

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DISSERTAÇÃO**

ANA JÚLIA MACIEL MARINHO FERNANDES

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA E ALUMINA NO COMPORTAMENTO
POZOLÂNICO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES**

São Leopoldo

2018

ANA JÚLIA MACIEL MARINHO FERNANDES

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA E ALUMINA NO COMPORTAMENTO
POZOLÂNICO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Gerenciamento de resíduos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientadora: Prof. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski

Coorientadora: Prof. Dr^a Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2018

F636i

Fernandes, Ana Júlia Maciel Marinho

Influência do teor de sílica e alumina no comportamento pozolânico de materiais cimentícios suplementares / por Ana Júlia Maciel Marinho Fernandes. – 2018.

165 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2018.

Orientadora: Dra. Marlova Piva Kulakowski.

Coorientadora: Dra. Feliciane Andrade Brehm.

1. Materiais cimentícios suplementares. 2. Pozolanas. 3. Amorfos.
4. Reatividade. I. Título.

CDU: 666.944

Ao Fernando Henrique, meu esposo.
À minha mãe, Luzia.
Aos meus sogros Elizabeth e Fernando.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que se fez presente me dando força, quando me via fraca, esperança, quando desanimada e sabedoria, quando acha tudo tão difícil. A Ele agradeço pela vida e por ter me cercado de pessoas bondosas, demonstrando mais uma vez seu cuidado.

Ao meu esposo, que contribuiu diretamente para realização deste trabalho. A ele agradeço pela amizade, apoio, companheirismo e por investir em meu crescimento intelectual.

Aos três anjos que juntos fizeram com que a realização deste trabalho fosse possível. Minha mãe, sogra e sogro (Luzia, Beth e Fernando). A eles agradeço por acreditarem em mim, por terem me dado a oportunidade de estudar, não medindo esforços para me manter tão longe de casa.

À minha irmã Rebecca e meu cunhado Henrique que mesmo de tão longe se fizeram presentes. A eles agradeço pela amizade sincera e cuidado gratuito. Agradeço também à pessoa anônima que, por meio deles, contribuiu para que este sonho se tornasse realidade.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Marlova Piva kulakowski, pelos ensinamentos, paciência, inspiração, compreensão e experiências repassadas. À ela agradeço por formar em mim uma pesquisadora, pelas horas seguidas de orientação e por não ter desistido de mim.

À minha coorientadora Prof^a. Dra. Feliciane Andrade Brehm, por ter aceitado o convite, pela paciência e pelos ensinamentos.

Aos professores do programa de pós-graduação em engenharia civil da Unisinos em nome do professor Prof. Dr. Claudio Kazmierczak e Prof. Dr. Carlos Moraes. Aos professores agradeço pelos ensinamentos transmitidos.

À Prof^a. Dra. Aguida Gomes agradeço pelo conhecimento transmitido nas práticas laboratoriais e pelo incentivo.

Às companheiras de mestrado Patricia Guillante, Jéssica Frohlich, Tatiane Hentges e Paôla Valentini pelo acolhimento, pelos ensinamentos, incentivo e inspiração.

Aos bolsistas que auxiliaram no programa experimental desta pesquisa, Louíse Borsoi e Leonardo Gil. A eles agradeço o empenho, dedicação, companheirismo e profissionalismo.

Aos laboratoristas do Laboratório de Materiais de Construção (LMC), David Camacho, Ingrid Schorr, Tiago Schuck, Júlio Daudt, André Stein e Mauricio Schafer. A eles agradeço o auxílio, as conversas, os ensinamentos e por fazerem com que os dias longe de casa fossem mais leves. Em especial ao David Camacho, por contribuir com ideias inovadoras, facilitando a execução do programa experimental e à Ingrid Schorr pela amizade e pelos ensinamentos adicionais.

À laboratorista do Instituto Tecnológico de Micropaleontologia da Unisinos (itt FOSSIL), Michele Goulart. À ela agradeço pelos ensinamentos, conversas e pela generosidade em doar-se a um trabalho que não era seu.

Às laboratoristas do Laboratório de Análises Ambientais, Jalir Rabello e Teresinha Negri. Em especial à Jalir, por todo apoio técnico e pelo exemplo de ser humano.

Às laboratoristas do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMAT), Alini Diehl e Emanuele Araujo. À elas agradeço pelos ensinamentos, paciência, apoio técnica e pelo profissionalismo.

Aos laboratoristas do itt Performance, Nataly Ayumi e Pedro Leuck. A eles agradeço o apoio técnico e o comprometimento.

Aos laboratoristas do Laboratório de Processos de Fabricação e Maquetaria pela ajuda técnica.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para esta pesquisa. Que todos saibam que me influenciaram positivamente, e que aprendi algo com cada um de vocês. Espero também que o bem que dispensaram a mim volte em dobro a cada um de vocês. Que Deus os abençoe.

“Se, porém, algum de vós necessita de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente e nada lhes impropere; e ser-lhe-á concedida” (Livro de Tiago, cap. 1, v. 5).

RESUMO

A utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) na produção de cimento é uma estratégia bastante difundida para diminuição de custos de produção, e pode contribuir para a minimização da emissão de CO₂. Estes materiais, ao reagirem com o hidróxido de cálcio (CH), gerado na hidratação do cimento, formam silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio hidratados adicionais, contribuindo para o ganho de resistência. Segundo a normativa brasileira, para ser considerado um material pozolânico, o somatório de óxidos de Si, Al e Fe deve ser maior do que 70%. No entanto este requisito deve ser tomado com restrições, pois evidências indicam que somente a fração amorfa dos óxidos pozolânicos é que consomem CH. Diante disto, este trabalho teve por objetivo geral avaliar de forma comparativa a influência da composição química e da fração amorfa dos óxidos pozolânicos na reatividade de materiais cimentícios suplementares. Foram estudados uma cinza volante da combustão do carvão (CV); de um resíduo de cerâmica vermelha (RCV); e de um metacaulim (MK). Os materiais tiveram a granulometria ajustada a fim de se obter um D₅₀ de $4 \pm 2 \mu\text{m}$, buscando uma menor diferença entre a distribuição granulométrica dos MCS e o pó de quartzo (PQ), empregado para compor um padrão secundário de referência, o que permite isolar o fator consumo de cimento nas análises. Os MCS foram caracterizados por FRX, por granulometria à laser, por adsorção de nitrogênio, por picnometria de gás hélio, e microscopia eletrônica de varredura. Empregou-se também DRX em conjunto com o refinamento de Rietveld, utilizando-se o método do padrão interno para a quantificação de fases. A reatividade dos MCS foi medida pelo método de Fratini, por TG/DTG e por resistência à compressão, em pastas e argamassas. Constatou-se que todos os MCS são reativos. O teor de amorfos totais em geral não explica o consumo de CaO, nem as resistências de argamassas. O teor de alumina amorfa apresenta considerável influência sobre consumo de CH, medido em análise térmica, em relação à pasta com PQ. O emprego de pastas para ensaios de resistência, e o padrão com PQ, permitiu avaliar a contribuição da reação dos MCS para as resistências, e, neste caso o teor de amorfos totais e de Al₂O₃ amorfa apresentam a mesma tendência de comportamento, quanto maior o teor, maior a resistência. No entanto, esta tendência não foi observada quando o teor de SiO₂ é isolado, pois o RCV não segue o mesmo comportamento. Foi observado também que o teor elevado de Fe₂O₃ do RCV pode ser o responsável pela baixa redução de CaO observada no ensaio de Fratini deste MCS.

Palavras-chave: Materiais cimentícios suplementares. Pozolanas. Amorfos. Reatividade.

ABSTRACT

The use of supplementary cementitious materials (SCM) in the cement production is an usually strategy to reduce costs, and it can promote the reduce of the CO₂ emissions. These materials react with the calcium hydroxide (CH), generated in the cement hydration, forming hydrated calcium silicates and aluminates, contributing for the compressive strength. A pozzolanic material has to have, according the Brazilian Standards, a sum of Si, Al and Fe oxides above 70%. However, this requirement have to be taken in account with caution, as evidences indicate that only the amorphous fraction of the pozzolanic oxides consume CH. The aim of this work is to evaluate in a comparative way the influence of the chemical composition and of the amorphous fase of pozzolanic oxides in the reactivity of supplementary cementitious materials. It was studied a fly ash from coal burning (FA), a fired-clay brick powder (FCP) and a comercial metacaulim (MK). The size distribution of the material was adjusted in order to obtain a D₅₀ of 4 ± 2 μm , in order to adjust the granulometry of the materials with the quartz powder (QP), that was employed in a secondary reference composition. The use of this secondary reference allows to compare the pozzolanic materials mixtures with a reference with the same cement consumption. The SCM were characterized by XRF, by laser granulometry, by nitrogen adsorption method, helium gas pycnometry, and by scanning electronic microscopy. It was also employed XRD associated with Rietveld refinement, using the internal pattern method for phase quantifying. The SCM reactivity was measured by Fratini Method, by TG/DTG and by compressive strength, in cement pastes and mortars. It was found that all SCM are reactions. The total amorphous content in general does not explain the CaO consumption, neither the mortars strength. The amorphous alumina content shows a considerable influence on the CH consume measured by TG, taking as reference the pastes with QP. The use of cement paste for compressive strength tests, as well the reference with QP, allowed to evaluate the contribution of the reactivity of SCM for the strength, and, in this case, the total amorphous content and the amorphous Al₂O₃ content presented the same tendency of behaviour: as big is the content, as big is the strength. However, this tendency it was not observed when the amorphous SiO₂ is isolated, because the FCP does not have the same behaviour. It also was observed that the high content of Fe₂O₃ in the FCP can be responsible for the low tax of CaO consumption observed in the Fratini method of this SCM.

Key-words: Supplementary Cementitious Materials. Pozzolan. Amorphous. Reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da reação pozolânica.....	29
Figura 2 - Fluxograma da classificação das pozolanas quanto a origem	30
Figura 3 - Representação esquemática de pasta de cimento Portland hidratada (a) e pasta de cimento Portland pozolânico hidratada (b)	32
Figura 4 - Curvas características da formação de produtos de hidratação em pasta de cimento Portland, ao longo do tempo.....	33
Figura 5 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ - Al ₂ O ₃ dos materiais cimentícios	34
Figura 6 - Diagrama esquemático do efeito do tamanho das partículas dos MCSs na resistência à compressão das pastas de cimento.....	37
Figura 7 - Ilustração esquemática de (a) empacotamento e (b) empacotamento espaçado.....	37
Figura 8 - Representações esquemáticas de estruturas cristalina e amorfa da sílica	41
Figura 9 - Relação entre o teor de sílica e a reatividade (índice mecânico) (a) e relação entre aumento do conteúdo de amorfo e reatividade (índice mecânico) (b).....	42
Figura 10 - DRX do (a) partículas amorfas e (b) partículas cristalinas	43
Figura 11 - Resultado do ensaio Chapelle comparando duas proporções de CaO.....	46
Figura 12 - Gráfico de pozolanicidade segundo o ensaio de Fratini.....	47
Figura 13 - Curvas TG e DTG de gel puro	51
Figura 14 - DTG de matriz cimentícia.....	52
Figura 15 - Libertação de calor em relação ao consumo de Ca(OH) ₂	53
Figura 16 - Correlação dos CP's com dimensões normatizadas e reduzidas	55
Figura 17 - Resistência à compressão de misturas padronizadas em relação à resistência de cimento Portland puro (a) e às argamassas de referência com PQ (b) a 1, 7, 28 e 90 dias.....	57
Figura 18 - MET de uma amostra de sílica ativa densificada	58
Figura 19 – Micrografia por MEV da cinza volante.....	60
Figura 20 - Difratograma da CV e ilustração da sua composição	61
Figura 21 - Composição química de 3 cinzas volante classe F.....	62
Figura 22 - Imagem MEV de caulim calcinado	64
Figura 23 - DRX de argila caulinítica antes do aquecimento e tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	65

Figura 24 - Somatório dos óxidos majoritários presentes nos RCVs.....	67
Figura 25 - Difratoformas de amostras de RCV	67
Figura 26 - Resultado de Chapelle em relação a temperatura de calcinação.....	69
Figura 27 - Somatório dos óxidos majoritários presentes nos MKs	70
Figura 28 - Difratoformas de amostras de MKs	71
Figura 29 - Fase amorfa presente em MKs	71
Figura 30 - Detalhamento do programa experimental	74
Figura 31 - Apresentação esquemática da composição das misturas.....	75
Figura 32 - Distribuição granulométrica do CP V-ARI e PQ.....	77
Figura 33 - Imagem MEV do pó de quartzo (aumento de 3.500 x)	77
Figura 34 - Imagem MEV do pó de quartzo (aumento de 10.000 x)	77
Figura 35 - Difratoforma de raios X do resíduo do pó de quartzo	78
Figura 36 - Adições minerais	78
Figura 37 - Avaliação da consistência das pastas	87
Figura 38 - Pasta em porta amostra para análise TG.....	88
Figura 39 - Moldes de PVC.....	90
Figura 40 - CP's de pasta	91
Figura 41 - Ensaio de resistência à compressão axial em CP's de pasta.....	91
Figura 42 - Difratoforma de raios X da cinza volante	95
Figura 43 - Difratoforma de raios X do resíduo de cerâmica vermelha.....	96
Figura 44 - Difratoforma de raios X do metacaulim	97
Figura 45 - Distribuição granulométrica das pozolanas	99
Figura 46 - Histograma da distribuição granulométrica das pozolanas	100
Figura 47 - Imagem MEV da cinza volante (aumento de 3.500 x)	102
Figura 48 - Imagem MEV da cinza volante (aumento de 10.000 x)	102
Figura 49 - Imagem MEV do resíduo de cerâmica vermelha (aumento de 3.500 x)	102
Figura 50 - Imagem MEV do resíduo de cerâmica vermelha (aumento de 10.000 x)	102
.....	102
Figura 51 - Imagem MEV do metacaulim (aumento de 500 x).....	103
Figura 52 - Imagem MEV do metacaulim (aumento de 1.500 x).....	103
Figura 53 - Resultados do ensaio de Fratini das amostras de MCS aos 7, 28 e 63 dias	104
Figura 54 - Consumo de CaO ao longo do tempo	105

