poderiam ajudar a validar seu uso.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

A coleta seletiva ou coleta por descarte do processo nas empresas mineradoras mostrou-se uma forma eficaz para caracterizar e diferenciar o “rejeito de carvão” gerado na região sul catarinense. A abordagem experimental inovadora de amostragem adotada por este trabalho, tornou possível identificar diferenças no material descartado e avaliar as suas potencialidades e fraquezas.

A coleta das amostras separadamente dos 6 diferentes rejeitos (empresas), permitiu revelar as características composicionais específicas relacionadas às fontes geológicas de carvão com as diferentes tecnologias de processamento utilizadas pelas empresas. Destaca-se que a localização das jazidas deve ser fortemente considerada na avaliação da valorização destes materiais na obtenção de matérias-primas com real potencial de aplicação. Neste contexto, o uso em concretos asfálticos betuminosos e em tecnosolos também parecem ser promissores.

A camada de carvão Barro Branco apresenta tendência a ter argilas cauliníticas e a camada de carvão Bonito em ter argilas ilíticas. Ambas as camadas descartam o mineral pirita juntamente com as argilas. O atual destino do material descartado com potencial para geração da DAM são os aterros controlados ou a realização de backfill.

O processo de beneficiamento usado neste trabalho foi eficaz para diminuir a presença de pirita em frações argilosas dos rejeitos de carvão e fundamental para a valorização dessa matéria-prima em argamassa. E apesar dos resultados positivos obtidos com a adição de BaCO_3 para eliminação dos sulfatos solúveis presentes após o processo de beneficiamento, o uso deste adjuvante requer testes adicionais.

Argamassas cimentícias devem tirar proveito das qualidades das frações residuais argilosas inseridas como material componente. No entanto, devido à provável presença de pirita residual nos rejeitos de carvão, o potencial uso da argamassa cimentícia deve evitar estruturas de aço, privilegiando àquelas aplicações de argamassa como foram apresentadas neste trabalho.

Testes de durabilidade devem ser feitos para ampliar as avaliações do uso de frações residuais de carvão em argamassas de cimento Portland, visto que neste trabalho a principal abordagem investigativa deu-se sobre como estas frações podem ser aproveitadas da forma como são geradas/descartadas. Desta maneira, o design (no sentido de

planejamento/concepção) de uma futura pesquisa assenta-se sobre o desempenho e a função composicional de frações residuais como material de construção.

Tendo em vista a disponibilidade e o preço dos atuais agregados para construção civil, associado às políticas adotadas na remediação dos danos ambientais causados pelos depósitos de rejeitos de carvão, em especial no sul catarinense, frações residuais do rejeito de carvão pode não ser atualmente atrativo nem viável. No entanto, pode vir a ser numa perspectiva futura, ainda que apresente dificuldades no uso devido a variabilidade do rejeito nos depósitos com o passar do tempo.

A conclusão final deste trabalho é a importância que deve ser dada a separação dos rejeitos descartados. A segregação na fonte geradora (empresa) com aterros distintos para cada rejeito característico, pode proporcionar a diminuição dos danos ambientais causados pelos depósitos de rejeitos, além de potencializar a valorização e uso de frações residuais. Consequentemente, teremos melhores perspectivas de aplicação e talvez uma fonte de matéria-prima sendo extraída dos rejeitos de carvão.

REFERÊNCIAS

- ACORDI, J.; LUZA, A.; FABRIS, D. C. N.; RAUPP-PEREIRA, F.; DE NONI, A.; MONTEDO, O. R. K. New waste-based supplementary cementitious materials: mortars and concrete formulations. **Construction and Building Materials**, v. 240, p. 12, 2020.
- ADDOU, R.; HANNAWI, K.; AGBODJAN, W. P.; ZENASNI, M. Characterization of Moroccan Coal Waste (Jerada Mine): Impact on Physical Properties of Mortars Made of Coal Waste. **Journal of materials and environmental sciences**, v. 8, n. 10, p. 3473–3482, 2017.
- AGUIAR, L. A. de; ARAUJO, G. H. de S.; ALMEIDA, J. R.; SOARES, P. S. M.; POSSA, M. V. Análise e avaliação de risco ambiental como instrumentos de gestão em instalações de mineração. *In: Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 300.
- ALBUQUERQUE, A. S. Agregados. *In: BAUER, L. A. F. Materiais de construção*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. p. 488.
- ALEKSEENKO, V. A.; BECH, J.; ALEKSEENKO, A. V.; SHVYDKAYA, N. V.; ROCA, N. Environmental impact of disposal of coal mining wastes on soils and plants in Rostov Oblast, Russia. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, n. July 2016, p. 261–270, 2018.
- ALMEIDA, B. G. de; DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; BRAIDA, J. A.; VIANA, J. H. M.; REICHERT, J. M. M.; OLIVEIRA, L. B.; CEDDIA, M. B.; WADT, P. S.; FERNANDES, R. B. A.; PASSOS, R. R.; DECHEN, S. C. F.; KLEIN, V. A.; TEIXEIRA, W. G. **Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil**. [s.l: s.n.].
- AMARAL, J. R. do. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7348: Standard test methods for loss on ignition (LOI) of solid combustion residues**. Filadélfia. 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150: Standard specification for Portland cement**. Filadélfia. 2021.
- ANEEL, A. nacional de energia elétrica (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília. 2008.
- ANGIOLETTO, E.; CARVALHO, E. F. U. de; BIAZINI F., F. L.; LAJE F., F. A.; RIELLA, H. G.; SANTOS, I.; DEPINTOR, J. C.; BOSCOV, M. E. G.; MENASCE, S. **Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração**. Criciúma: Editora da UNESC, 2016. 247 p.
- ANTUNES, R. P. N. **Influência da reologia e da energia de impacto na resistência de revestimento de argamassa**. 2005. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ARCE, C.; GARZÓN, E.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Phyllite clays as raw materials replacing

cement in mortars: Properties of new impermeabilizing mortars. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 348–358, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502: Rochas e solos**. Rio de Janeiro. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NM 30: Agregado miúdo: Determinação da absorção de água** Rio de Janeiro. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NM 248: Agregados: Determinação da composição granulométrica** Rio de Janeiro. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro. 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Requisitos**. Rio de Janeiro. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211: Agregados para concreto: Especificação**. Rio de Janeiro. 2009a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro. 2009b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9781: Peças de concreto para pavimentação: Especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653: Materiais pozolânicos: Requisitos**. Rio de Janeiro. 2015a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738: Concreto: Procedimento pra moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro. 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697: Cimento Portland: Requisitos**. Rio de Janeiro. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro. 2019.