Figura 55 - TG/DTG das pastas de cimento aos 28 dias	106
Figura 56 - Consumo de Ca(OH)_2	108
Figura 57 - $f_{\text{Cargamassa}}$ ao longo do tempo	109
Figura 58 - f_{Cpasta} ao longo do tempo	109
Figura 59 - IAP ao longo do tempo: (a) argamassa padrão cimento, (b) argamassa padrão secundário, (C) pasta padrão de cimento e (d) pasta padrão secundário...	113
Figura 60 - Relação entre a redução de CaO e os teores de amorfos	115
Figura 61 - Relação entre redução de CaO e o teor de Fe_2O_3	115
Figura 62 - Relação entre redução de CaO e o D_{50}	116
Figura 63 - Relação entre o consumo de CH e os teores de amorfos	117
Figura 64 - Relação entre o consumo de CH e o D_{50}	118
Figura 65 - Relação entre IAP e os teores de amorfos	119
Figura 66 - Relação entre o IAP e o D_{50} : (a) argamassa e (b) pasta.	120
Figura 67 - Relação entre IAP e CaO	120
Figura 68 - Relação entre IAP argamassa e IAP pasta	121
Figura 69 - Relação entre IAP e Ca(OH)_2	122
Figura 70 - Ensaio NBR NM 49 (ABNT, 2001)	147
Figura 71 - Estudo comparativo entre resistência à compressão axial de argamassas produzidas com agregado lavado com e sem Na(OH) de acordo com a NBR 7221 (ABNT, 2012)	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das pozolanas	31
Tabela 2 - Exigências químicas segundo a NBR 12653:2014.....	34
Tabela 3 - Composição química e propriedades físicas de cinzas volantes	62
Tabela 4 - Propriedades dos principais elementos constituintes das argilas	63
Tabela 5 - Métodos de avaliação de RCVs	69
Tabela 6 - Métodos para avaliação do MKs	72
Tabela 7 - Nomenclatura e composição das misturas.....	75
Tabela 8 - Caracterização química do CP V-ARI e Pó de quartzo	76
Tabela 9 - Características físicas do CP V-ARI e do PQ.....	77
Tabela 10 - Propriedades físico/químicas do aditivo superplastificante	80
Tabela 11 - Tempo em que as amostras foram submetidas a ultrassom interno	83
Tabela 12 - Quantidade de amostra para o ensaio de Fratini	85
Tabela 13 - Consumo de materiais para as amostras de Fratini analisadas	86
Tabela 14 - Consumo de materiais para os traços de pasta estudados.....	87
Tabela 15 - Caracterização química do MK, RCV e CV	93
Tabela 16 - Atendimento aos requisitos químicos estabelecidos pela NBR 12653:2014	95
Tabela 17 - Composição de fase da cinza volante (% em massa).....	96
Tabela 18 - Composição de fase do resíduo de cerâmica vermelha (% em massa).97	
Tabela 19 - Composição de fase do metacaulim (% em massa)	98
Tabela 20 - Teores dos óxido pozolânicos.....	98
Tabela 21 - Resultados de massa específica, área superficial específica e granulometria à laser.....	99
Tabela 22 - Resultados do ensaio de Fratini.....	105
Tabela 23 - Ca(OH) ₂ remanescente nas pastas hidratadas	107
Tabela 24 - Análise de variância para resistência à compressão das argamassas	112
Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à compressão das pastas	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVA.....	24
1.2	OBJETIVOS.....	27
1.2.1	Objetivo Geral	27
1.2.2	Objetivos Específicos	27
1.3	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	28
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1	MATERIAIS POZOLÂNICOS.....	29
2.1.1	Conceitos	29
2.1.2	Características químicas	33
2.1.3	Características físicas	36
2.1.4	Características mineralógicas e estrutura cristalina	40
2.1.5	Métodos de determinação da reatividade dos MCS	44
2.1.5.1	2.1.5.1 Métodos químicos	44
2.1.5.1.1	<i>Método de Chapelle</i>	44
2.1.5.1.2	<i>Método de Fratini</i>	46
2.1.5.2	Métodos térmicos.....	49
2.1.5.2.1	<i>Calorimetria</i>	49
2.1.5.2.2	<i>Análises Termogravimétricas (TG/DTG)</i>	50
2.1.5.3	Métodos mecânicos	54
2.1.5.3.1	<i>Índice de Atividade Pozolânica (IAP)</i>	54
2.1.5.3.2	<i>Índice de Atividade por Resistência à Compressão - ASTM C311:17</i> ...	55
2.1.5.3.3	<i>Norma europeia EN 196-1</i>	56
2.2	TIPOS DE MATERIAIS POZOLÂNICOS	57
2.2.1	Cinza volante	59
2.2.2	Argilas calcinadas	63
2.2.2.1	Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)	66
2.2.2.2	Metacaulim.....	70
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	74
3.1	MATERIAIS.....	76
3.1.1	Cimento e pó de quartzo	76
3.1.2	Adições pozolânicas	78

3.1.3	Agregado miúdo natural	79
3.1.4	Água	79
3.1.5	Aditivo Superplastificante	79
3.2	MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	80
3.2.1	Caracterização química	80
3.2.1.1	Fluorescência de Raios-X (FRX)	80
3.2.1.2	Teor de Umidade.....	81
3.2.1.3	Perda ao Fogo.....	81
3.2.2	Caracterização mineralógica	81
3.2.3	Caracterização física	82
3.2.3.1	Área Superficial Específica.....	82
3.2.3.2	Massa Específica	83
3.2.3.3	Granulometria por difração a laser	83
3.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	84
3.3	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	84
3.3.1	Método de Fratini adaptado pela NBR 5753:2016	85
3.3.2	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	86
3.3.3	Índice mecânico de atividade pozolânica	89
3.3.3.1	Índice de Atividade Pozolânica em Argamassas (IAP-A)	89
3.3.3.2	Índice de Atividade Pozolânica em Pastas (IAP-P)	90
4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	93
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	93
4.1.1	Caracterização química	93
4.1.2	Caracterização mineralógica	95
4.1.3	Caracterização física	99
4.2	ATIVIDADE POZOLÂNICA	103
4.2.1	Fratini	103
4.2.2	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	106
4.2.3	Resistência à compressão e Índice de Atividade Pozolânica (IAP) .	108
4.3	INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS POZOLANAS NO CONSUMO	
DE CH	115	
4.4	INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS POZOLANAS NO IAP ...	118

4.5	RELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	120
5	CONCLUSÃO.....	123
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
	REFERÊNCIAS.....	125
	APÊNDICE A - MATERIAIS.....	141
	APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	149
	APÊNDICE C - FRATINI	153
	APÊNDICE D - TG/DTG	157
	APÊNDICE E - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	159
	ANEXO A.....	165

1 INTRODUÇÃO

Os impactos causados pela produção e uso de cimento são ocasionados, principalmente, pelo emprego de matérias primas oriundas de recursos naturais de origem mineral não renováveis, pelas emissões associadas de dióxido de carbono (CO_2), bem como pelo elevado consumo energético, o que torna inevitável a busca por inovações tecnológicas que minimizem estes impactos.

Pode-se exemplificar estes impactos pelo inventário de emissões de CO_2 . A indústria do cimento é responsável por cerca de 5% a 7% das emissões antropogênicas de CO_2 observadas nas últimas décadas (ZHANG et al., 2018). Conforme dados compilados por CDIAC (2016), estima-se que a produção de cimento no ano de 2015 tenha sido responsável pela emissão de 558 milhões de toneladas métricas de carbono na atmosfera, tendo como origem o emprego de combustíveis fósseis como fonte energética. Este valor, conforme a mesma fonte, corresponde a um aumento de sete vezes nas emissões quando se compara com os dados registrados no início da década de 70 do século XX.

Em relação ao panorama nacional, em 2014 o Brasil ocupou a sétima posição no ranking mundial em produção de cimento e a nona em produção de clínquer, tendo por maior produtor a China, seguida pela Índia e Estados Unidos, respectivamente. (USGS, 2015).

Uma das estratégias para a minimização da emissão de CO_2 associadas ao emprego de cimento tem sido a redução do fator clínquer, uma vez que a ele tem-se associada ainda as emissões químicas de CO_2 em função da descarbonatação do calcário na sua sinterização. Esta redução tem sido tradicionalmente realizada com a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS). Entre eles têm-se as pozolanas, que são materiais ricos em SiO_2 e Al_2O_3 , que reagem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gerado durante a hidratação do cimento, para produzir silicatos e aluminatos de cálcio hidratados adicionais. (WALKER; PAVÍA, 2011). Estes compostos são os principais responsáveis pela resistência do cimento hidratado. Ou seja, a sua formação adicional e a densificação da matriz, tanto pelo preenchimento dos vazios pelos produtos adicionais quanto por um eventual efeito fíler, aumentam a resistência da pasta. Assim, o emprego de pozolanas, assim como outros MCS, podem contribuir para a garantia das resistências dos cimentos mesmo com a redução do teor de clínquer nos mesmos.

As melhorias observadas nas propriedades de concretos e argamassas, além do aumento da resistência à compressão, são a redução da absorção de água, a diminuição da penetração de íons cloreto e redução na taxa de liberação de calor de hidratação, e, como consequência, a melhora da durabilidade. (RAMLOCHAN et al., 2004; RASHAD, 2013; SHAFIQ et al., 2015; HADDAD; ALSHBUOL, 2016).

Os MCS, em especial as pozolanas, podem ter origens diversas, desde pozolanas naturais até resíduos que atendam as características essenciais para serem adotados como tais. A avaliação da potencialidade de MCS como pozolanas, e a sua classificação, são estabelecidos por normas técnicas, como a NBR 12653 (ABNT, 2014) e a ASTM C618 (ASTM, 2017), que estabelecem requisitos e critérios, químicos e físicos, aos quais os materiais devem atender. Dentre eles está o percentual mínimo que a soma de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 ($\Sigma\text{S,A,F}$) deve apresentar. As cinzas volantes (CV), que fazem parte das pozolanas classe C, e as argilas calcinadas, pozolanas da classe N, devem conter 70% ou mais destes óxidos na sua composição.

No entanto, percebe-se que, mesmo atendendo os critérios químicos de teor de $\Sigma\text{S,A,F}$, percebe-se diferenças no comportamento pozolânico dos materiais. Estas diferenças podem estar associadas a questões físicas e mineralógicas. Sabe-se que a reatividade das adições pozolânicas, em temperatura normal (MEHTA; MONTEIRO, 2014), está vinculada a presença de fases amorfas, uma vez que somente esta parcela participa das reações de hidratação (KEPPERT et al., 2017), com destaque, em geral para o teor de sílica amorfa do material (WALKER; PAVÍA, 2011).

Contudo, nota-se uma escassez de trabalhos que analisem a influência da composição química da fase amorfa das pozolanas e sua parcela de contribuição nas reações.

1.1 JUSTIFICATIVA

Neste sentido, visando os efeitos positivos da utilização de MCS, muitos materiais provenientes de resíduos industriais como a cinza volante (CV), o resíduo de cerâmica vermelha (RCV), escórias e outras cinzas produzidas a partir de vários

resíduos agrícolas como cinza da casca de arroz (CCA) e cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) têm sido testadas como adições pozolânicas.

A melhoria obtida através da inclusão de CV pode ser verificada em vários trabalhos científicos na área de concretos e argamassas, como é o caso dos estudos realizados por Jaturapitakkul et al. (2004), Rukzon e Chindaprasirt (2014), Vayghan et al. (2016), Leklou et al. (2016), Zheng et al. (2017). No trabalho de Jaturapitakkul et al. (2004), por exemplo, adotaram-se teores de substituição de 15%, 25%, 35% e 50%. Nas substituições de 15% a 35% os concretos obtiveram resistências à compressão maiores que às dos concretos de referência em todas as idades, até 180 dias. Os concretos com teores de substituição de 25% apresentaram as maiores resistências.

A composição química das CV influenciará sua reatividade pozolânica. Em relação às CV com baixo teor de cálcio, as CV ricas em cálcio apresentam maior reatividade (METHA; MONTEIRO, 2015). Quanto aos óxidos pozolânicos, as CV classe C e classe F apresentam entre 11,8 a 46,4 e 37,0 a 62,1 de sílica, respectivamente, e 2,6 a 20,5 e 16,6 a 35,6 de alumina (HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017).

Uma das fontes alternativas mais promissoras de MCS é a utilização de argila ativada termicamente, seu emprego proporciona benefícios técnicos, ambientais e econômicos. Avet et al. (2016) afirmam que as argilas calcinadas se apresentam como uma alternativa promissora para aumentar os níveis médios de substituição parcial do cimento por pozolanas. As argilas caulínicas possuem uma reatividade pozolânica significativa, e a ativação térmica em temperaturas na ordem de 650°C a 800°C leva à formação de uma fase altamente reativa, a metacaulinita, que leva o material a ser denominado metacaulim (MK). Devido às suas características, diversas pesquisas vêm estudando os benefícios do uso deste material em cimentos e concretos (DUAN et al., 2013; GUNEYISI et al., 2008; MOROPOULOU et al., 2004; VELOSA et al., 2009;).

As argilas calcinadas podem ser obtidas ainda através de resíduos da indústria de cerâmica vermelha, que, no Brasil, devido à grande disponibilidade vêm se tornando uma alternativa atrativa, sendo objeto de recentes estudos (GARG; SKIBSTED, 2016; GONÇALVES, 2007; HANSEN, 2016; OLIVEIRA et al., 2014; SEBASTIANY, 2014; SOUZA, 2003; SOUZA; DAL MOLIN, 2005). A principal diferença que o RCV apresenta em relação ao MK é a composição química. No

trabalho de Hansen (2016) esta diferença pode ser observada através dos resultados de caracterização química. O RCV e o MK apresentam teores de Al_2O_3 de 20,83% e 32,81%, respectivamente, teores de SiO_2 de 62,05% e 57,50%, respectivamente, e teores de Fe_2O_3 , de 11,31% e 2,13%, respectivamente. Esta diferença na composição química pode ter sido responsável pela diferença na reatividade das argilas avaliadas pela autora.

Como visto, os materiais mais comuns empregados como MCS, utilizados atualmente, são subprodutos industriais. Na maioria dos casos a qualidade destes materiais não pode ser controlada durante sua produção, resultando em materiais com características variadas. Logo, a caracterização física, química, mineralógica e morfológica é importante para conhecer seu potencial e otimizar seu uso na produção de concretos e argamassas (ARVANITI et al., 2015a).

A avaliação da reatividade de materiais pozolânicos, como CV, RCV e MK é cada vez mais importante devido a necessidade de produtos cimentícios mais sustentáveis. Desta forma, uma vasta gama de métodos para avaliar a atividade pozolânica foi relatada na literatura. Observou-se que é comum a utilização de mais de um método para investigar a atividade pozolânica, dentre eles, os estudos empregam pelo menos um método químico, que meça o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao longo do tempo e outro que meça uma propriedade física ou mecânica como, por exemplo, resistência a compressão, indicando a extensão da atividade pozolânica (KARIM et al., 2016; LANGAN et al., 2002; LIGUORI et al., 2015; PARROTT et al. 1990; QUARCIONI et al., 2015; RAHHAL; TALERO, 2010; ROCHA et al., 2016; TIRONI et al., 2013;).

No trabalho desenvolvido por Snellings e Scrivener (2016), os autores investigaram a reatividade de diferentes MCS. O MK, a CV, a escória de alto forno (EAF), uma pozolana natural (PN) e PQ obtiveram somatório dos óxidos pozolânicos de 97,91%, 95,50%, 49,67% e 87,48%, respectivamente. Quanto ao teor de amorfos do MK, CV, EAF e PN, os mesmos obtiveram 93%, 71%, 99% e 84%, respectivamente, o PQ foi considerado um material essencialmente cristalino. No ensaio mecânico aos 28 dias, a contribuição da resistência à compressão dos SCMs seguiu a ordem $\text{MK} > \text{EAF} > \text{PN} > \text{CV} > \text{PQ}$, assim apresentada por Snellings e Scrivener (2016). Através dos resultados obtidos pelos autores, percebe-se que o teor de

amorfo gerou maior influência na reatividade dos materiais que o somatório dos óxidos pozolânicos.

Como já mencionado, sabe-se que apenas a fração amorfa das pozolanas será reativa. Desta forma, questiona-se: o somatório de óxidos pozolânicos pode ser considerado como um indicativo da reatividade das pozolanas? A composição química da fração amorfa exerce influência na reatividade das pozolanas? A composição química e mineralógica leva a diferentes comportamentos na atividade pozolânica conforme o método de avaliação empregado?

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar de forma comparativa a influência da composição química e da fração amorfa dos óxidos pozolânicos na reatividade de diferentes materiais cimentícios suplementares sílico-aluminosos.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa visam:

- a) Caracterizar quimicamente, fisicamente, mineralogicamente e morfolologicamente os MCS;
- b) Avaliar o potencial pozolânico dos MCS;
- c) Analisar a influência das características das pozolanas no comportamento pozolânico;
- d) Avaliar a contribuição efetiva da reatividade das adições para o desempenho mecânico das pastas de cimento;
- e) Avaliar a atividade pozolânica em função de mistura padrão com mesmo consumo de cimento;
- f) Estabelecer uma relação entre as características das pozolanas e os diferentes métodos de determinação da atividade pozolânica.

1.3 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Em função das variáveis que influenciam nos resultados das análises, apresentam-se as delimitações da presente pesquisa:

- a) Nas análises, foi empregado o cimento CP V-ARI, que possui até 5% de fíler calcário, isolando o efeito da reação dos carbonatos de cálcio com os aluminatos;
- b) Foram empregadas apenas três tipos de adições minerais sílico-aluminosas, sendo elas o metacaulim, por ser uma pozolana comercial e por conter uma quantidade expressiva de sílica e alumina, resíduos de cerâmica vermelha, por ser uma fonte alternativa de argila calcinada e ser composta de diferentes minerais e conter um teor significativo de óxido de ferro de e cinza volante. O emprego de diferentes pozolanas visou a obtenção de diferentes composições químicas e mineralógicas;
- c) Foi adotado apenas o teor de 25% de substituição de cimento por adição mineral, seguindo o teor especificado pela ABNT NBR 5752:2014, sendo também um teor compatível para a composição de cimento CP IV;
- d) As idades de estudo restringiram-se a 7, 28 e 63 dias, em função da execução do programa experimental dentro do escopo de um mestrado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

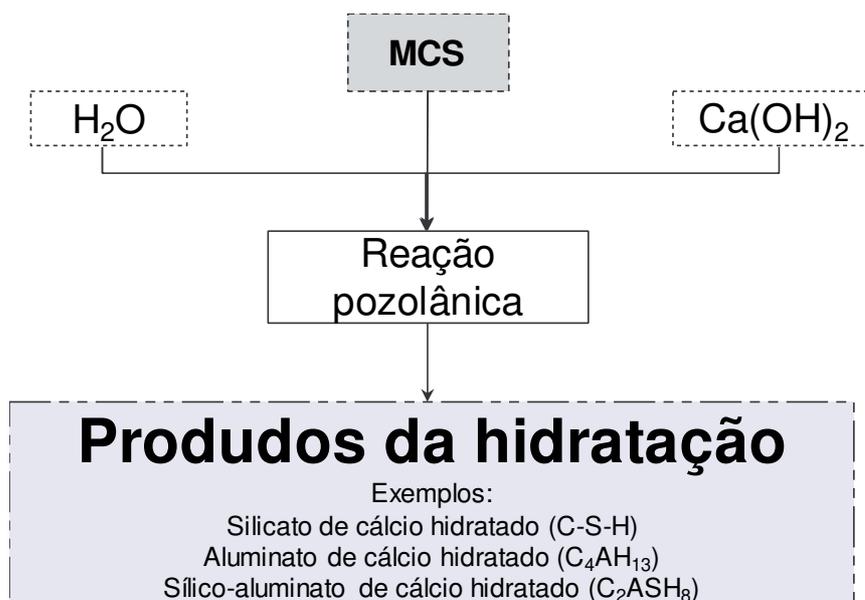
Na revisão bibliográfica deste trabalho foram explorados temas relevantes à pesquisa. O objetivo foi contextualizar a respeito de materiais pozolânicos, logo, foram abordados seus aspectos químicos, físicos, mineralógicos e de estrutura cristalina. Foram apresentados também, diferentes tipos de pozolanas, métodos de determinação de sua reatividade e seu emprego como material cimentício suplementar.