BAÍA, L. L. M.; SABBATINI, F. H. **Projeto e execução de revestimento de argamassa**. São Paulo: O nome da Rosa, 2000.

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

BECKER, E.; JIUSTI, J.; MINATTO, F. D.; DELAVI, D. G. G.; MONTEDO, O. R. K.; DE NONI, A. Use of mechanically-activated kaolin to replace ball clay in engobe for a ceramic tile. **Ceramica**, v. 63, n. 367, p. 295–302, 2017.

BELSIE, L. **How coal mine waste could help build your next phone**. Disponível em: <<https://www.csmonitor.com/Business/2020/0221/How-coal-mine-waste-could-help-build-your-next-phone>>. Acesso em: 6 jul. 2020.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *In*: **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 1–18.

BERNARDES, E. E.; MAGALHÃES, A. G. DE; VASCONCELOS, W. L.; CARRASCO, E. V. M.; NUNES, E. H. M.; LIMA, L. B. DE. Characterization of test specimens produced in reduced size for X-ray microtomography (μ -CT) tests. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 10, n. 5, p. 1025–1041, set. 2017.

BIAN, Z.; DONG, J.; LEI, S.; LENG, H.; MU, S.; WANG, H. The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland. **Environmental Geology**, v. 58, n. 3, p. 625–634, 2009.

BÖKE, H.; AKKURT, S.; IPEKOĞLU, B.; UĞURLU, E. Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1115–1122, 2006.

BOLTSHAUSER, J. **História da arquitetura**. Belo Horizonte: Escola de Arquitetura da U.M.G, 1963. 249 p.

BONDAR, D.; NANUKUTTAN, S.; PROVIS, J. L.; SOUTSOS, M. Efficient mix design of alkali activated slag concretes based on packing fraction of ingredients and paste thickness. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 438–449, 2019.

BRANCO, P. de M. **Minerais argilosos**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Minerais-Argilosos-1255.html>>. Acesso em: 24 mar. 2020.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos**. Brasília. 2010.

BRASIL. **Projeto Lei nº 1.496, de 20 de setembro de 2019**. Brasília. 2019.

BRASIL. **Lei nº 14.299, de 5 de janeiro de 2022. Institui o programa de transição energética justa (TEJ)**. Brasília. 2022.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy 2017**. Disponível em:

<<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>> <<http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statisti>>. Acesso em: 20 jan. 2018.

CAGLIAR, J.; LOPES, R. da C.; LAVINA, E. L. C.; PAIM, P. S. G. Ambientes deposicionais associados às principais jazidas de carvão do Brasil. *In*: ADE, M. V. B.; ARAUJO, C. V.; RODRIGUES, C. F. A. **Carvões Gonduânicos no Brasil**. 1. ed. Rio de Janeiro: Departamento de Estatigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Fernando Pessoa, 2019. p. 1–22.

CAMPOS, A. R. de; LUZ, A. B. da; CARVALHO, E. A. de. Separação em meio denso. *In*: LUZ, A. B. DA. **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 867.

CANOVA, J. A.; BERGAMASCO, R.; NETO, D. A. A utilização de resíduos de pneus inservíveis em argamassa de revestimento. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, p. 141–149, 2007.

CARASEK, H. Argamassas. *In*: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. p. 893–941.

CARDOSO, F. A. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. 2009. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2009.

CETEM, C. de T. M. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense**. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/pdf/conceitual_volume_i.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2018.

CGEE, C. de gestão e estudos estratégicos. **Roadmap tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional: 2012 a 2035**. [s.l.: s.n.].

CHAVES, A. P. Os problemas do carvão em geral e do carvão brasileiro em particular. *In*: SOARES., P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 300.

CHINCHÓN, J. S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 6, p. 1264–1272, 1995.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 381–413.

CLEARY, J.; DELATTE, N. Implementation of Internal Curing in Transportation Concrete. **Journal of the Transportation Research Board**, n. 2070, p. 1–7, 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

CORMONTAINGE, L. de. **Architecture militaire**. Haia: Jean Neaulme et Adrien Moetjens,

1741.

COUTINHO, A. de S. **Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos**. 1. ed. Lisboa: LNEC, [s.d.]172 p.

CPRM, C. de P. de R. M. **Pesquisa de carvão no Brasil**. Rio de Janeiro. Ministério de Minas e Energia, 1972.

CUTRUNEO, C. M. N. L.; OLIVEIRA, M. L. S.; WARD, C. R.; HOWER, J. C.; DE BRUM, I. A. S.; SAMPAIO, C. H.; KAUTZMANN, R. M.; TAFFAREL, S. R.; TEIXEIRA, E. C.; SILVA, L. F. O. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: demonstration of electron beam applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 130, p. 33–52, 2014.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 261–309.

DAMINELI, B. L.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Lower binder intensity eco-efficient concretes. *In*: PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S.; LABRINCHA, J.; JOHN, V. M. **Eco-efficient concrete**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 595.

DARMANE, Y.; ALAOUI, A.; KITANE, S.; BENNAJAH, M.; DARAMY, A.; CHERKAOUI, M. Recycling the slagheap of an old coal mine (Morocco). **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 125–128, 2009.

DE ALMEIDA AZZI, A.; OSACKÝ, M.; UHLÍK, P.; ČAPLOVIČOVÁ, M.; ZANARDO, A.; MADEJOVÁ, J. Characterization of clays from the Corumbataí formation used as raw material for ceramic industry in the Santa Gertrudes district, São Paulo, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 232–242, 2016.