2.1 MATERIAIS POZOLÂNICOS

2.1.1 Conceitos

De acordo com a ASTM 618 (ASTM, 2017) e NBR 12653 (ABNT, 2014), pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos que por si só apresentam pouca ou nenhuma atividade ligante, mas à temperatura ambiente, com o refinamento de suas partículas e na presença de água, apresentam atividade aglomerante, reagindo quimicamente com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) para formar materiais com propriedades aglomerantes (Figura 1).

Figura 1 - Esquema da reação pozolânica

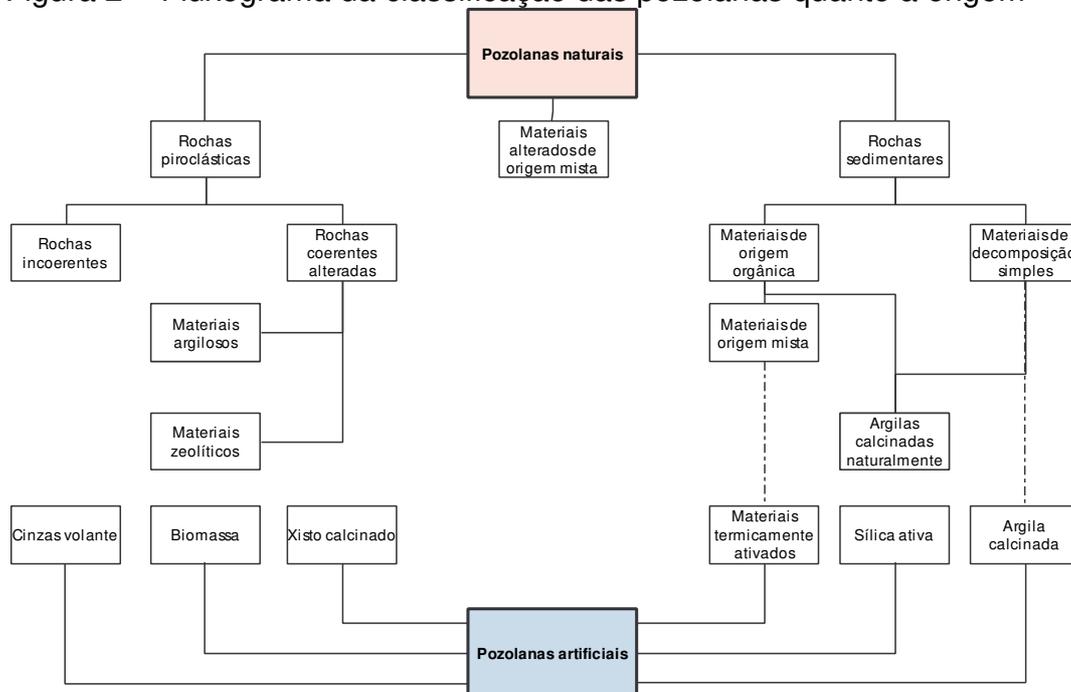


Fonte: Dados compilados de Ramachandran et al. (2002).

Uma vez que o material satisfaz as condições citadas no parágrafo anterior, é necessário agrupá-lo de acordo com alguns critérios que facilitam uma avaliação prévia de seu desempenho e de suas características químicas e físicas (ZAMPIERI, 1989). A NBR 12653 (ABNT, 2014) padronizou alguns critérios a serem seguidos, os quais serão descritos adiante nos itens 2.1.2 e 2.1.3.

A NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica as pozolanas em dois grandes grupos, naturais: materiais de origem vulcânica, normalmente com composição mineralógica ácida ou de origem sedimentar; artificiais: materiais submetidos a elevadas temperaturas ou subprodutos industriais com atividade pozolânica. Ainda segundo essa especificação, as pozolanas artificiais são subdivididas em argilas calcinadas: argilas submetidas à elevadas temperaturas que normalmente variam entre 650°C e 800°C, com intuito de garantir sua reação com hidróxido de cálcio; cinzas volantes, que são resíduos advindos da queima de carvão mineral, que ao serem finamente moídos apresentam atividade pozolânica; produtos não convencionais, tais como escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais e rejeito de carvão mineral. A Figura 2 apresenta o esquema detalhado, elaborado por Massazza (1993), da classificação dos materiais pozolânicos de acordo com a origem.

Figura 2 - Fluxograma da classificação das pozolanas quanto a origem



Fonte: Traduzido de Massazza (1993, p. 186).

A NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica os materiais pozolânicos, tendo por base sua origem, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das pozolanas

Classificação	Descrição
Classe N	Pozolanas naturais e artificiais que estão em conformidade com os requisitos descritos na NBR 12653/2014, como alguns materiais vulcânicos que apresentam composição mineralógica ácida, silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.
Classe C	Cinzas volantes advindas da queima de carvão mineral, que estão em conformidade com os requisitos descritos na NBR 12653/2014.
Classe E	Qualquer material pozolânico, que se diferem das classes anteriores, conforme estabelecido na NBR 12653/2014.

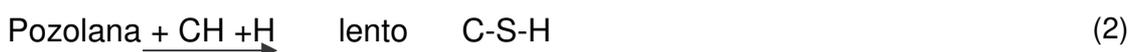
Fonte: NBR 12653 (2014, p. 2-3).

Segundo Metha e Monteiro (2015), a reação entre a pozolana e o Ca(OH)_2 é denominada reação pozolânica. Com relação à principal reação de formação de C-S-H, a comparação entre cimento Portland e cimento Portland pozolânico, facilita o entendimento das diferenças de comportamento, conforme Equações 1 e Equações 2.

Cimento Portland



Cimento Portland Pozolânico



Onde:

C_3S = Silicato tricálcico;

H = Água;

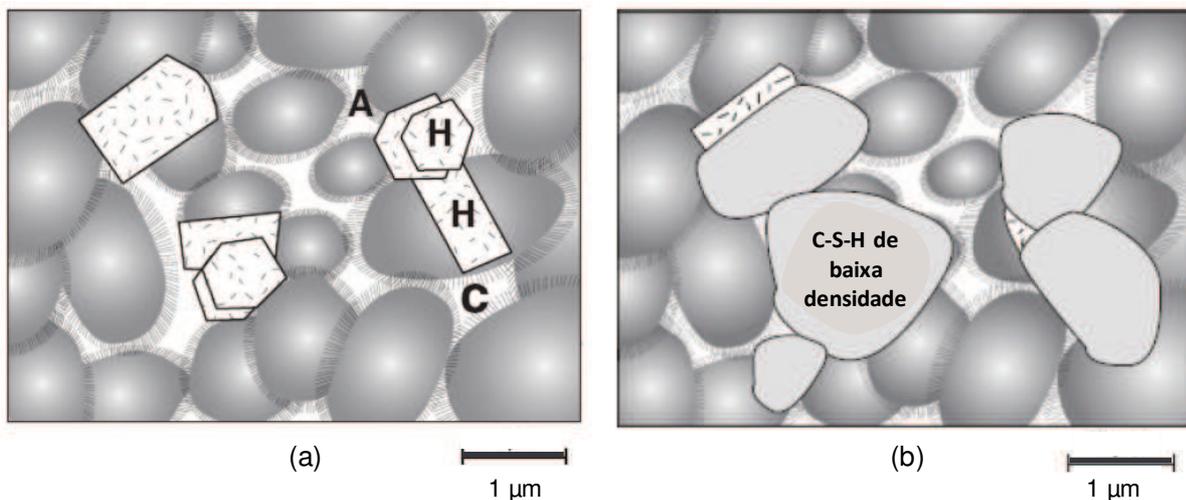
C-S-H = Silicato de cálcio hidratado;

CH = Hidróxido de cálcio.

As consequências técnicas do emprego de cimentos pozolânicos são oriundas de três aspectos da reação pozolânica: primeiro, reação lenta, reduzindo o calor de hidratação das pastas de cimento e o desenvolvimento da resistência; segundo, ao invés de produzir CH a reação consome, tendo um impacto positivo na durabilidade da pasta hidratada em ambientes ácidos; e terceiro, os produtos da reação pozolânica são eficientes no enchimento de espaços capilares, melhorando a resistência e a impermeabilidade do sistema. A Figura 3(a) apresenta o efeito da

adição pozolânica em uma pasta de cimento hidratada onde “A” ilustra agregação de partículas de C-S-H, o “H” representa produtos cristalinos hexagonais na forma de grandes cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. “C” representa vazios existentes quando os espaços, outrora ocupados por água, não estão preenchidos com os produtos de hidratação do cimento. A Figura 3(b) apresenta pasta de cimento Portland pozolânico hidratada, nela é possível constatar que os vazios capilares foram preenchidos ou tiveram seu tamanho reduzido, e os cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram substituído por C-S-H adicional de baixa densidade (METHA; MONTEIRO, 2015).

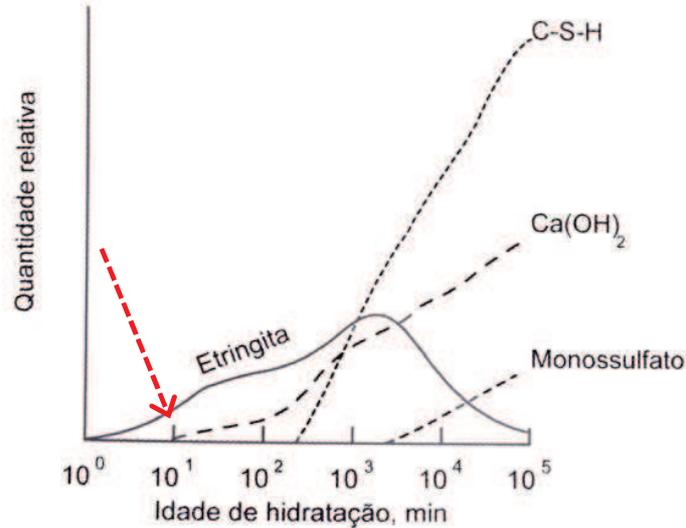
Figura 3 - Representação esquemática de pasta de cimento Portland hidratada (a) e pasta de cimento Portland pozolânico hidratada (b)



Fonte: Traduzido de Metha e Monteiro (2015).

De acordo com Ramachandran et al. (2002) nas primeiras 8 horas de hidratação do cimento, cerca de 25% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são gerados do total produzido aos 30 dias de idade. A Figura 4 apresenta os produtos de hidratação em pasta de cimento Portland ao longo do tempo em escala logarítmica. É possível observar que em alguns minutos de hidratação já existe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível para reagir com a pozolana, caso esta esteja presente no sistema (METHA; MONTEIRO, 2008).

Figura 4 - Curvas características da formação de produtos de hidratação em pasta de cimento Portland, ao longo do tempo

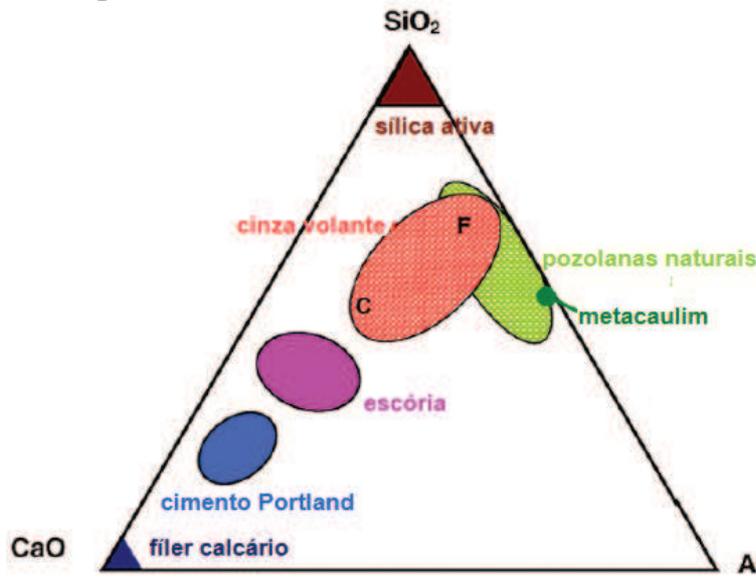


Fonte: Metha e Monteiro (2015).

Contudo, as vantagens de se utilizar MCS dependerá de vários fatores: composição química e mineralógica, finura e forma das partículas, área superficial específica, relação água/aglomerante da mistura e a quantidade de adição (DAL MOLIN, 2010).

2.1.2 Características químicas

Os materiais que são definidos como pozolânicos caracterizam-se não somente por apresentarem origens variadas, mas também por exibirem composições bastante diversificadas (Snellings et al., 2012; ZAMPIERI, 1989). De forma a possibilitar uma melhor visualização da composição química e a variabilidade dos MCSs mais usados, a Figura 4 apresenta um diagrama ternário de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. O teor de MgO e Fe_2O_3 são ignorados neste diagrama. A Figura 5 também pode ser útil para estimar o impacto da incorporação dos MCSs na química dos cimentos misturados e pode, eventualmente, ser usada para prever os produtos da reação pozolânica destes materiais (LOTHENBACH et al., 2011; SNELLINGS et al., 2012).

Figura 5 - Diagrama ternário CaO-SiO₂- Al₂O₃ dos materiais cimentícios

Fonte: Traduzido de Lothenbach et al. (2011, p. 1245).

NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece alguns requisitos químicos a serem seguidos pelos materiais pozolânicos, os quais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Exigências químicas segundo a NBR 12653:2014

Propriedades (%)	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO ₃	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Fonte: Adaptado de NBR 12653 (2014).

Massazza (1994) explica que o percentual de SiO₂ presente nas fases ativas é um dos principais fatores que influenciam no potencial pozolânico de um material. O percentual de sílica está relacionado com a cal consumida e pode variar entre 45% a 85%. O autor salienta que o papel desempenhado por outros compostos, como a alumina, ao longo do tempo de conclusão da reação pozolânica não devem ser negligenciados.

A SiO₂ e a Al₂O₃ encontrados em materiais pozolânicos, ao serem combinados com Ca(OH)₂ e água formam C-S-H e C-A-H. A reatividade dos materiais pozolânicos pode ser influenciada por vários fatores, todavia, estudos indicam que a reação pozolânica depende principalmente do SiO₂ e do Al₂O₃

disponíveis para reagir com CH (MATIAS et al., 2014a; HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017).

Adições de MCS são conhecidas por reduzir a expansão e a degradação do concreto devido a manifestações patológicas. Todavia, estudos apontam que materiais ricos em Al_2O_3 são mais eficazes no controle da expansão do que aqueles compostos apenas por SiO_2 (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012a; CHAPPEX; SCRIVENER, 2012b; CHAPPEX; SCRIVENER, 2013; RAMLOCHAN et al., 2003; RAMLOCHAN et al., 2004;).

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) permite ter uma análise elementar dos óxidos presentes em uma amostra, de acordo com Záleská et al. (2018), é o método mais adequado para este fim. Segundo os autores, na composição dos óxidos obtidos, a SiO_2 e Al_2O_3 devem prevalecer, caso contrário, o material não seria capaz de reagir com o $Ca(OH)_2$ para formar as fases de CSH e CAH. Desta forma, um limite inferior para o conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 deve ser levado em consideração. O critério simples estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2014) e ASTM C618 (ASTM, 2017) determina que o somatório dos óxidos de $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ presentes nas pozolanas deva ser de no mínimo 70% em massa. Este requisito é útil em uma avaliação básica da presença de SiO_2 e Al_2O_3 .

A NBR 12653 (ABNT, 2014) controla os teores de SO_3 e de N_2O , visto que, a presença desses elementos quando encontrados em quantidades acima do especificado em norma podem prejudicar as matrizes cimentícias, provocando expansão nas primeiras horas de hidratação das partículas de cimento Portland, podendo provocar fissurações, acarretando na perda de resistência e redução da durabilidade (TOSUN, 2006; SILVA; KUPEIMAN, 2008).

De acordo com Záleská et al. (2018), os materiais pozolânicos podem apresentar compostos como sulfatos e álcalis. No entanto, de acordo com os autores, esses componentes podem não afetar negativamente as propriedades pozolânicas do material. Se as análises do potencial pozolânico forem positivas, os autores recomendam testes adicionais para investigar a influência das adições em matrizes cimentícias.

2.1.3 Características físicas

O desempenho de MCS no concreto é dependente de suas características físicas e químicas, que variam de acordo com a natureza e fonte dos mesmos. A finura é uma das propriedades físicas mais importantes no controle da reatividade dos MCS, e no desenvolvimento da resistência de misturas com aglomerantes. De acordo com Arvaniti et al. (2015b), a redução do tamanho médio da partícula aumenta a taxa de dissolução do MCS, contribuindo com o aumento da atividade pozolânica, tendo por consequência o desenvolvimento de produtos de hidratação mais fortes que conferem ao concreto o aumento do seu desempenho a longo prazo. As partículas de dimensões reduzidas, inferiores a 10 μm por exemplo, facilitam também a nucleação e o crescimento de produtos de hidratação do cimento nas superfícies do MCS, colaborando com a aceleração de hidratação precoce do cimento, contribuindo com o desenvolvimento da força (STARK; MUELLER, 2003).

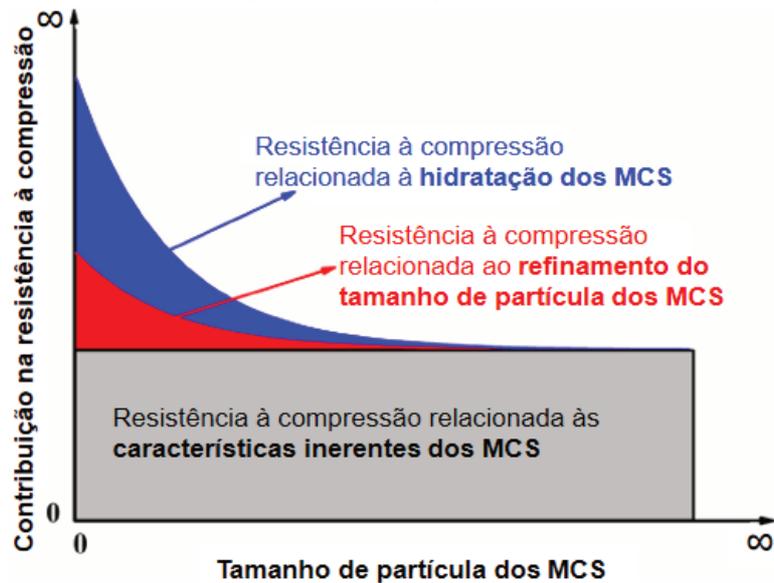
Ramlochan et al. (2003) explicam que a finura da pozolana influencia na velocidade que o Al_2O_3 se torna disponível para reação, o que pode ser benéfico para aumentar a velocidade de desenvolvimento das resistências. No entanto, no que concerne à durabilidade, Arvaniti et al. (2015b) destacam que a redução do tamanho das partículas dos MCS para além do valor ótimo, além de contribuir com o aumento dos custos devido a moagem, pode induzir a um aumento do teor de poros capilares, o que pode levar ao aumento da taxa de absorção de água das misturas de concreto, afetando a retração e a durabilidade.

O primeiro princípio no qual se baseia a melhoria da resistência de um material poroso é a redução da porosidade. Em materiais granulares, isto pode ser feito simplesmente aumentando a distribuição de tamanho das partículas. Sendo assim, devido ao menor tamanho das partículas das pozolanas (em alguns casos de 10 a 100 vezes menor que os grãos de cimento) é possível que o material atue na forma de fíler, preenchendo espaços vazios entre os grãos de cimento, reduzindo a porosidade na matriz, o que implica em uma menor permeabilidade de fluídos no concreto (VERNET, 2004; SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008).

Corroborando com os autores supracitados, Liu et al. (2018) afirmam que com a diminuição do tamanho das partículas dos MCSs a área superficial e os produtos de hidratação aumentam gradualmente. Portanto, pode-se deduzir que não ocorre

um incremento na resistência à compressão a partir de determinada dimensão dos MCSs. A Figura 6 apresenta o diagrama esquemático do efeito do tamanho das partículas dos MCSs na resistência à compressão das pastas de cimento.

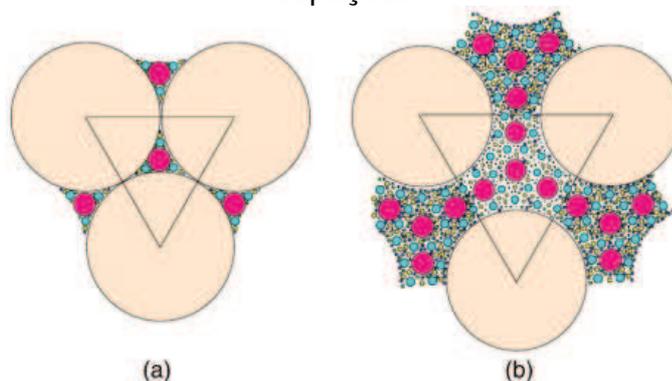
Figura 6 - Diagrama esquemático do efeito do tamanho das partículas dos MCSs na resistência à compressão das pastas de cimento



Fonte: Traduzido de Liu et al. (2018).

A Figura 7 (a) apresenta o esquema de empacotamento onde, pequenas partículas ocupam os espaços deixados entre as maiores, entretanto, em concretos feitos apenas com tal arranjo de empacotamento, a trabalhabilidade é afetada negativamente. A Figura 7 (b) mostra que, para combinar a redução da porosidade com boa trabalhabilidade é necessário aumentar a proporção de finos, assim, haverá a separação das partículas maiores permitindo que elas se movam (VERNET, 2004).

Figura 7 - Ilustração esquemática de (a) empacotamento e (b) empacotamento espaçado



Fonte: Vernet (2004, p. 326).

As características primárias avaliadas em pós são área superficial específica, forma, densidade e distribuição do tamanho das partículas. A superfície específica é a propriedade mais comum usada para descrever a finura do cimento e de MCS. Todavia, não fornece informações da distribuição real do tamanho das partículas, um parâmetro importante no desempenho do concreto (STARK; MUELLER, 2003).

A fragmentação das partículas dos MCS é necessária para ativar as reações químicas, estas reações são proporcionais à superfície específica do material, que geralmente varia com o inverso do tamanho das partículas (CALLIGARIS et al., 2015).

A maneira mais simples de avaliar a finura dos MCS é através de uma análise de peneiramento, já que não é necessária instrumentação especializada, utilizada em outros métodos. Todavia, a informação obtida a partir da análise de peneiramento é mais limitada do que a obtida através de métodos mais sofisticados, já que, o procedimento de análise de peneiramento mais utilizado emprega apenas um tamanho de peneira (ARVANITI et al., 2015a).

A NBR 12653:2014, por exemplo, estabelece o percentual máximo de 20% de material retido na peneira de 45 μ m, sendo este o único parâmetro físico para classificação de uma pozolana. De acordo com a norma, o método de peneiramento também pode ser usado como uma alternativa de calcular a área através dos diâmetros das partículas, entretanto, é um método considerado rudimentar. A ASTM C618 (ASTM, 2017) especifica o máximo de 34% em massa de material retido na peneira de 45 μ m.

A análise de tamanho de partícula através da análise de imagem por microscopia é uma técnica de medida direta que possibilita a realização de medidas relativas não só ao tamanho, mas também à forma das partículas. O método é bastante útil quando os grãos são muito pequenos (1 a 25 μ m) ou estão inseridos em matriz sólida (KING, 1984).

A técnica supracitada requer a análise de uma quantidade estatisticamente significativa e o processo é composto por algumas etapas: (1) preparo da amostra, (2) formação da imagem, (3) aquisição e digitalização da imagem, (4) pré-processamento e realce, (5) segmentação, (6) pós-processamento, (7) realização das medidas (formato, tamanho, contagem ou outro parâmetro adotado pelo

laboratorista) e (8) processamento, análise e apresentação dos dados (PAPINI, 2003).

Existem métodos utilizados para caracterizar partículas de cimento Portland que normalmente são adotados para caracterização de MCS. Contudo, estes métodos podem não ser suficientemente precisos para caracterizar estes materiais. Como é o caso do método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Este método parte do princípio que as partículas do material ensaiado são esféricas, logo, em partículas que possuem morfologia lamelar, por exemplo, o método pode não ser preciso nos resultados (OLIVEIRA, 2007). O método de Blaine é vastamente utilizado na determinação da superfície específica de materiais em pó, no Brasil é regulamentado pela NBR 16372 (ABNT, 2015).

Neste método, a finura do cimento é determinada como superfície específica, observando-se o tempo necessário para que uma quantidade fixa de ar flua através de uma camada de cimento compactada, de dimensões e porosidade especificadas (NBR 16372:2015).

O método de Blaine é comparativo, portanto, é necessária uma amostra referência, com superfície específica conhecida para calibração do aparelho. O material referência deve ter forma, distribuição de tamanho de partícula e superfície específica semelhantes às do material ensaiado, caso contrário, não será uma comparação válida (ARVANITI et al., 2015a; NBR 16372:2015).

O método de Blaine é considerado simples e rápido (POTGIETER; STRYDOM, 1996). No entanto, sofre de uma série de limitações, o método não é indicado a materiais que apresentem partículas muito finas ou micro-porosas, não considera áreas em locais côncavos e poros internos conectados com a área externa, o que resulta, em alguns casos, em uma superfície específica inferior a real (MEDINA, 2011).

Em contraste com o método de Blaine, a técnica desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, denominado BET em homenagem aos criadores, é uma medida representativa da superfície específica. Baseia-se na técnica de adsorção de um gás na superfície de um sólido, incluindo poros superficiais e fissuras que as moléculas de gás tenham acesso. O nitrogênio é o gás mais utilizado, mas qualquer outro gás inerte, a princípio, pode ser empregado (ARVANITI et al., 2015b).

O método de BET, consiste na determinação da quantidade de adsorbato para formar uma camada monomolecular sobre a superfície do material avaliado. Para este fim são utilizadas equações a partir de isotermas, através das quais, pode-se avaliar o número necessário de moléculas para formar uma monocamada. A área ocupada pela molécula do gás é conhecida (estimada), podendo-se calcular a superfície específica do material (SANTANA et al., 2012).

Antes da análise BET é necessário remover gases e vapores da amostra, já que os mesmos podem interferir na determinação da superfície específica. Esse procedimento é conhecido como degaseificação. Normalmente, as amostras são degaseificadas, antes das medições, por aquecimento a uma dada temperatura. A temperatura usada na degaseificação dependerá do material ensaiado, podendo ser conduzida à temperatura ambiente (20°C à 25°C) quando as análises são feitas em materiais que podem sofrer alterações estruturais quando submetidos a elevadas temperaturas (CLAUSEN; FABRICIUS, 2000).

2.1.4 Características mineralógicas e estrutura cristalina

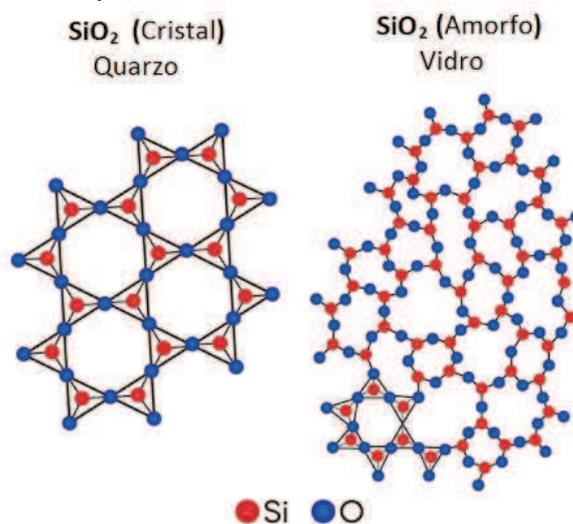
A reação pozolânica é governada pelos conteúdos de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ e a superfície específica da pozolana, como relatado anteriormente, no entanto, de acordo com Massazza (1993), isso só se aplica aos estágios iniciais da reação pozolânica, enquanto que em idades mais longas, a reação pozolânica é controlada principalmente pelo conteúdo ativo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Todavia, de acordo com Walker e Pavía (2011) uma fração da SiO_2 e da Al_2O_3 pode não ser ativa, logo, a composição química não pode ser investigada isoladamente e, desta forma, a mineralogia e o total de amorfo das pozolanas devem ser levados em consideração.

Segundo Keppert et al. (2017), o parâmetro mais importante que afeta a qualidade das adições pozolânicas é o conteúdo das fases amorfas, visto que, somente a parte amorfa participa das reações de hidratação, os minerais cristalinos constituem um componente passivo, isto é, atuam como fíler.

De acordo com Massazza (1994), a atividade pozolânica de um material dependerá de dois fatores, os quais são: quantidade máxima de Ca(OH)_2 que uma pozolana pode combinar e a taxa de ocorrência em função do tempo. Estes fatores dependem da natureza das pozolanas, e principalmente, da qualidade e quantidade das fases ativas (grau de amorfismo). Um exemplo prático é o caso da cristobalita e

quartzo. Ambos são constituídos de sílica, porém a cristobalita apresenta maior reatividade em comparação ao quartzo. A Figura 8 apresenta o arranjo molecular de estruturas cristalina e amorfa compostas de sílica.

Figura 8 - Representações esquemáticas de estruturas cristalina e amorfa da sílica

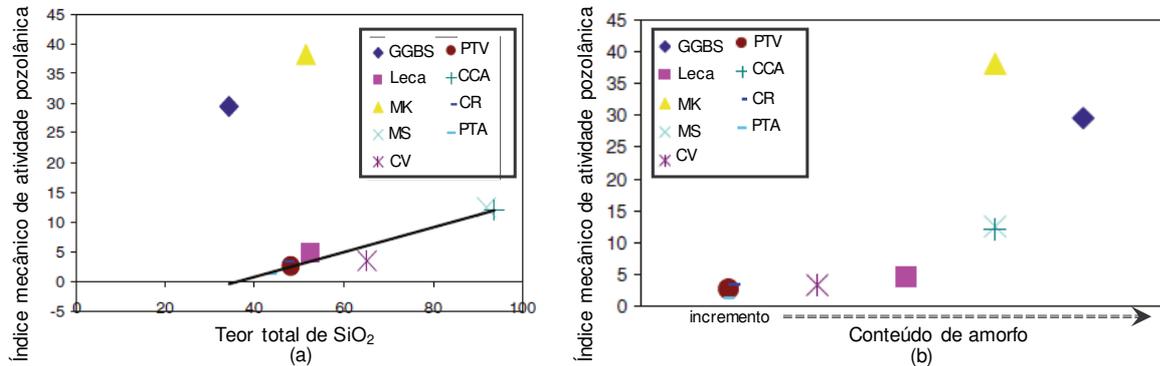


Fonte: Pontes (2011, p. 19).

Walker e Pavía (2011) avaliaram as propriedades que afetam o desempenho das pozolanas. As propriedades avaliadas foram: tamanho das partículas, superfície específica, estrutura amorfa, composição química e mineralógica. Os autores concluíram que as pozolanas mais amorfas são as mais reativas e que o grau de amorfismo determina a atividade pozolânica em extensão superior a qualquer outra propriedade da pozolana. A Figura 9 apresenta o resultado obtido pelos autores, nela observa-se que a reatividade da pozolana está relacionada com o teor total de SiO_2 (a) mas que o teor de amorfo apresenta influência mais significativa (b) na reatividade das pozolanas avaliadas.