DE BRITO, J.; PEREIRA, A. S.; CORREIA, J. R. Mechanical behaviour of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 429–433, 2005.

DE LA VILLA, R. V.; GARCÍA, R.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; FRÍAS, M. Effects of calcination temperature and the addition of ZnO on coal waste activation: A mineralogical and morphological evolution. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 1–9, 2017.

DE OLIVEIRA, V. M.; DE SOUZA, F.; DA CRUZ, R. T.; PY, L. G.; KIRCHHEIM, A. P.; BRAGANÇA, S. R. Valorization of non-beneficiated clays as supplementary cementitious materials in the production of cement-based mortar. **Journal of Building Engineering**, v. 42, 2021.

DEJAEGHERE, I.; SONEBI, M.; DE SCHUTTER, G. Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 73–85, 2019.

DEL RÍO MERINO, M.; SANTA CRUZ ASTORQUI, J.; VILLORIA SÁEZ, P.; SANTOS JIMÉNEZ, R.; GONZÁLEZ CORTINA, M. Eco plaster mortars with addition of waste for high

hardness coatings. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 649–656, 2018.

DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. 2011. (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DMITRIENKO, M. A.; STRIZHAK, P. A. Environmentally and economically efficient utilization of coal processing waste. **Science of the Total Environment**, v. 598, p. 21–27, 2017.

EARLE, S. Weathering, soil, and clay minerals. *In*: **Environmental Geology**. [s.l.] Pressbooks, 2021.

EIA. **How much coal is left**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/energyexplained/coal/how-much-coal-is-left.php>>. Acesso em: 30 maio. 2022.

EUROPEAN STANDARD. **EN 1744-1: Tests for chemical properties of aggregates - Part 1: Chemical analysis**. 2009.

EUROPEAN STANDARD. **EN 197-1: Cement composition, specifications and conformity criteria for common cements**. 2011.

EUROPEAN STANDARD. **EN 459-1: Building lime - Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria**. 2015.

F.S. ORTEGA, V.C. PANDOLFELLI, J.A. RODRIGUES, D. P. F. de S. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, p. 10, 1997.

FANIJO, E. O.; KOLAWOLE, J. T.; ALMAKRAB, A. Alkali-silica reaction (ASR) in concrete structures: mechanisms, effects and evaluation test methods adopted in the United States. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, 2021.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil**. Brasília. 2002.

FERNANDES, W. E. H.; SILVA, M. A. P. da. Dosagem experimental de concreto para peças de pavimentação por meio da curva de Fuller. *In*: SIMPAC, 1., 2017, Viçosa. [...]. Viçosa: 2017. v. 7, p. 1–6.

FHWA, F. H. A. R. and T. **User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction FHWA-RD-97-148**. Washington. 2016.

FIORITO, A. J. S. I. **Manual de argamassas e revestimentos: estudos e procedimentos de execução**. 2. ed. São Paulo: Pini, 2009.

FOMINA, O. A.; YU. STOLBOUSHKIN, A. Development of a Novel Mold Design for Manufacturing of Hollow Ceramic Products from Coal Wastes. **Materials Today: Proceedings**, v. 11, p. 348–353, 2019.

GARCÍA, R.; VIGIL, R.; VILLA, D.; FRÍAS, M.; RODRIGUEZ, O.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Mineralogical study of calcined coal waste in a pozzolan/Ca (OH)₂ system.

Applied Clay Science, v. 108, p. 45–54, 2015.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.

GÖTHE, C. A. V. Diagnóstico ambiental da região carbonífera Catarinense. (Departamento de Geociências) In: Encontro Nac. Est. Meio Ambiente, 1989, Florianópolis. [...]. Florianópolis: UFSC, 1989. p. 62–103.

GUERRA-SOMMER, M.; SCHMIDT, I. D.; KLEPZIG, M. C. Paleoflora dos carvões brasileiras. In: ADE, M. V. B.; ARAUJO, C. V.; RODRIGUES, C. F. A. **Carvões Gonduânicos no Brasil**. Rio de Janeiro: Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Fernando Pessoa, 2019. p. 174.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal - fundamentos e aplicações na engenharia civil**. 1. ed. São Paulo: PINI, 1997. 285 p.

GÜLER, Ç.; BALCI, E. Effect of some salts on the viscosity of slip casting. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 213, p. 213–218, 1998.

HABERT, G.; CHOUPAY, N.; ESCADEILLAS, G.; GUILLAUME, D.; MONTEL, J. M. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 322–330, 2009.

HAIBIN, L.; ZHENLING, L. Recycling utilization patterns of coal mining waste in China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1331–1340, 2010.

HANAI, J. B. de. Comportamento resistente, ductilidade e confinamento. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ensino, pesquisas e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 165–200.

HEIDRICH, C.; FEUERBORN, H.-J.; WEIR, A. Coal combustion products: a global perspective. In: World of coal ash (WOCA) conference, 2013, Lexington. [...]. Lexington: 2013. p. 17.

HU, S.; YANG, H.; LIU, S.; CHEN, D.; DOLLIMORE, D. Kinetic analysis of the hydration of $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ and the effect of adding NaNO_3 . **Thermochimica Acta**, v. 246, n. 1, p. 129–140, 1994.

ILLER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: Willey & Sons Ed., 1979.

INAP, I. N. for A. P. **The Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)**. Disponível em: <http://www.gardguide.com/index.php?title=Main_Page>.

JABŁOŃSKA, B.; KITYK, A. V.; BUSCH, M.; HUBER, P. The structural and surface properties of natural and modified coal gangue. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 80–90, 2017.

JACKSON, R. B.; LE QUÉRÉ, C.; ANDREW, R. M.; CANADELL, J. G.; PETERS, G. P.; ROY, J.; WU, L. Warning signs for stabilizing global CO₂ emissions. **Environmental**

Research Letters, v. 12, n. 11, 2017.