A Figura 9 apresenta o resultado obtido pelos autores, nela observa-se que o aumento do teor de sílica da pozolana resulta em índices mecânicos mais altos. No entanto, existem duas exceções significativas: escória granulada de alto forno (GGBS) e argila calcinada (AC). A alta resistência que as argamassas com estas duas pozolanas conferem pode ser atribuída ao seu efeito de preenchimento físico (elas estão entre as que apresentam menor finura e maior área superficial) e à sua reatividade química (a AC possui o mais alto índice químico, enquanto a GGBS contém pelo menos 75% mais cálcio do que qualquer outra pozolana).

Figura 9 - Relação entre o teor de sílica e a reatividade (índice mecânico) (a) e relação entre aumento do conteúdo de amorfo e reatividade (índice mecânico) (b)



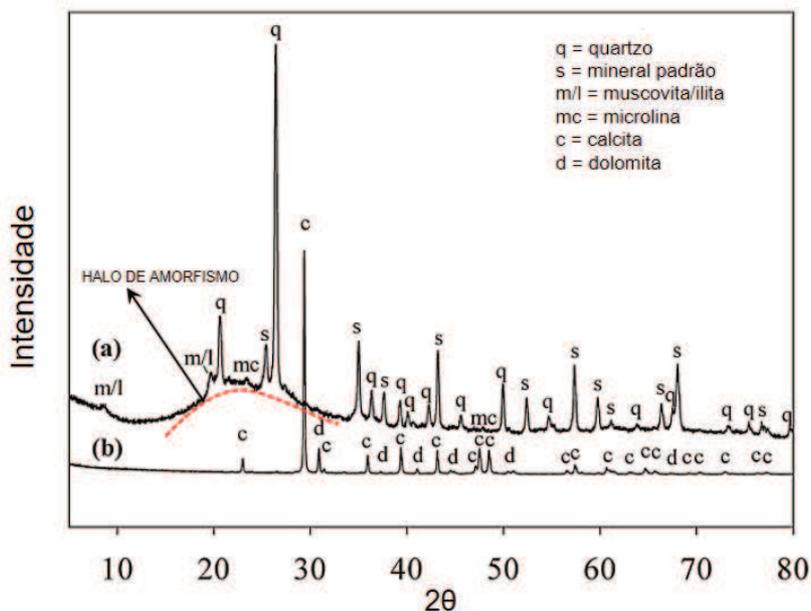
Escória granulada de alto forno (GGBS); Argila expandida (Leca); Metacaulim (MK); Microsílica (MS); Cinza volante (CV); Pó de tijolo vermelho (PTV); Cinza da casca de arroz (CCA); Cerâmica de revestimento (CR); Pó de tijolo amarelo (PTA).

Fonte: Adaptado e traduzido de Walker e Pavía (2011).

A difração de raios-X (DRX) é uma análise que fornece resultados das fases cristalinas presentes nos materiais analisados. As principais vantagens desta técnica é a facilidade e velocidade de medição e sua precisão em comparação a métodos tradicionais (Snellings et al, 2014).

Gobbo (2009) descreve que a quantificação das fases a partir do DRX é realizada através das intensidades dos picos do difratograma, que apresentam uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase presente e representam também a proporção das fases na amostra. O autor salienta que a presença de grandes quantidades de fases amorfas altera a linha de base horizontal (*background*) dos difratogramas, causando seu arqueamento, o qual recebe o nome de “halo de amorfismo”, comum em difratogramas de materiais pozolânicos. Em estruturas cristalinas os difratogramas não apresentam esta alteração, e o *background* permanece horizontalizado. A Figura 10 apresenta os difratogramas obtidos através da técnica de DRX, por Gualtieri et al. (2015), para amostra de (a) metacaulim e (b) calcário. No difratograma do MK é possível observar o arqueamento da linha de base horizontal, causada pela fase amorfa característica deste material, o calcário, por sua vez, apresenta estrutura cristalina.

Figura 10 - DRX do (a) partículas amorfas e (b) partículas cristalinas



Fonte: Traduzido de Gualtieri et al. (2015).

O método do padrão interno tem sido o mais utilizado na análise dos resultados de DRX para quantificação do teor de material amorfo. Neste método, as intensidades dos picos característicos das fases cristalinas das amostras são relacionadas com o padrão interno. A análise é realizada através da adição de um padrão interno, como por exemplo óxido de zinco (ZnO), fluoreto de lítio (LiF) e fluoreto de cálcio (CaF_2), onde é fundamental que os picos do padrão interno não se sobreponham sobre os picos da amostra a ser analisada (GOBBO, 2009; HOPPE FILHO, 2008; IBÁÑEZ et al., 2013).

Ao se aplicar o método do padrão interno juntamente com o método de Rietveld, é possível obter diversas informações sobre as fases presentes na amostra, tais como suas características cristalográficas, tamanho de cristalito, grau de deformação estrutural, quantificação das fases cristalinas e conteúdo de amorfo. A proporção da fase amorfa pode ser obtida através do cálculo de cristalinidade, onde o somatório das áreas dos picos cristalinos e a área líquida do halo de amorfo são medidos (CORDEIRO et al., 2014; GOBBO, 2009; GOMES, 2016).

A composição química da porção amorfa tem sido estimada com base nos teores dos óxidos determinados na amostra, através da técnica de FRX, e no conteúdo dos minerais presentes, obtido a partir do refinamento de Rietveld. Desta forma, os teores dos óxidos presentes na fase amorfa são calculados como a diferença entre o teor de óxido determinado pela FRX e os teores dos óxidos que

foram detectados na fase cristalina (KEPPERT et al., 2017; SINGH; SUBRAMANIAM, 2016a; SINGH; SUBRAMANIAM, 2016b). Keppert et al. (2017) afirmam que este processo fornece apenas estimativas pois o limite de detecção da técnica de DRX é cerca de 1%.

2.1.5 Métodos de determinação da reatividade dos MCS

As adições minerais empregadas em concretos e argamassas acarretam a necessidade da realização de estudos criteriosos sobre as propriedades destas adições, já que as mesmas influenciam diretamente as propriedades dos materiais com elas produzidos. Denomina-se “atividade pozolânica” como sendo o parâmetro que avalia a reatividade da pozolana, ou seja, a sua capacidade de se combinar com uma determinada quantidade de Ca(OH)_2 formando produtos sílico-aluminosos adicionais na pasta hidratada.

De acordo com Donatello et al. (2010), a atividade pozolânica pode ser determinada por métodos diretos e indiretos. Os métodos indiretos podem avaliar as propriedades físicas e mecânicas de uma amostra como, por exemplo, condutividade elétrica e resistência à compressão. Os métodos diretos, por sua vez, avaliam a atividade pozolânica através do monitoramento da presença de Ca(OH)_2 e o quanto ela reduz em função do tempo à medida que a reação pozolânica prossegue. Análise termogravimétrica, difração de raios-X e Frattini são exemplos de métodos diretos de avaliação da atividade pozolânica. Os métodos que serão apresentados adiante baseiam-se na ideia de que as pozolanas têm a capacidade de reagir com hidróxido de cálcio formando materiais com propriedades aglomerantes (PONTES, 2011).

2.1.5.1 2.1.5.1 Métodos químicos

2.1.5.1.1 Método de Chapelle

O método de Chapelle é quantitativo e direto, expressando o resultado em miligrama de Ca(OH)_2 fixado por grama do material. Indiretamente, também expressa o efeito da finura do material em sua reatividade pozolânica, sendo este um fator para a escolha do método em relação ao de Frattini (método químico

abordado no item 2.2.1.2) (ZÁLESKÁ et al., 2018). De acordo com a norma NBR 15895 (ABNT, 2012), para o material ser considerado pozolânico o valor mínimo de fixação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /grama de amostra é de 436 mg.

No Brasil o método de Chapelle modificado é normatizado pela NBR 15895 (ABNT, 2010). Este método propõe que a mistura de 1g de pozolana com 2 g de CaO em 250 ml de água destilada, isenta de CO_2 , sejam adicionadas dentro do frasco Erlenmeyer hermeticamente fechado e submetido a banho-maria pré-aquecido à temperatura de $90 \pm 5^\circ\text{C}$, mantido em agitação à temperatura constante durante 16 horas. Após as 16 horas é adicionada 250 ml de solução de sacarose, agitada por 15 min e filtrada. O cálculo do índice de atividade pozolânica Chapelle é realizado pela Equação 3.

$$I_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (3)$$

Onde:

m_2 é a massa de material pozolânico, expressa em gramas (g);

V_2 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com amostra, expresso em mililitros (mL);

V_3 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco, expresso em mililitros (mL);

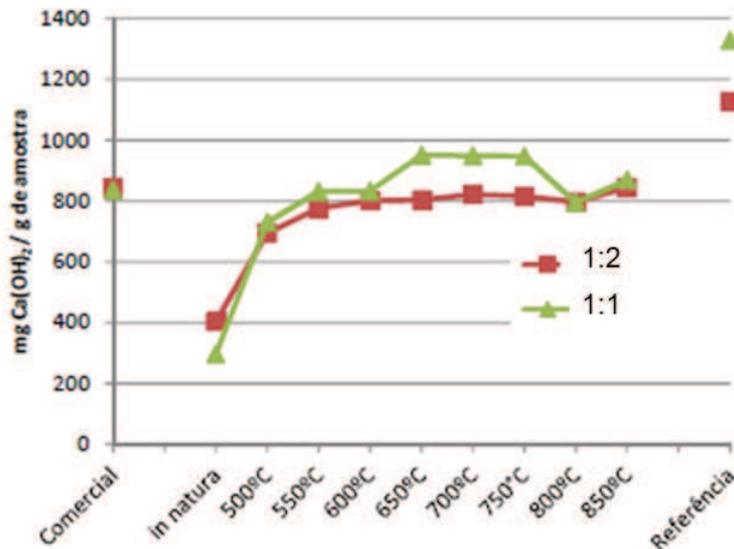
F_c é o fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M;

1,32 é a relação molecular $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$.

O ensaio de Chapelle avalia a pozolanicidade de um material baseando-se na reação química cal-pozolana. Segundo Quarcioni et al. (2015), o método proposto originalmente por Chapelle avalia a solução contendo a proporção pozolana:CaO 1:1, esta proporção é alterada no método de Chapelle modificado para 1:2, tornando a avaliação entre amostras mais precisa. A segunda alteração que o método sofreu foi o incremento de agitação constante (MADALENA, 2013).

Garcia (2013) realizou estudo comparativo entre as duas proporções de CaO. De acordo com o autor, ao se empregar a proporção 1:2, conforme normatizado pela NBR 15895 (ABNT, 2010), os resultados apresentaram um comportamento mais acentuado de valores, levando o autor a supor que a fixação de cálcio pela pozolana foi favorecida resultando em maior quantidade de CaO disponível para reagir com a pozolana, favorecendo a atividade pozolânica das argilas calcinadas em diferentes temperaturas e ensaiadas nesta condição (Figura 11).

Figura 11 - Resultado do ensaio Chapelle comparando duas proporções de CaO



Fonte: Garcia (2013, p. 126).

2.1.5.1.2 Método de Fratini

Fratini é considerado um método direto, criado por Nicola Fratini, para avaliar a pozolanicidade de cimentos. Embora o método de Fratini tenha sido criado para avaliar a atividade pozolânica do cimento, este método vem sendo amplamente utilizado para medir a atividade pozolânica de argilas calcinadas (DONATELLO et al., 2010; PONTES, 2011; SNELLINGS; SCRIVENER, 2016; TIRONI et al., 2012; TIRONI et al., 2013; TIRONI et al., 2014; TIRONI et al., 2017;) e cinza volante (CARSANA et al., 2014; DONATELLO et al., 2010; PONTES, 2011; RAHHAL; TALERO, 2004; SNELLINGS; SCRIVENER, 2016; ZÁLESKÁ et al., 2018).

Dentre os métodos de titulação química, o teste de Fratini é padronizado e determina com precisão a atividade pozolânica de cimentos com adição. O teste mede o consumo de CH liberado durante a hidratação do cimento Portland, apresentando uma sensibilidade às características químicas das pozolanas e à presença de alumina da mistura (TIRONI et al., 2013).

De acordo com a NBR 5753:2016, que regulamenta o método no Brasil, o ensaio deve ser realizado em ambiente estático a temperatura constante. A determinação da concentração de CaO e OH é realizada por titulação em amostras compostas por 20 g de material cimentício e 100 ml de água deionizada a 40 °C, que permaneceram armazenadas em estufa com mesma temperatura até 8 e 15 dias, porém, se o resultado do ensaio aos 8 dias for satisfatório é desnecessária a

continuação do ensaio aos 15 dias. A curva que representa a solubilidade de íons cálcio na presença de álcalis é regida pela Equação 4. A Figura 12 apresenta o gráfico de pozolanicidade segundo o ensaio de Fratini.

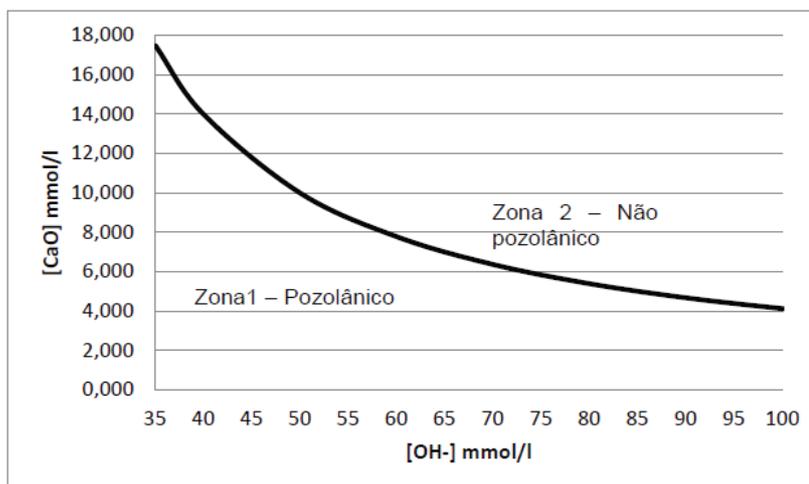
$$[CaO] = \frac{350}{([OH] - 15,0)} \quad (4)$$

Onde:

CaO = íons cálcio (expressos como óxido de cálcio), expressos em milimoles por litro (mmol/L);

OH = concentração de íons hidroxila, expressa em milimoles por litro (mmol/L).

Figura 12 - Gráfico de pozolanicidade segundo o ensaio de Fratini



Fonte: Pontes (2011, p. 23).

De acordo com a NBR 5753 (ABNT, 2016), caso não se disponha do gráfico de Fratini a análise pode ser realizada a partir da comparação entre o CaO obtido em ensaio e a máxima concentração teórica calculada a partir da Equação 4. Desta forma, o cimento será considerado pozolânico quando o CaO obtido em ensaio for inferior ao calculado.

Os resultados situados abaixo da curva de solubilidade indicam a remoção de Ca^{2+} da solução que é atribuída à atividade pozolânica. Os resultados situados na curva de solubilidade apresentam zero atividade pozolânica e os resultados acima da linha correspondem a nenhuma atividade pozolânica. É fundamental não haver outra fonte de cálcio solúvel presente no sistema, pois a lixiviação do cálcio invalidaria o ensaio (DONATELLO et al., 2010). De acordo com este ensaio, quanto

maior a quantidade de Ca^{2+} consumida pela reação pozolânica, menor a concentração de íons hidroxila (OH) encontrada na solução de teste (CARSANA et al., 2014).

A reatividade pozolânica é fortemente influenciada pela relação água/aglomerante (a/agl) e pela temperatura (uma vez que temperaturas mais altas aceleram grandemente a taxa de reação dos MCS) (AMBROISE et al., 1985; LOTHENBACH et al. 2011), que são diferentes nos métodos de Fratini e IAP (método mecânico abordado no item 2.2.3). No ensaio de Fratini a relação a/agl aumenta dez vezes e a temperatura aumenta de 20 para 40 °C, ambos os fatores aumentam o consumo de CH. Quanto maior o teor de água da mistura, maior será a taxa de combinação da cal. A reação pozolânica é mais lenta em pasta, onde ocorre a redução da relação a/agl, que na solução de dispersão do método de Fratini. É devido à queda severa na mobilidade dos compostos que reagem a posterior reação pozolânica na pasta, podendo impedir sua progressão (Massazza, 2003; TIRONI et al., 2013).