JINDAL, B. B. Investigations on the properties of geopolymers mortar and concrete with mineral admixtures: A review. **Construction and Building Materials**, v. 227, 2019.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. da. Cinzas e aglomerantes alternativos. *In*: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. **Tecnologias e materiais alternativos de construção**. Campinas: Editora da Unicamp, 2003. p. 145–190.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3–4, p. 213–236, 2010.

KARIMAEI, M.; DABBAGHI, F.; SADEGHI-NIK, A.; DEHESTANI, M. Mechanical performance of green concrete produced with untreated coal waste aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 233, 2020.

KELHAM, S. The effect of cement composition and fineness on expansion associated with delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 3, p. 171–179, 1996.

KINUTHIA, J.; SNELSON, D.; GAILIUS, A. Sustainable medium-strength concrete (CS-concrete) from colliery spoil in South Wales UK. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 15, n. 2, p. 149–157, 2009.

KOPEZINSKI, I. **Mineração x meio ambiente: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores**. Porto Alegre: UFRGS, 2000. 103 p.

KORBAN, Z. Industrial wastes management in coal mine X: selected problems. **Mining Science**, v. 7, p. 109–119, 2012.

LEAL, M. M. R. **Desenvolvimento de argamassas de revestimento com comportamento térmico melhorado**. 2012. Instituto Politécnico de Setúbal, Portugal, 2012.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, n. 3–4, p. 269–281, 2009.

LI, J.; WANG, J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 239, 2019.

LI, N.; HAN, B. Chinese research into utilisation of coal waste in ceramics, refractories and cements. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, p. 64–68, 2006.

LI, Y.; LIU, S.; GUAN, X. Multitechnique investigation of concrete with coal gangue. **Construction and Building Materials**, v. 301, 2021.

LINS, F. A. F. Concentração Gravítica. *In*: LUZ, A. B. DA. **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 867.

LIU, Y.; GUO, D.; DONG, L.; XU, Y.; LIU, J. Pollution Status and Environmental Sound Management (ESM) Trends on Typical General Industrial Solid Waste. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 615–620, 2016.

LURA, P.; BENTZ, D. P.; LANGE, D. A.; KOVLER, K.; BENTUR, A.; VAN BREUGEL, K. Measurement of water transport from saturated pumice aggregates to hardening cement paste. **Materials and Structures**, v. 39, n. 9, p. 861–868, 2006.

LURA, P.; JENSEN, O. M.; VAN BREUGEL, K. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 2, p. 223–232, 2003.

MACHADO, L. A. **Controle da geração da drenagem ácida da mineração de carvão pelo método de aditivos alcalinos com escória de aciaria elétrica**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MAGALHÃES, A.; VEIGA, R. Caracterización física y mecánica de los morteros antiguos. Aplicación a la evaluación del estado de conservación. **Materiales de Construcción**, v. 59, n. 295, p. 61–77, 2009.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Abingdon: Gordon and Breach Publishers, 1996. 191 p.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P.; AGIOUTANTIS, Z.; LIONAKIS, E.; STAVROULAKI, M.; PERDIKATIS, V. Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, n. 1, p. 33–41, 2013.

MATIAS, G.; FARIA, P.; TORRES, I. Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 125–136, 2014.

MEDEIROS DE MORAIS, D.; SPOSTO, R. M. Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 5, 2006.

MEHTA, P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 3, n. 1, p. 1–6, 1973.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MEIRE, J. M. L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações** 2001. Disponível em: <http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2022.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físico-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163–169, 2009.

MENG, X.; JIANG, X.; LI, Z.; WANG, J.; COOPER, K. M.; XIE, Z. Responses of macroinvertebrates and local environment to short-term commercial sand dredging practices in

a flood-plain lake. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 1350–1359, 2018.

MILTIZAREK, G. Usos industriais do carvão mineral brasileiro. *In*: ADE, M. V. B.; ARAUJO, C. V.; RODRIGUES, C. F. A. **Carvões gonduânicos no Brasil**. Rio de Janeiro: Departamento de Estatigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Fernando Pessoa, 2019. p. 137–156.

MINALLIANCE. **100 Innovations in the mining industry**. Disponível em: <http://www.oma.on.ca/en/ontariomining/resources/Minalliance_100_innovations_en.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2018.

MME, M. de minas e energia (Brasil). **Plano nacional de mineração 2030 (PNM - 2030)**. [s.l.: s.n.].

MODARRES, A.; RAHMANZADEH, M. Application of coal waste powder as filler in hot mix asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 476–483, 2014.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 420, p. 135–140, 2004.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; ANAGNOSTOPOULOU, S. Composite materials in ancient structures. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 295–300, 2005.

MORSY, M.; ALSAYED, S.; AQEL, M. Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar Green Building Cladding/Plastering Materials View project Durability of FRP Composites View project. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 10, 2010.

MOURÃO, J. M. **Estudo prospectivo do setor metalúrgico: NT minério de ferro e pelotas, situação atual e tendências 2025**. Brasília: Centro de gestão e estudos estratégicos (CGEE), 2008. . Disponível em: <www.cgee.org.br>.

MUKHERJEE, S.; SRIVASTAVA, S. K. Minerals transformation in northeastern region coals of Índia on heat treatment. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1089–1096, 2006.

MÜLLAUER, W.; BEDDOE, R. E.; HEINZ, D. Sulfate attack expansion mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 208–215, 2013.

NAUMOV, A. A.; TRISHCHENKO, I. V.; GUROV, N. G. On the issue of improving quality and diversification of ceramic brick for operating factories of semi-dry pressing. **Building Materials**, v. 4, p. 17–19, 2014.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookmann, 2016. 888 p.

NIETO, F.; ABAD, I.; AZAÑÓN, J. M. Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3–4, p. 288–296, 2008.

NUNES, K. G. P.; MARCÍLIO, N. R. Determination of the kinetic parameters of oxy-fuel combustion of coal with a high ash content. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.

32, n. 1, p. 211–223, 1 jan. 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/bjce/a/8pR9yGvs8Httskj6wwtn4zz/?lang=en>>. Acesso em: 9 out. 2022.

ORLANDI FILHO, V.; KREBS, A. S. J.; GIFFONI, L. E. **Coluna White, Serra do Rio do Rastro, SCCPRM - Serviço geológico do Brasil**. Brasília: SIGEP, 2006. Disponível em: <www.sigep.cprm.gov.br/sitio024>. Acesso em: 21 jun. 2021.

PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000. 224 p.

PAPPU, A.; SAXENA, M.; ASOLEKAR, S. R. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials. **Building and Environment**, v. 42, n. 6, p. 2311–2320, 2007.

PASHKEVICH, M. A. Classification and Environmental Impact of Mine Dumps. *In*: BECH, J.; BINI, C.; PASHKEVICH, M. A. **Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils**. London: Academic Press, 2017. p. 1–32.

PAULON, V.; KIRCHHEIM, A. P. Nanoestrutura e microestrutura do concreto endurecido. *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 585–614.

PETERSON, M.; COLLE NASCIMENTO, G.; OLIVEIRA DA SILVA, A.; GRACHER RIELLA, H. **Estudo térmico da pirita da região carbonífera de Criciúma** Bento Gonçalves. 1º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2008.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. Porto Alegre: Globo, 1987. 352 p.

PILEGGI, R. G. **Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C.; GALLO, J. How mixing affects the rheology of refractory castables, Parts I and II. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, p. 38–42, 2001.

PISSOLATO JR., O. **Argamassa de revestimento utilizando areia proveniente da britagem de resíduo de construção civil**. 2016. (Dissertação) Centro de Ciências Exatas, ambientais e de tecnologias (CEATEC), Pontífca Universidade Católica, Campinas, 2016.

POLAT, R.; DEMIRBOLA, R.; KHUSHEFATI, W. H. Effects of nano and micro size of CaO and MgO, nano-clay and expanded perlite aggregate on the autogenous shrinkage of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 268–275, 2015.

POZZI, P.; GALASSI, C. **La reología dei materiali ceramici tradizionali**. Faenza: Faenza Editrice s.p.a., 1994.

PROTHERO, D. R.; SCHWAB, F. **Sedimentary geology: an introduction to sedimentary rocks and stratigraphy**. 3. ed. USA: W. H. Freeman, 2013. 593 p.

RADLOFF, B.; KIRSTEN, M.; ANDERSON, R. Wallerawang colliery rehabilitation: the coal tailings briquetting process. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 2, p. 153–157, 2004.

RAMLOCHAN, T.; ZACARIAS, P.; THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D. The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part I: Expansive behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 807–814, 2003.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. 2006. Universidade de Aveiro. <http://hdl.handle.net/10773/4909>, Aveiro, 2006.

RAUPP-PEREIRA, F.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G. Eliminação de sulfatos solúveis (eflorescências) nos produtos cerâmicos não esmaltados com adição de carbonato de bário. **Cerâmica e Informação**, v. 8, p. 21–25, 2000.

REDIVO, R. V. **Caracterização tecnológica do carvão das camadas barro branco e bonito para fins energéticos na região de criciúma - SC**. 2002. (Dissertação) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2002.

REZANIA, M.; BAGHERI, M.; NEZHAD, M. M. Creep and consolidation of a stiff clay under saturated and unsaturated conditions. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 57, p. 728–741, 2020.

RISSANEN, J.; OHENOJA, K.; KINNUNEN, P.; ROMAGNOLI, M.; ILLIKAINEN, M. Milling of peat-wood fly ash: Effect on water demand of mortar and rheology of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 143–153, 2018.

RODRIGUES, C.; ARAUJO, C. V.; ADE, M. V. B.; SILVA, Z. C. C. da. Formação, deposição, preservação e evolução da matéria orgânica em uma turfeira. *In*: ADE, M. V. B.; ARAUJO, C. V.; RODRIGUES, C. F. A. **Carvões Gonduânicos no Brasil**. Rio de Janeiro: Departamento de Estratigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Fernando Pessoa, 2019. p. 75–98.

ROMANO, R. C. O.; TAKAHASHI, M. M.; LIBERATO, C. C.; PILEGGI, R. G. Viscosidade cinemática de pastas cimentícias com incorporadores de ar avaliadas em diferentes temperaturas. **Cerâmica**, v. 58, p. 58–65, 2012.

RONCONI, J. V. V. **Estudo da calcinação de rejeito de mineração de carvão para aplicação como pozolana** Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

RUIZ, A. S. **Flotação do carvão contido no rejeito da barragem El Cantor** São Paulo. 2009.

SACKS, M. D. **Principles of dispersion of powders in liquids** São Carlos. 1995.

SAMPAIO, C. H.; TAVARES, L. M. M. **Beneficiamento gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2005. 603 p.

SANTIAGO, C. C. **Argamassas tradicionais de cal**. Salvador: EDUFBA, 2007. 202 p.

SANTOS, C. R.; TUBINO, R. M. C.; SCHNEIDER, I. A. H. Mineral processing and characterization of coal waste to be used as fine aggregates for concrete paving blocks. **Structures and materials journal**, v. 8, n. 1, p. 14–24, 2015.

SANTOS, M. L. L. de O. **Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas para a construção civil**. 2008. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1989.

SANTOS SILVA, A.; RICARDO, J. M.; ADRIANO, P.; SALTA, M.; MIRÃO, J.; CANDEIAS, A. E.; MACIAS, S. Characterization of Roman mortars from the historical town of Mertola. (R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras, C. Vazquez-Calvo) In: *Heritage Weathering Conservation*, 2006, Abingdon. [...]. Abingdon: Taylor & Francis, 2006. p. 85–90.

SBRIGHI NETO, C. Agregados naturais, britados e artificiais para concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 233–260.