Com base em suas pesquisas sobre MCS, Donatello et al. (2010) realizaram uma comparação entre diferentes métodos de avaliação da pozolanicidade desses materiais. Os autores relataram que, para uma comparação objetiva, a diferença de métodos em termos de tempo de cura, temperatura de ensaio e relação cal:pozolana deve ser levada em consideração. No estudo uma correlação linear significativa entre os testes de Fratini e IAP foi encontrada ($R^2= 0,86$). Para correlacionar os resultados dos testes foi necessário quantificar os resultados do teste de Fratini. Isto foi conseguido através da diferença entre o resultado da concentração de cálcio da amostra [CaO] e a máxima concentração teórica obtida pela Equação 1, expressa como a porcentagem máxima do CaO teórico removido.

Tironi et al. (2013) adotaram a correlação proposta por Donatello et al. (2010) para avaliar os resultados de Fratini e IAP. Os autores não obtiveram correlação significativa entre os métodos, resultado contrário ao relatório de Donatello et al. (2010).

Ao analisar a influência do tamanho das partículas sobre os métodos de determinação da atividade pozolânica, Záleská et al. (2018) relataram que não houve efeito significativo da moagem na redução calculada de CaO medida pelo método de Fratini. O teste de Chapelle, por sua vez, apresentou sensibilidade ao

tamanho das partículas. A quantidade de Ca(OH)_2 fixo aumentou com a crescente finura da pozolana. Todavia, o ensaio de Chapelle revelou problemas relacionados à carbonatação, conforme Snellings e Scrivener (2016), e os resultados do teste são conhecidos como passíveis de dispersão experimental significativa. Além disto, o teste de Frattini avalia a reatividade de MCS em sistemas mais próximos das condições reais, pois, enquanto o método Chapelle é conduzido em ebulição, o Frattini emprega uma cura de 40 °C, não avaliando apenas o Ca(OH)_2 liberado, mas também os álcalis adicionais fornecidos pelo cimento Portland hidratado (embora diluídos pela alta relação a/agl) (SNELLINGS; SCRIVENER, 2016).

2.1.5.2 Métodos térmicos

2.1.5.2.1 Calorimetria

A calorimetria avalia a reatividade do material por meio do monitoramento da liberação de calor nas primeiras horas de formação e hidratação de compostos cimentícios (HOPPE FILHO, 2008; KOCABA et al., 2012; SCRIVENER et al. 2015; SNELLINGS et al., 2016).

Existem diferentes tipos de calorímetros que podem ser usados para investigar cimentos, e alguns deles têm muitos usos. Porém, a técnica mais comum é a calorimetria isotérmica (condução de calor) na qual a taxa de produção de calor de pequenas amostras de pasta ou argamassa é medida diretamente. A calorimetria isotérmica pode ser usada para avaliar a reatividade de MCSs, pois é prático, repetível e aplicável a uma ampla variedade de MCSs, além disso, fornece resultados rapidamente e se correlaciona bem com o método mecânico de resistência à compressão. As medições podem ser realizadas com um teor fixo de cimento e diferentes teores do MCS, ou com os dois teores fixos. Um material inerte, como o pó de quartzo (este material apresenta uma distribuição granulométrica semelhante à dos MCSs) pode ser empregado para avaliar o efeito fíler no calor de hidratação (LOTHENBACH et al., 2015; SNELLINGS et al., 2016; SURANENI; WEISS, 2017).

Como já mencionado, a liberação do calor de hidratação proveniente da reação de MCSs em cimentos é lenta, ocorrendo principalmente após a reação das principais fases do clínquer. Uma desvantagem dos métodos calorimétricos para

determinar o grau de hidratação dos MCSs é que os efeitos a longo prazo de MCSs de baixa reatividade, como muitas cinzas volantes, não podem ser avaliados devido à imprecisão das medições calorimétricas com duração superior a 14 dias (KOCABA et al., 2012; LANGAN et al., 2002; SCRIVENER et al. 2015). Ressalta-se que estas análises são realizadas em equipamentos específicos, que garantem um sistema adiabático. Além disso, a preparação da amostra pode influenciar grandemente na taxa de liberação de calor das reações.

2.1.5.2.2 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As técnicas de análises térmicas são amplamente utilizadas para analisar pastas de cimento hidratada (DWECK et al., 2000; DWECK et al., 2009; DWECK et al., 2013; Lothenbach; Winnefeld, 2006; Zhang; Scherer, 2011; Deschner et al., 2012; Suraneni; Weiss, 2017). Através destas técnicas, principalmente a partir de dados TG e DTG, a água combinada de produtos hidratados pode ser aferida através da variação de massa do material em função da temperatura e/ou tempo. Um dos parâmetros analíticos mais importantes é a água liberada a partir da desidroxilação do Ca(OH)_2 , a partir do qual o grau de hidratação do cimento é avaliado. Estas análises também são utilizadas para avaliar cimentos com adições, incluindo MCSs cuja atividade pozolânica é medida a partir do consumo de Ca(OH)_2 . (DWECK et al., 2009).

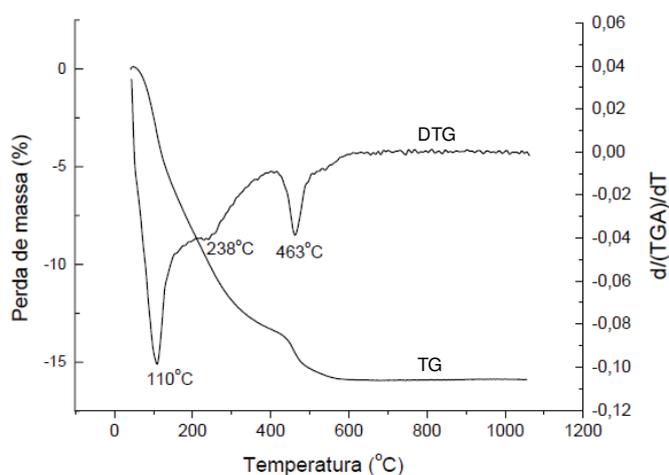
As perdas de massa são registradas constantemente pelo equipamento de análise termogravimétrica em forma de curva de perda de massa, posteriormente, através da derivada desta curva, obtém-se os picos equivalentes as temperaturas que apresentaram maior velocidade de perda, permitindo definir o início e fim em cada gama de temperatura. O consumo de hidróxido de cálcio neste método pode ser empregado para determinar a extensão da reação dos MCSs em pastas de cimento contendo MCSs (PONTES, 2011; SURANENI e WEISS, 2017).

Silva (2011) afirma que as análises termogravimétricas possibilitam a determinação da quantidade de água quimicamente combinada em função do aumento da temperatura. Esta medida é possível pelo incremento da temperatura que proporciona ao material a perda ou ganho de massa. De acordo com Mehta e Monteiro (2015) a água quimicamente combinada é aquela que faz parte da microestrutura de alguns dos produtos de hidratação do cimento, não se perdendo

durante o processo de secagem da amostra, mas sendo liberada na decomposição por aquecimento dos produtos de hidratação.

Hasparyk (2005) explica que as curvas DTG facilitam a quantificação das perdas de massa através da derivada da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. O autor afirma que através da DTG é possível obter um resultado mais detalhado do comportamento da amostra, indicando claramente, por exemplo, a temperatura em que a perda de massa é máxima. A Figura 13 apresenta o gráfico com curvas TG e DTG.

Figura 13 - Curvas TG e DTG de gel puro



Fonte: Hasparik (2005, p. 221).

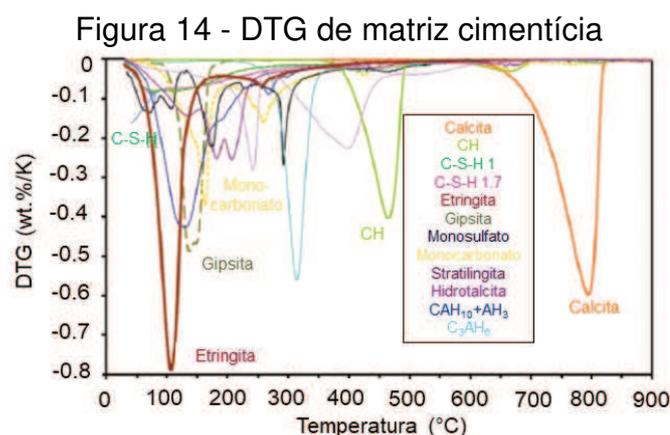
Os fatores que afetam os resultados das análises térmicas são fortemente influenciados por vários fatores, tais como: equipamento de medição, taxa de aquecimento, quantidade de sólidos, tamanho das partículas, pré-tratamento da amostra, o tipo e a vazão de gás utilizados. Sendo os resultados muito influenciados por diferentes fatores, é de suma importância que se mantenha o mesmo procedimento metodológico para todas as amostras (BERNAL et al., 2017).

De acordo com Lothenbach et al. (2015), a preparação da amostra é um dos fatores que mais afetam a análise TG. Em materiais mais finos, como o cimento, o número de partículas presentes em algumas gramas do material é maior, portanto, o risco de erro é reduzido. As amostras devem representar o lote inteiro e devem ser coletadas em porções diferentes com intervalos e posições distintas, em seguida, devem ser homogeneizadas para que se obtenha uma única amostra.

A interrupção da hidratação em amostras de cimentos hidratados apresenta grande influência nos resultados de TG. Esta técnica tem por objetivo a remoção da

água livre presente na amostra. Todavia, a remoção da água livre sem alterar a microestrutura da amostra é extremamente difícil. Diante deste panorama, muitos pesquisadores avaliam diferentes técnicas de interrupção da hidratação a fim de testar sua eficácia e identificar possíveis danos à estrutura dos poros. (KORPA; TRETTIN, 2006; ZHANG; SCHERER, 2011; LOTHENBACH et al., 2015). Lothenbach et al. (2015) afirmam que a troca de álcoois para remover a solução dos poros, podem ajudar a minimizar ou mesmo evitar a sorção de orgânicos. O procedimento de três etapas, usando isopropanol, éter etílico e secagem em estufa a 40 °C, realizado por Deschner et al. (2012) e Schöler et al. (2015), foi recomendado por Lothenbach et al. (2015) para, quantificar a água quimicamente combinada, por apresentar efeito mínimo sobre a composição química do cimento, e reforçam que a pré-secagem realizada a 105 °C remove a água das fases do C-S-H, AFm e etringita.

De acordo com Lothenbach et al. (2015) os gráficos de TG de matrizes cimentícias são complexos por possuírem uma elevada quantidade de minerais e produtos de hidratação que muitas vezes se sobrepõem, dificultando a quantificação. Assim, se faz necessário derivar a curva de TG, obtendo-se a curva de DTG, que facilita a identificação das temperaturas de início e fim de perda de massa devido a decomposição dos produtos de hidratação. A Figura 14 apresenta a DTG de uma matriz cimentícia, apontando a temperatura onde ocorre a perda de massa dos sólidos tipicamente encontrados nestas matrizes.



Fonte: Traduzido de Lothenbach et al. (2015, p. 181).

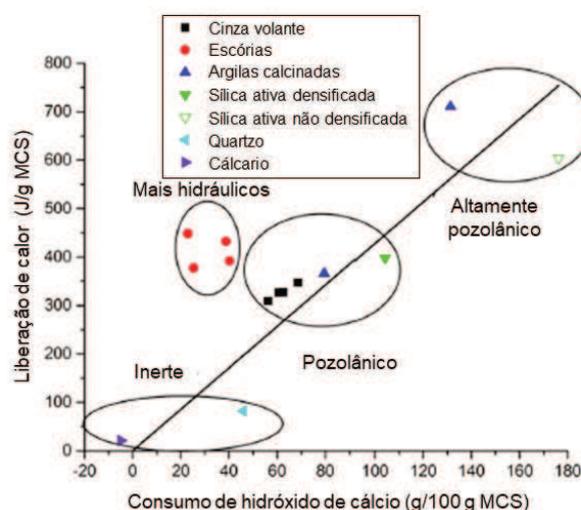
Como mostra a Figura 14, as fases do C-S-H apresentam perda de água a uma ampla faixa de temperatura (50 a 600 °C). A quantidade de água perdida de C-S-H depende principalmente das condições de secagem aplicadas antes das

medições (SNOECK et al. 2014). A perda de água referente à etringita ($C_6As_3H_{32}$) ocorre em torno de 100 °C. As fases AFm têm uma estrutura cristalina em camadas que são espalhadas ao longo das medições de TG, sendo observadas através da perda de massa. No monocarboaluminato de cálcio hidratado (C_4AcH_{11}), a perda de massa é observada em diferentes taxas de temperatura, assim como no caso do monossulfoaluminato de cálcio hidratado (C_4AsH_{12}), ambos apresentam perda de massa em temperaturas próximas. No caso da stratilingita (C_2ASH_3), a principal perda de massa ocorre em torno de 200°C (DESCHNER et al., 2012; LOTHENBACH et al., 2008a; LOTHENBACH et al., 2008b; SCHÖLER et al., 2015; LOTHENBACH et al., 2015).

Lothenbach et al. (2015) na tentativa de padronizar as análises térmicas, para possibilitar a comparação de resultados, recomendam o método tangencial para a quantificação da $Ca(OH)_2$ detalhado nos trabalhos de Lopez (2009) e Marsh e Day (1987). A determinação do teor $Ca(OH)_2$ baseia-se na suposição de que sua perda de massa ocorre entre 400 a 500 °C (Figura 14). Esta perda de massa, devido a evaporação da água, pode ser usada para calcular a quantidade de $Ca(OH)_2$ presente no sistema, usando a sua massa molar (74 g/mol) e a massa molar da água (18 g/mol) (LOPEZ, 2009; LOTHENBACH et al., 2015).

A Figura 15 apresenta as faixas de consumo de $Ca(OH)_2$ e o calor acumulado por 240 horas para materiais inertes (quartzo e calcário), materiais pozolânicos (cinzas volantes, argila calcinada e sílica ativa), materiais altamente pozolânicos (argila calcinada e sílica ativa) e materiais hidráulicos (escórias).

Figura 15 - Liberação de calor em relação ao consumo de $Ca(OH)_2$



Fonte: Traduzido de Suraneni e Weiss (2017).

Dentre os materiais analisados, as amostras de cinza volante e escória mostram uma faixa relativamente pequena para o consumo de Ca(OH)_2 e para o calor acumulado, enquanto que os intervalos para as amostras de argila calcinada e sílica ativa são maiores. Na Figura 15 os valores de calor liberado são relacionados com o consumo de Ca(OH)_2 , representada pela reta ajustada através, exceto as escórias.

2.1.5.3 Métodos mecânicos

2.1.5.3.1 Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

No Brasil o IAP é determinado por três normas distintas, a NBR 5751:2015 que determina a atividade pozolânica com cal aos 7 dias, a NBR 15894-2:2010 responsável por determinar o índice de desempenho do metacaulim com cimento Portland aos 7 dias e a NBR 5752:2014 que determina o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.

A diferença entre a NBR 15894-2:2010 e a NBR 5752:2014 está no teor de substituição do cimento Portland por material pozolânico. A primeira norma determina que 15% de cimento Portland seja substituído, em massa, por metacaulim, e apresentar aos 7 dias $\text{IAP} \geq 105\%$. Na NBR 5752 o teor de substituição é igual a 25% de cimento Portland por material pozolânico, e a argamassa deve apresentar aos 28 dias $\text{IAP} \geq 90\%$. As formas utilizadas para moldagem dos corpos de prova (CP's), especificadas na NBR 7215, apresentam dimensão de 50x100mm.

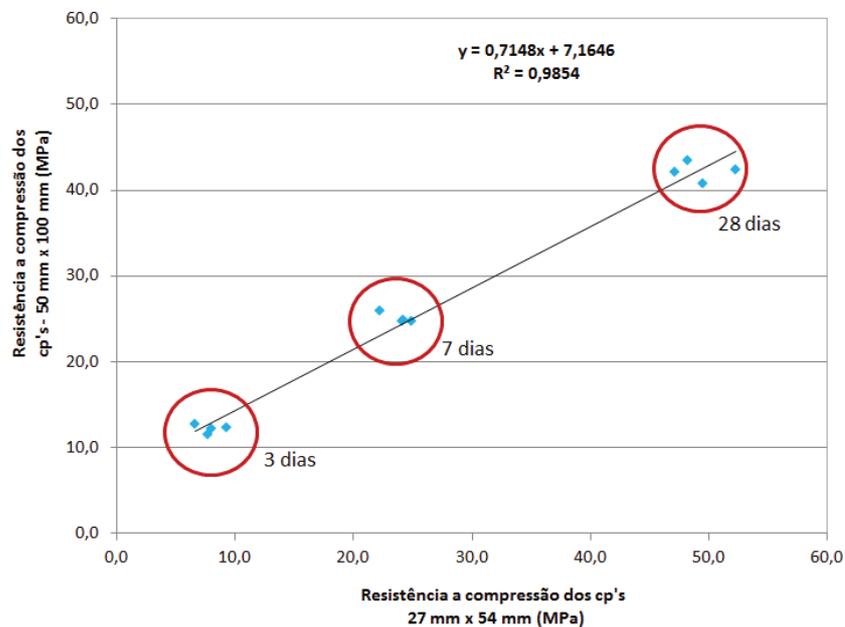
De acordo com a NBR 5751:2015, as argamassas devem ser compostas, em massa, por uma quantidade de hidróxido de cálcio P. A. e mais uma quantidade de pozolana correspondente ao dobro do volume de Ca(OH)_2 , no ensaio a resistência à compressão aos 7 dias deve ser superior ou igual a 6MPa.

A fim de minimizar a quantidade de material empregado nas misturas dos ensaios mecânicos que fazem uso da NBR 7215¹ (ABNT, 1997), Baldusco et al. (2017) realizaram estudo de redução dos CP's. Para validar seu estudo, os autores

¹ A ABNT NBR 7215:1997 está em revisão pela Comissão de Estudo CE 018:100.001, que elaborará Projeto de Norma com base na ISO 679, e propõe o emprego de corpos de prova prismáticos para a determinação da resistência à compressão de argamassa, assim como a norma europeia já emprega.

moldaram CP's de argamassa em tamanho normatizado de cilindros com diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm e CP's de pasta em tamanho reduzido com dimensão de 27 x 54 mm, com objetivo de comparar as resistências mecânicas obtidas em 3, 7 e 28 dias. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos pelos autores. Nela pode-se constatar que todos os CP's, em todas as idades, apresentam a mesma tendência de comportamento representada pela reta, cujos valores calculados a partir da sua equação representam 98,54% (R^2) dos valores observados.

Figura 16 - Correlação dos CP's com dimensões normatizadas e reduzidas



Fonte: Balduco et al. (2017, p. 910).

2.1.5.3.2 Índice de Atividade por Resistência à Compressão - ASTM C311:17

A norma ASTM C618 (ASTM, 2017) estabelece os critérios para classificação de pozolanas. De acordo com Pourkhorshidi et al. (2010) os principais critérios que a norma estabelece para que o material seja considerado uma pozolana é a soma dos requisitos químicos, $SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$, obtida através da fluorescência de raios-x, e o índice de atividade por resistência à compressão (Strength Activity Index - SAI), remetendo ao método recomendado pela ASTM C311 (ASTM, 2017) para a obtenção do índice de atividade

No método de ensaio da ASTM C311 (ASTM, 2017), as resistências à compressão, aos 7 e 28 dias, de argamassas obtidas com o emprego de um teor de substituição de 20% de cimento Portland por material pozolânico, são comparadas

com as resistências de uma argamassa padrão. Embora a argamassa padrão seja preparada com relação a/agl igual a 0,484, o teor de água da argamassa com adição é ajustado para proporcionar consistência próxima (80 a 90%) a da argamassa padrão, diferente da NBR 5752 (ABNT, 2014) que atualmente faz uso de aditivo superplastificante para ajuste de consistência. A mistura com adição mineral deve fornecer no mínimo 75% da resistência da argamassa padrão aos 7 e 28 dias. As argamassas são moldadas de acordo com o método proposto pela ASTM C109, produzidas em moldes cúbicos com dimensão de 50x50x50 mm.

Bentz et al. (2011) e Pourkhorshidi et al. (2010) fazem uma crítica ao método em questão. De acordo com os autores, os resultados de atividade pozolânica não condizem com o desempenho real do material devido a variação da relação a/agl. Se for necessário o aumento da água para ajustar a consistência, a resistência da mistura será prejudicada, se a redução de água é alcançada, sua resistência é elevada. Os autores recomendam que a argamassa padrão e a argamassa com 20% de substituição sejam preparadas com uma relação a/agl idêntica, como já ocorre com o método recomendado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

2.1.5.3.3 Norma europeia EN 196-1

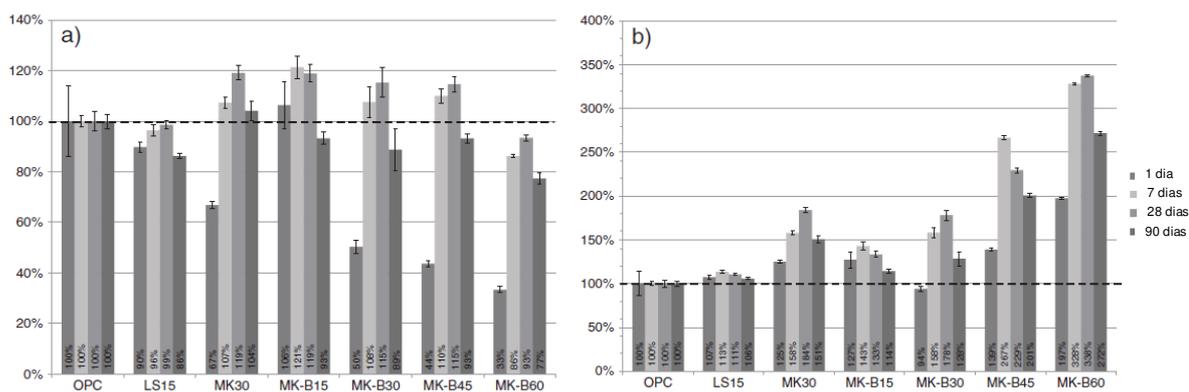
O método de ensaio mecânico proposta pela EN 196-1, por se tratar de cimentos, não determina um teor de substituição, ficando a critério do pesquisador a adoção de um teor. Outro diferencial da norma está nas formas para realização das moldagens, as mesmas apresentam dimensões de 40x40x160 mm. O traço proposto na norma é de 1:3, o mesmo normatizado pela NBR 5752.

Antoni et al. (2012) realizaram uma pesquisa adotando a EN 196-1. Neste estudo, as argamassas que empregam diversos teores de adição de metacaulim (MK) e calcário, foram comparadas a dois grupos de argamassas, tomadas como padrão. Uma dessas argamassas foi composta com 100% de cimento e outra com a substituição de cimento por pó de quartzo (PQ), considerado um material inerte, em teores iguais aos teores de adição em estudo (de 15 a 60%). Empregando-se a comparação com as argamassas com pó de quartzo, é possível avaliar o efeito da pozolana, no comportamento de resistência à compressão, em igualdade de consumo de cimento (GUILLANTE et al., 2017), bem como conhecer a contribuição

do efeito fíler das pozolanas na resistência à compressão das argamassas, em função do efeito fíler do PQ.

A Figura 17 apresenta as resistências à compressão obtidas no estudo de Antoni et al. (2012). Aos 28 dias, com exceção de uma argamassa, as misturas apresentaram resistências superiores ao padrão PQ, retornando índices de 107 a 338%. Por exemplo, as misturas com 60% (40% MK e 20% calcário) de substituição têm 93% da resistência do padrão 100% de cimento e 338% da resistência do padrão de 60% PQ. Ou seja, comparando com uma argamassa, cujo consumo de cimento é maior, o rendimento foi de 93% e comparando com uma argamassa com o mesmo consumo de cimento a resistência com a combinação de adições aumentou 3,38 vezes.

Figura 17 - Resistência à compressão de misturas padronizadas em relação à resistência de cimento Portland puro (a) e às argamassas de referência com PQ (b) a 1, 7, 28 e 90 dias



Fonte: Traduzido de Antoni et al. (2012).

2.2 TIPOS DE MATERIAIS POZOLÂNICOS

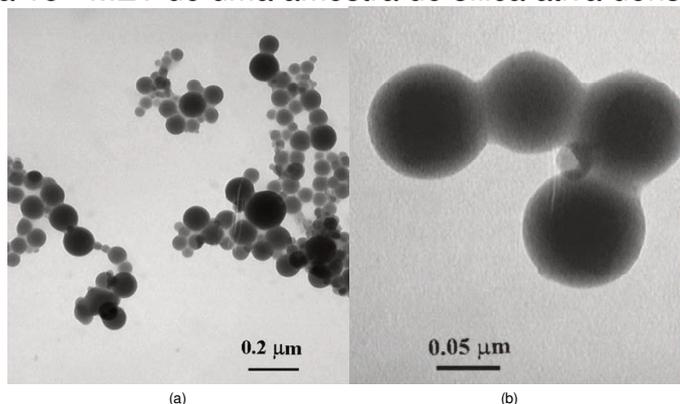
O mecanismo pelo qual os materiais pozolânicos exercem um efeito positivo sobre as propriedades das matrizes cimentícias é o mesmo independente da maneira como se adiciona, seja como mistura mineral ou fazendo parte da composição do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2015).

Neste sentido, visando os efeitos positivos da utilização de MCS, muitos materiais provenientes de resíduos industriais como cinza volante (CV), escórias e outras cinzas produzidas a partir de vários resíduos agrícolas como cinza da casca de arroz (CCA) e cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) têm sido testadas como adições pozolânicas.

A sílica ativa (SA) é um subproduto proveniente das indústrias de silício metálico e liga de ferro silício. Seu processo de formação acontece pela produção de vapores de SiO_2 causada pela redução do quartzo em silício em temperaturas de até 2000 °C. Os vapores se oxidam e condensam em zonas de baixa temperatura formando partículas esféricas que possuem um diâmetro médio da ordem de 0,1 μm e áreas de superfície na gama de 15 a 25 m^2/g (METHA; MONTEIRO, 2015).

A SA pode ser fornecida em várias formas. No entanto, por apresentar baixa densidade, grande parte dos fornecedores comercializam a sílica ativa densificada a seco a fim de facilitar seu manuseio, transporte e armazenamento. De acordo com Diamond e Sahu (2006), a sílica densificada é uma coleção de partículas aglomeradas de granulometria que pode chegar a milímetros. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de uma amostra de SA, por Diamond e Sahu (2006), onde (a) ilustra conjuntos característicos de esferas e (b) conjunto de esferas de SA fundidas.

Figura 18 - MET de uma amostra de sílica ativa densificada



Fonte: Diamond e Sahu (2006).

A cinza de bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto gerado em grandes quantidades na indústria do açúcar. Após o esmagamento da cana-de-açúcar para extração do suco, a matéria fibrosa, denominada bagaço é usada como combustível em sistemas de cogeração. Após a queima, o resíduo em forma de cinza é coletado (BAHURUDEEN; SANTHANAM, 2015). A temperatura e o tempo de combustão do bagaço determinam o surgimento das fases amorfas/cristalinas de sílica presentes nas cinzas (SOARES et al. 2014; SOARES et al., 2016).

As cascas provenientes do descasque do arroz, apresentam um grande problema de disposição final para as indústrias de arroz. Cada tonelada de arroz

produz cerca de 200 kg de casca, que na combustão, produzem cerca de 40 kg de cinzas. As cinzas formadas a partir da queima da casca geralmente contêm uma grande quantidade de minerais de sílica reativos menos cristalinos, para que esse material apresente alguma atividade pozolânica é necessário que ocorra a redução do tamanho de suas partículas (METHA; MONTEIRO, 2015).

Embora as cinzas da casca de arroz (CCA) não apresentem alto teor de Al_2O_3 , seu potencial pozolânico é advindo da enorme quantidade de sílica (SILVEIRA, 2007; WILBERT, 2015), que pode variar de 76,3% a 92,5% (ABBAS et al., 2017; JAMIL et al., 2016; RUKZON; CHINDAPRASIRT, 2014; CHATVEERA; LERTWATTANARUK, 2009).

No estudo desenvolvido por Cordeiro et al. (2014), os autores quantificaram as fases amorfas de CCA, produzidas em diferentes temperaturas (500, 650, 800, 950), pelo refinamento de Rietveld. Os autores constataram que o teor de sílica amorfa diminuiu com o incremento da temperatura, no entanto, foi possível verificar que a SiO_2 reativa remanescente, em elevadas temperaturas, foi suficiente para garantir a reatividade pozolânica do material. Os autores concluem que a atividade pozolânica de cinzas residuais pode ser avaliada através do refinamento de Rietveld.

2.2.1 Cinza volante

As cinzas volantes são geradas a partir da combustão do carvão em usinas termelétricas, por exemplo. Durante a combustão do carvão são produzidas 15 a 35% de cinzas pesadas e 65 a 85% de cinzas leves. As cinzas pesadas, compostas pelos resíduos da combustão, permanecem dentro da caldeira, porém, as cinzas leves são emitidas para atmosfera quando não recolhidas por sistemas adequados como por exemplo, precipitadores eletrostáticos (BROWN, 2011). As cinzas leves são conhecidas como cinzas volantes.

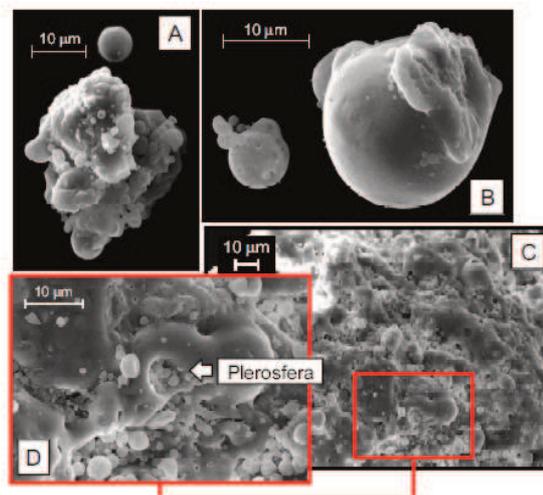
A ASTM C618 (ASTM, 2017) classifica as cinzas volantes em 2 grupos, os quais são: classe F, cinzas volantes provenientes, principalmente, da combustão de carvão betuminoso e classe C, cinzas oriundas da combustão de carvão com elevado teor de carbono na sua composição e carvão sub-betuminoso. Observa-se, novamente, que as características dos carvões e processos, no Brasil, levam à geração de cinzas volantes Classe C.

Diante das diferenças na composição e propriedades mineralógicas das cinzas volantes de classe F e classe C, de acordo com Metha e Monteiro (2015), o maior diferencial entre elas está no teor de cálcio que as mesmas apresentam. As cinzas que se enquadram na primeira categoria (classe F) são aquelas que apresentam aproximadamente 10% ou menos de 15% de CaO. As cinzas da segunda categoria (classe C) apresentam em sua composição 15% a 40% de CaO.

Tipicamente, as partículas das CV são esféricas, segundo dados de Metha e Monteiro (2015), variando o teor retido na peneira Mesh # 325: as que se enquadram na classe C apresentam tamanho de 10 a 15% maiores que 45 μm ; as cinzas classe F apresentam partículas entre 15 a 30% maiores que 45 μm . Estudos de distribuição granulométrica apontam que as partículas de uma CV típica variam de 1 μm a aproximadamente 100 μm de diâmetro com mais de 50% em massa menor que 20 μm . (METHA; MONTEIRO, 2015).

A forma e a textura superficial das partículas das CV, caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), podem ser vistas na Figura 19. De acordo com Hoppe Filho (2008), as CV apresentam partículas esféricas com superfície lisa e partículas irregulares de superfície rugosa, o que garante ao grão uma área de exposição superior quando comparada com uma superfície lisa de volume/diâmetro equivalente. Hoppe Filho (2008) e Metha e Monteiro (2015), em consonância, afirmam que as CV apresentam partículas ocas, denominadas cenosferas, e partículas ocas compostas de numerosas pequenas partículas, denominadas plerosferas.

Figura 19 – Micrografia por MEV da cinza volante.

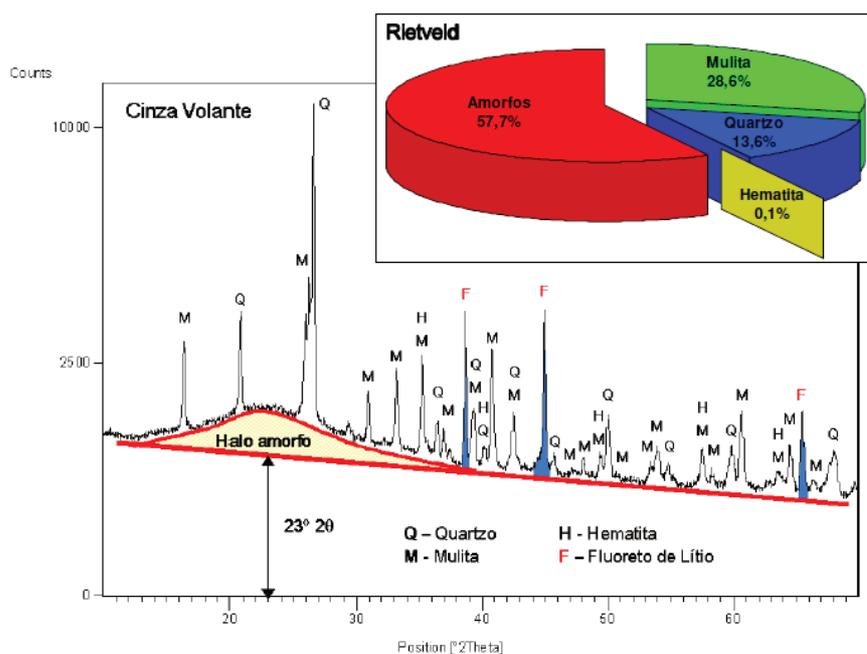


Fonte: Hoppe Filho (2008, p. 63).