SCARTEZINI, L. M.; JUCÁ, T. R.; TEIXEIRA, F.; CARASEK, H. Influência do preparo da base na aderência e na permeabilidade à água dos revestimentos de argamassa Como substrato foi empregada uma alvenaria de blocos. **Ambiente construído**, v. 2, p. 85–92, 2002.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da Mina UM II - Verdinho**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SEGARRA-OÑA, M.; PEIRÓ-SIGNES, A.; CERVELLÓ-ROYO, R. ECO-Innovation determinants in the Spanish construction industry. **Informes de la Construcción**, v. 67, n. 537, p. 1–11, 2015.

SELMO, S. M. S.; NAKAKURA, E. H.; MIRANDA, L. F. R.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA, C. O. **Propriedades e especificações de argamassas industrializadas de múltiplo uso**. São Paulo: EPUSP (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP), 2002. .

SETUNGE, J.-B.; MOHAJERANI, A.; UKWATTA, A.; JEFFREY-BAILEY, T.; SWANEY, M.; AHMED, M.; RODWELL, G.; BARTOLO, S.; ESHTIAGHI, N.; SETUNGE, S. A Proposal for Recycling the World's Unused Stockpiles of Treated Wastewater Sludge (Biosolids) in Fired-Clay Bricks. **Buildings**, v. 9, n. 14, p. 14, 2019.

SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished? **Energy Policy**, v. 37, n. 1, p. 181–189, 2009.

SIECESC, S. da indústria de extração de carvão do estado de S. C. **Dados Estatísticos - Energia & Desenvolvimento**. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos>. Acesso em: 7 jul. 2020.

SILVA, N. G. da. **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SKARZYŃSKA, K. M. Reuse of coal mining wastes in civil engineering — Part 1: Properties of minestone. **Waste Management**, v. 15, n. 1, p. 3–42, 1995.

SMITH, G. G.; CAMERON, A. R.; BUSTIN, R. M. **Coal Resources of the Western Canada Sedimentary Basin**. Disponível em: <http://www.cspg.org/cspg/documents/Publications/Atlas/geological/atlas_33_coal_resources.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2018.

SOARES, A. B.; UBALDO, M. de O.; DE SOUZA, V. P.; SOARES, P. S. M.; BARBOSA, M. C.; MENDONÇA, R. M. G. Design of a dry cover pilot test for acid mine drainage abatement in southern Brazil. I: Materials characterization and numerical modeling. **Mine Water and the Environment**, v. 28, n. 3, p. 219–231, 2009.

SONEBI, M.; GARCÍA-TAENGUA, E.; HOSSAIN, K. M. A.; KHATIB, J.; LACHEMI, M. Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 269–276, 2015.

SONTER, L. J.; DADE, M. C.; WATSON, J. E. M.; VALENTA, R. K. Renewable energy production will exacerbate mining threats to biodiversity. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–6, 2020.

SOUZA, U. E. L.; FRANCO, L. S. **Subsídios para a opção entre: elevador ou grua, andaime fachadeiro ou balancim, argamassa industrializada ou produzida em obra**. São Paulo: EPUSP, 1997. .

SUFFART, T.; CAYE, B. R.; DEEMON, R. F. **Projeto carvão bonito gaseificável. Relatório final**. Porto Alegre: Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral, 1977. .

TAHA, Y.; BENZAAZOUA, M.; HAKKOU, R.; MANSORI, M. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. **Minerals Engineering**, v. 107, p. 123–138, 2017.

TALERO, R. Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by the Le Chatelier–Anstett test. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 5, p. 707–717, 2002.

TASLIMI PAEIN AFRAKOTI, M.; JANALIZADEH CHOBBASTI, A.; GHADAKPOUR, M.; SOLEIMANI KUTANAEI, S. Investigation of the effect of the coal wastes on the mechanical properties of the cement-treated sandy soil. **Construction and Building Materials**, v. 239, 2020.

TAZAWA, E. ichi; MIYAZAWA, S.; KASAI, T. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 288–292, 1995.

THOMAS, M. D. A.; KETTLE, R. J.; MORTON, J. A. Expansion of cement-stabilized minestone due to the oxidation of pyrite. **Transportation Research Record**, v. 1219, p. 113–120, 1989.

TIFFO, E.; ELIMBI, A.; MANGA, J. D.; TCHAMBA, A. B. Red ceramics produced from mixtures of kaolinite clay and waste glass. **Brazilian Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 4, 2015.

VAKALOVA, T. V.; REVVA, I. B. Use of zeolite rocks for ceramic bricks based on brick clays and clay loams with high drying sensitivity. **Construction and Building Materials**, v. 255, 2020.

VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, F. J.; ELIZONDO-VILLAREAL, N.; VERÁSTEGUI, L. H.; TOVAR, A. M. A.; LÓPEZ-PERALES, J. F.; LEÓN, J. E. C. de; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, C.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, D.; VERDEJA, L. F.; GARCÍA-QUÍÑONEZ, L. V.; CASTELLANOS, É. A. R. Effect of Mineral Aggregates and Chemical Admixtures as Internal Curing Agents on the Mechanical Properties and Durability of High-Performance Concrete. **Materials**, v. 13, n. 9, 2020.

VEGAS, I.; CANO, M.; ARRIBAS, I.; FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O. Physical-mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste. **Construction and Building Materials**, v. 99, p. 169–174, 2015.

VENTOLÁ, L.; VENDRELL, M.; GIRALDEZ, P.; MERINO, L. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3313–3318, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica $< 2 \mu\text{m}$ no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, p. 249–254, 2007.

VIGIL DE LA VILLA, R.; FRÍAS, M.; GARCÍA-GIMÉNEZ, R.; MARTÍNEZ-RAMIREZ, S.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. Chemical and mineral transformations that occur in mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination. **International Journal of Coal Geology**, v. 132, p. 123–130, 2014.

VO, T. L.; NASH, W.; DEL GALDO, M.; REZANIA, M.; CRANE, R.; MOUSAVI NEZHAD, M.; FERRARA, L. Coal mining wastes valorization as raw geomaterials in construction: A review with new perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 336, 2022.

WANG, Z.; ZHAO, N. Influence of coal gangue aggregate grading on strength properties of concrete. **Wuhan Univ. J. Nat. Sci.**, v. 20, n. 1, p. 66–72, 2015.

WEILER, J.; AMARAL, J. R. do; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. **Augmdomus**, v. 6, p. 80–94, 2014.

WILLIAMS, A.; POURKASHANIAN, M.; JONES, J. M.; SKORUPSKA, N. **Combustion and gasification of coal**. New York: Taylor & Francis, 2000. 336 p.

WORLDOMETER. **Australia's Coal Consumption and Reserve Statistics**. Disponível em: <https://www.worldometers.info/coal/australia-coal/#coal-production>. Acesso em: 31 jan. 2022.

WU, H.; WEN, Q.; HU, L.; GONG, M.; TANG, Z. Feasibility study on the application of coal gangue as landfill liner material. **Waste Management**, v. 63, p. 161–171, 2017.

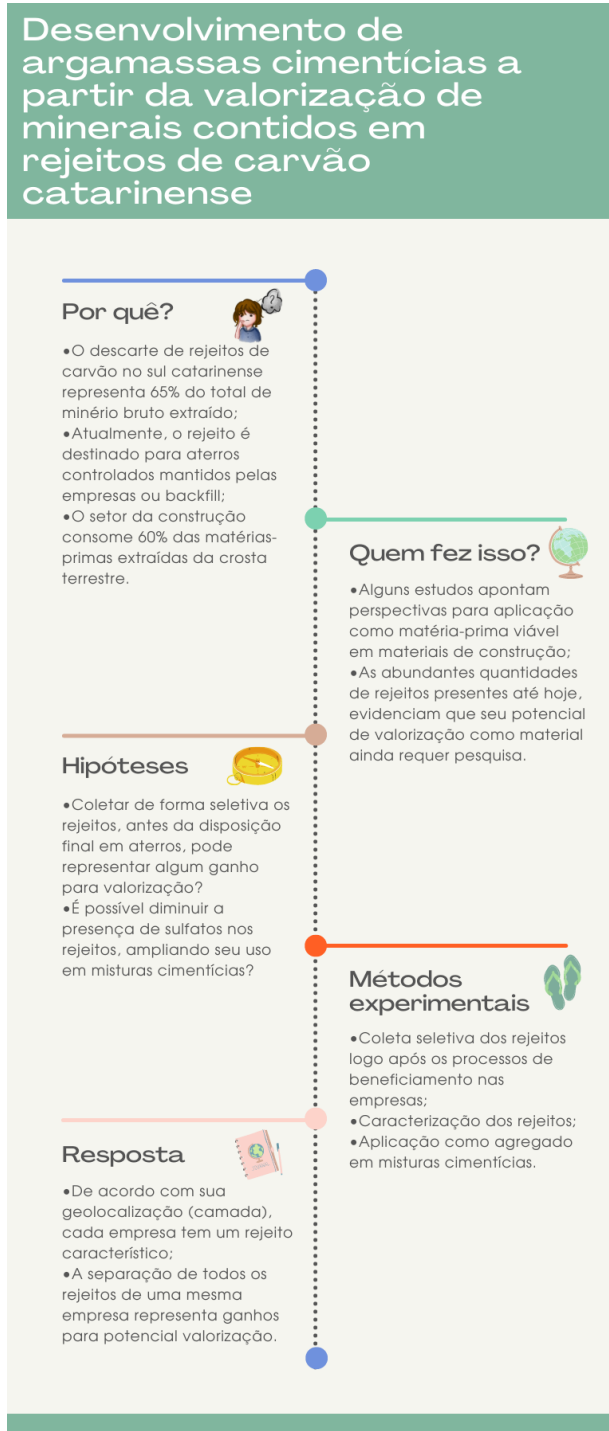
XIAO, M.; JU, F.; HE, Z. quan. Research on shotcrete in mine using non-activated waste coal gangue aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, 2020.

YOUNGER, P. L. Environmental impacts of coal mining and associated wastes: a geochemical perspective. *In*: GIERIÉ, R.; STILLE, P. **Energy, waste and the environment - a geochemical perspective**. 236. ed. Londres: Geological Society Spec. Publ., 2004. p. 169–209.

ZACCARON, A.; NANDI, V. de S.; DAL BÓ, M.; PETERSON, M.; ANGIOLETTO, E.; BERNARDIN, A. M. Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics. **Clay Minerals**, p. 1–36, 2020.

ZHANG, Y.; LING, T. C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 234, 2020.

APÊNDICE A - Infográfico conceitual da pesquisa



APÊNDICE B – Trabalhos realizados durante o período de doutoramento

Durante o período de doutoramento, foram publicados trabalhos e outros apresentados. O Quadro 5-1 mostra artigos submetidos e publicados, além de trabalhos apresentados em congressos relacionados ao tema desenvolvido nesta tese.

Quadro 5-1 – Trabalhos relacionados à tese em revisão/ submetidos/ aceitos/ publicados em periódicos e anais de congressos.

Título dos artigos	Periódico	Dados complementares	Autores
<i>New waste-based supplementary cementitious materials: Mortars and concrete formulations.</i>	<i>Construction and Building Materials</i>	ISSN 0950-0618 Ano: 2020 Vol. 240 Páginas: 12	J. Acordi; A. Luza; D. C. N. Fabris; F. Raupp-Pereira; A. De Noni Jr; O. R. K. Montedo
<i>Waste valorization of coal mining waste from a circular economy perspective: A Brazilian case study based on environmental and physicochemical features</i>	Submetido	-	J. Acordi; L. Simão; M. N. S. Faraco; C.H. Borgert; E. Olivo; O.R.K. Montedo F. Raupp-Pereira
<i>*Valorization of fine powder from Brazilian coal washing as a potential filler in hot mix asphalt</i>	Submetido	-	C.H. Borgert; J. Acordi; E.F. Olivo; L.S. Colombo; S. Arcaro; O.R.K. Montedo; F. Raupp-Pereira
Título dos resumos	Congresso	Dados complementares	Autores
Estudo da separação granulométrica de rejeitos de carvão sul catarinense	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	J. Acordi; M.N. Sartor; M.K. Vieira; E.F. Olivo; M. F. Ebs; F. Raupp-Pereira
*Ativação térmica de resíduos da mineração de carvão para uso em materiais geopoliméricos	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	I. Dalpiaz; J. Acordi; L. Simão; R. Nazário; E. Angioletto; J.J. Zocche; C. Borgert; F. Raupp-Pereira;

*Síntese de zeólita a partir do metacaulim para tratamento de efluentes da drenagem ácida de mina (DAM)	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	R. Nazário; L. Simão; I. Dalpiaz; E. Angioletto; J.J. Zocche; C. Borgert; J. Acordi; F. Raupp-Pereira
*Influência dos parâmetros de medição reológica de materiais cimentícios desenvolvidos a partir de resíduos sólidos	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	L.P. Rosa; S. Fernando; D.H. Santos; J. Acordi; L. Simão; S. Arcaro; O.R.K. Montedo; F. Raupp-Pereira
*Adição de carbonato de bário para eliminação de sulfatos solúveis de rejeitos de carvão em formulações cimentícias	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	M.K. Vieira; J. Acordi; L. Simão; J.J. Zocche; M. Gryczak; F. Raupp-Pereira
*Potencial de aplicabilidade de frações residuais do carvão mineral como matéria prima para novos produtos: uma revisão	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	M.F. Ebs; E.F. Olivo; J. Acordi; M.N. Sartor; L. Simão; M. Gryczak; J.J. Zocche; F. Raupp-Pereira
*Seleção de resíduos da indústria carbonífera para utilização em fertilizantes organominerais	65° - 66° CBC Congresso Brasileiro de Cerâmica	Ano: 2022	E.F. Olivo; M.F. Ebs; J. Acordi; M.N. Sartor; L. Simão; M. Gryczak; J.J. Zocche; F. Raupp-Pereira
Caracterização de resíduos da concentração de carvão energético para uso em argamassas cimentícias	VI CBCM Congresso Brasileiro de Carvão Mineral	Ano: 2021	J. Acordi; M.N. Sartor; T.F. Watanabe; D.W. Dimer; O. R. K. Montedo; F. Raupp-Pereira
*Estudo da potencialidade de valorização de resíduos do carvão mineral como estratégia para o avanço da Economia Circular	Semana de Ciência e Tecnologia - UNESC	Ano: 2021	L.S. Colombo; M.K. Vieira, J. Acordi, F. Raupp Pereira
*Estudo da eliminação de sulfatos solúveis em rejeitos de carvão com adição de carbonato de bário	Semana de Ciência e Tecnologia - UNESC	Ano: 2021	M.K. Vieira; L.S. Colombo; J. Acordi; F. Raupp Pereira

*Trabalhos em coautoria.

O Quadro 5-2 mostra artigos relacionados ao tema valorização de resíduos publicados em coautoria.

Quadro 5-2 – Trabalhos relacionados ao tema valorização de resíduos publicados em periódicos durante o período de doutoramento.

Título dos artigos	Periódico	Dados complementares	Autores
<i>*Synthesis of chemically bonded porous ceramics from MgO-C refractory bricks waste</i>	<u>Ceramics International</u>	ISSN 0272-8842 Ano: 2022 Vol. 48 Edição 3 Páginas: 9	A. L. Luza; J. Acordi; D. C. N. Fabris; F. Raupp-Pereira; M. D. M. Innocentini; O. K. Montedo
<i>*Influence of the Length and the Content of Cellulose Fibers Obtained from Sugarcane Bagasse on the Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Mortar Composites</i>	<u>Journal of Natural Fibers</u>	ISSN 1544046X Ano: 2019 Vol. 18 Edição 1 Páginas: 10	M. Z. De Pellegrin; J. Acordi; O. R. K. Montedo
<i>*Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir de resíduos industriais</i>	<u>Cerâmica</u>	ISSN 16784553 Ano: 2018 Vol. 64 Páginas: 8	A. L. Luza; J. Acordi; D. C. N. Fabris; F. Raupp-Pereira; M. D. M. Innocentini; O. K. Montedo

*Trabalhos em coautoria

No Quadro 5-3 são apresentados artigos e trabalhos desenvolvidos de forma colaborativa relacionados a temas de ciência e engenharia de materiais.

Quadro 5-3 – Trabalhos com temas diversos em revisão/ aceitos/ publicados em periódicos e anais de congressos durante o período de doutoramento.

Título dos artigos	Periódico	Dados complementares	Autores
<i>*Effect of MgO·Al₂O₃·SiO₂ glass-ceramic as sintering aid on properties of alumina armors</i>	<u>Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing</u>	ISSN 0921-5093 Ano: 2020 Vol. 781 Páginas: 13	D. C. N. Fabris; M.B. Polla; J. Acordi; A.L. Luza; A.M. Bernardin; A. De Noni; O.R.K. Montedo

<i>*The Role of Limestone Particle Size on the Hydration and Hardened State of Ultra-High Performance Concrete Pastes</i>	Em revisão pelos autores	-	R.D. Sakata; J. Acordi; F. Raupp-Pereira; W.L. Repette
Título dos resumos	Congresso	Dados complementares	Autores
<i>*Study of the Photocatalitic Effects of the TiO₂ Film Applied in Ceramics tiles</i>	<i>7th International Congress on Ceramics</i>	Ano: 2018	G.M. Vieira; M.N. Sartor; J. Acordi; A.R. Melo; G.B. Milak; J.S. Ribeiro; C.R.M. Marques; A.S. Matos
<i>*Digital Decoration in Ceramics: A Study on the Development of Color, Profile, Colorimetric Space and Ceramic Raw Materials</i>	<i>7th International Congress on Ceramics</i>	Ano: 2018	G.E. Vanderlind; J. Acordi; M.N. Sartor; A.R. Melo; G.B. Milak; A.S. Matos; S.S. Bianchini

*Trabalhos em coautoria.