Cinzas volantes com baixo teor de Ca (classe F) são ricas em sílica e alumina, logo, são constituídas principalmente de vidros de aluminosilicato. Quando esferas de vidro fundido não são resfriadas rapidamente e uniformemente, a silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ou mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) podem ser cristalizadas como agulhas finas no interior de esferas vítreas. Este fenômeno é responsável por criar minerais cristalinos de aluminosilicato. A composição das cinzas volantes dependerá, dentre outros fatores, do grau de finura do carvão quando submetido a combustão. Com base em análises de difração de raios-X é possível afirmar que os principais minerais cristalinos presentes nas cinzas volantes com baixo teor de cálcio são quartzo, mulita, hematita e/ou magnetita. (METHA; MONTEIRO, 2015).

Em seu trabalho, Hoppe Filho (2008) realizou a caracterização mineralógica da CV através da difratometria quantitativa de raios X, e a quantificação de material amorfo pelo método de Rietveld, utilizando como padrão interno o fluoreto de lítio em teor de 10%. O resultado obtido pelo autor é apresentado na Figura 20. Analisando o gráfico, pode-se constatar que conforme citado anteriormente, os principais minerais cristalinos presentes nas CV são quartzo, mulita, em maior quantidade, e hematita. A CV apresenta uma grande quantidade de material amorfo, igual a 57,7%, garantindo sua alta reatividade pozolânica.

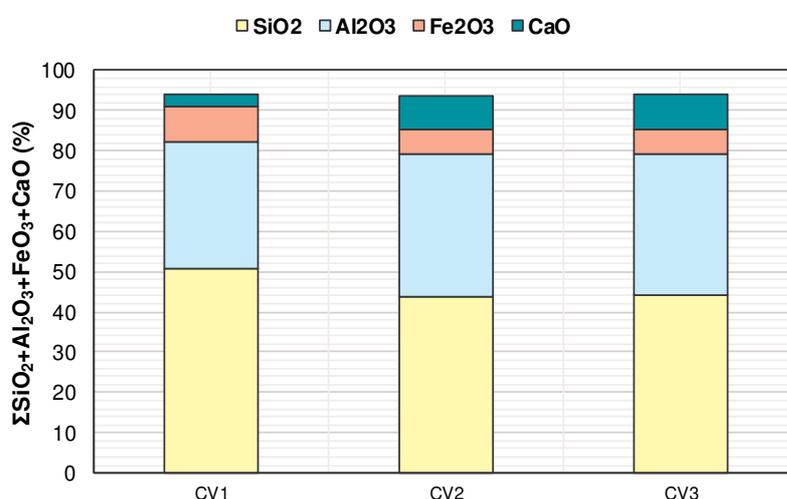
Figura 20 - Difratograma da CV e ilustração da sua composição



Fonte: Hoppe Filho (2008).

Em um estudo conduzido por Zheng et al. (2017), empregou-se três tipos de cinzas volantes classe F, com composição química relativa aos óxido em presença majoritária, apresentada na Figura 21. De acordo com os autores, a diferença na composição das cinzas é causada principalmente pelas diferentes condições de queima e pelos tipos de carvão utilizado. Mesmo que a CVF1 apresente um alto teor de SiO_2 com relação as outras. Os autores explicam que as cinzas CVF2 e CVF3, quando empregadas como MCS, podem formar mais Ca(OH)_2 por conterem uma quantidade maior de CaO e proporcionarem resistência inicial elevada às pastas de cimento que às contêm.

Figura 21 - Composição química de 3 cinzas volante classe F



Fonte: Dados compilados de Zheng et al. (2017).

Mydraboina et al. (2017) também desenvolveram uma pesquisa utilizando três tipos de cinzas volantes (classe F) com diferentes características químicas e físicas, conforme apresentado na Tabela 3. A partir dos procedimentos propostos pela ASTM C618, os autores realizaram uma análise experimental sobre a resistência à compressão de argamassas, determinando o índice mecânico de atividade pozolânica.

Tabela 3 - Composição química e propriedades físicas de cinzas volantes

Tipo de Cinza Volante	Composição Química (%)			Propriedades Físicas	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Diâmetro médio (µm)	Finura (partículas passando em 45µm)
T	70,70	20,70	3,90	25	85%
E	65,90	24,00	2,87	20	87%
G	50,82	29,89	10,26	7	88%

Fonte: Adaptado de Mydraboina et al. (2017).

Os resultados obtidos mostram que a cinza volante G apresenta maior efeito na resistência à compressão, seguida pelo tipo E e tipo T, respectivamente. A partir da análise dos resultados, os autores concluíram que o IP é diretamente proporcional à finura das cinzas volantes, atribuindo a alta reatividade da CV G apenas à sua finura. Todavia, de acordo com o apresentado no item 2.1.2 a composição química de uma pozolana não deve ser negligenciada. Sendo assim, com base no item supracitado, o teor de SiO₂ amorfa e o teor de Al₂O₃ exerce significativa influência sobre a reatividade da CV G.

2.2.2 Argilas calcinadas

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, inferior a 2µm, que quando umedecida adquire certa plasticidade. Análises químicas das argilas apontam que são constituídas predominantemente de silício, alumínio e água, e quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos (SANTOS, 1989).

Os minerais que compõem o material argiloso são denominados argilominerais. A formação química dos argilominerais é composta por silicatos hidratados de alumínio e ferro, e ainda por outros materiais, tais como, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, sua estrutura é formada por minerais amorfos (SANTOS, 1989; KAZMIERCZAK, 2010). A Tabela 4 apresenta os principais elementos que constituem os argilominerais e as principais propriedades que estes elementos oferecem às argilas.

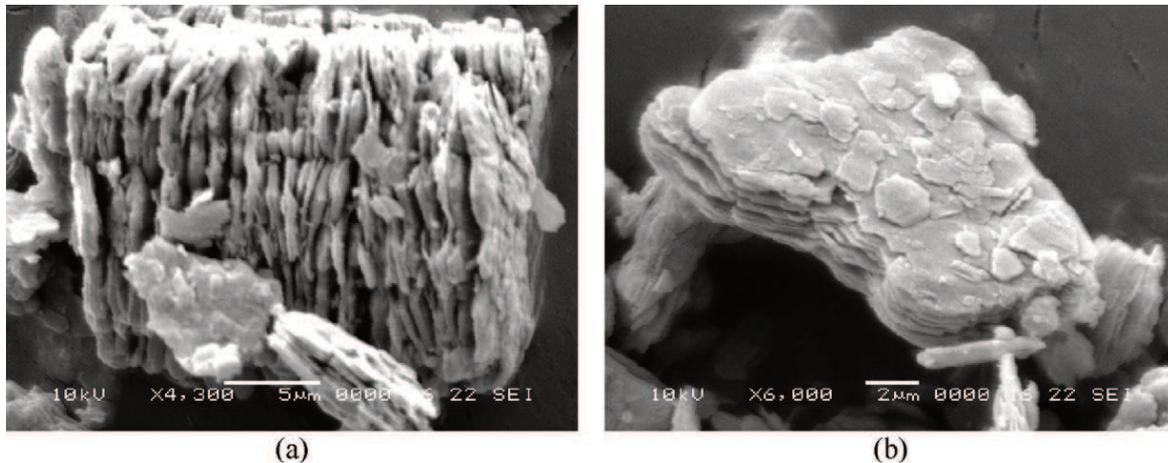
Tabela 4 - Propriedades dos principais elementos constituintes das argilas

Elementos	Principais Propriedades
Alumina	Proporciona estabilidade dimensional em temperaturas elevadas.
Carbono e sulfato de cálcio e magnésio	Resultam em expansão volumétrica, agem como fundentes.
Matéria orgânica	Resulta em retração, fissuras durante o processo de sazonalidade e queima, e diferenças de coloração em um mesmo componente cerâmico.
Sílica livre	Diminui a retração durante os processos sazonalidade e queima, reduz a plasticidade da argila.
Silicatos e fosfatos	São fundentes, alguns aumentam a resistência da cerâmica.
Sais solúveis	Propiciam o aparecimento de eflorescências nos componentes cerâmicos.

Fonte: Kazmierczak (2010, p. 2).

As argilas são constituídas por uma mistura de diferentes minerais, denominados argilominerais, destes os mais conhecidos são a caulinita, a illita e as montmorilonitas. Geralmente, os argilominerais apresentam estrutura lamelar, com divisões e subdivisões (KAZMIERCZAK, 2010), e que, de acordo com o trabalho realizado por Vesely et al. (2012), mesmo submetidos a calcinação mantêm sua estrutura lamelar. Entretanto, segundo Yuan et al. (2012), com o aumento da temperatura, em torno de 600 a 800 °C, as lamelas desagrupam-se, tornando-se irregulares e porosas. A Figura 22 apresenta imagens obtidas através da técnica de microscópio eletrônico de varredura (MEV), por Vesely et al. (2012), de uma amostra de caulim calcinado, com aumento de (a) 4300x e (b) 6000x.

Figura 22 - Imagem MEV de caulim calcinado



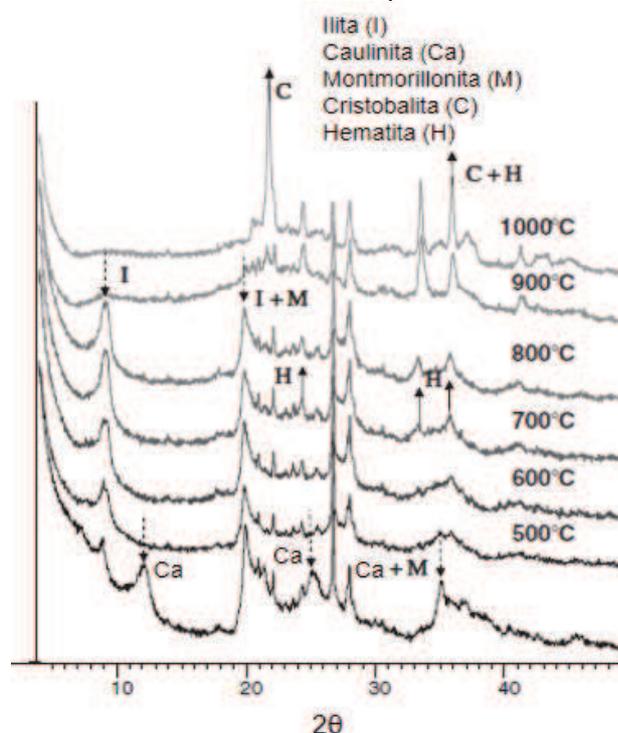
Fonte: Vesely et al. (2012).

Dal Molin (2010) explica que a argila por si só não apresenta atividade pozolânica, logo, é preciso que o material passe por tratamentos térmicos para que a estrutura cristalina dos argilominerais seja modificada, transformando-se em não-cristalina, desordenada e instável. Todavia, em seu tamanho original as argilas apresentam pouca atividade pozolânica, porém, quando moídas a atividade pozolânica aumenta proporcionalmente ao incremento da área superficial (MEHTA; MONTEIRO, 2015).

Com relação ao processo de calcinação, Zampieri (1989) salienta que a temperatura de queima adequada é aquela que não somente causa desestruturação e colapso do argilomineral, fazendo com que os óxidos de silício, alumínio e ferro se tornem reativos e distribuídos em um material com área superficial elevada.

O processo de desidroxilação das argilas que pertencem ao grupo das caulinitas inicia a um nível relativamente baixo em torno de 450 °C (SHVARZMAN et al., 2003). Nas temperaturas entre 600 e 700 °C a caulinita é totalmente desidroxilada, o colapso da estrutura da illita e a detecção de fases cristalinas, como mulita e cristobalita, são observadas simultaneamente na faixa de 900 °C, conforme difratograma de raios X da Figura 23, obtido por Alujas et al. (2015). Beuntner e Thienel (2015), obtiveram resultados semelhantes, de acordo com os autores, a 900 °C inicia-se a formação de fases cristalinas, afetando o desempenho pozolânico do material.

Figura 23 - DRX de argila caulínica antes do aquecimento e tratados termicamente em diferentes temperaturas



Fonte: Traduzido de Alujas et al. (2015).

De acordo com Mehta e Monteiro (2015), argilas que apresentam, em sua composição, grandes quantidades de quartzo e feldspato, mesmo ao serem submetidas a tratamento térmico podem produzir pozolanas de baixa reatividade, não sendo adequadas como adição mineral em matrizes cimentícias.

Diante dos apontamentos, é evidente a necessidade da realização de ensaios que avaliem as propriedades das argilas, bem como sua reatividade pozolânica.

2.2.2.1 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

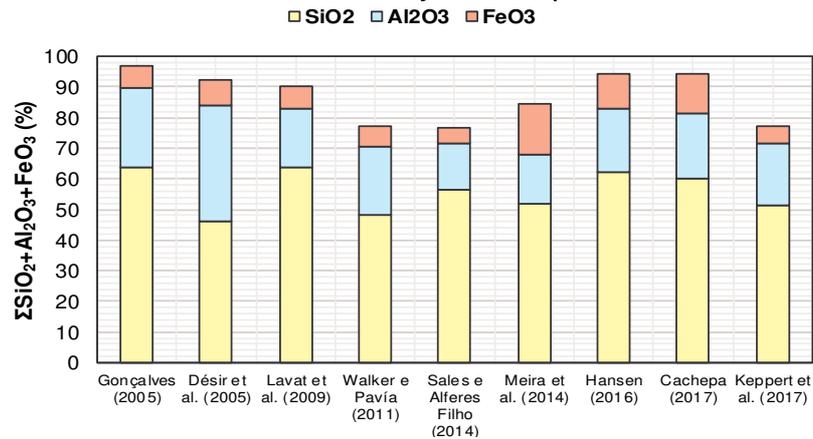
Os produtos da cerâmica vermelha caracterizam-se por apresentar coloração avermelhada, devido à presença de compostos ferrosos, representados na construção civil como blocos, telhas, tijolos maciços, tubos para saneamento, elementos de enchimento (laje), *green wall*, elementos vazados e também argila expandida (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE), 2015).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME) (2017), no Brasil o setor de cerâmica vermelha representa cerca 4,8% da indústria da Construção Civil, com aproximadamente 7400 empresas que produzem cerca de 63,6 bilhões de peças/ano de cerâmica. Grande parte do resíduo gerado no setor de cerâmica vermelha é oriundo da etapa de queima dos produtos cerâmicos. Estima-se um total de cerca de 5% (nas olarias mais modernas) e 20% (nas olarias desorganizadas e sem tecnologia). Quando não descartados em locais indevidos, estes resíduos são empregados como subproduto em estradas, servindo de cascalho, produção de saibro para quadras de tênis e em misturas com cimento (ABDI, 2016).

O uso de RCV como substituto parcial do cimento tem sido objetivo de diversas pesquisas (CACHEPA, 2017; DÉ SIR et al., 2005; GONÇALVES, 2005; HANSEN, 2016; LAVAT et al., 2009; MATIAS et al., 2014b; MEIRA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2012; PONTES, 2011; SALES; ALFERES FILHO, 2014; SEBASTIANY, 2014; WALKER; PAVÍA, 2011). Todavia, variáveis importantes devem ser levadas em consideração para o emprego deste material em matrizes cimentícias. O tipo de argila utilizada e o processo de produção dos produtos cerâmicos são aspectos fundamentais na avaliação do potencial dos RCVs. O tipo de argila é importante uma vez que sua composição definirá a composição química e mineralógica dos RCVs, propriedades essas que influenciarão significativamente a reatividade destes materiais. (GONÇALVES, 2005).

A Figura 24 apresenta o somatório dos óxidos majoritários presentes nos RCVs, através dela, pode-se perceber que não há grandes variações na composição química destes materiais, e que a SiO_2 está presente em maior quantidade, seguida da Al_2O_3 e FeO_3 , em menor quantidade. Em todos os estudos o somatório dos óxidos foi superior a 70%, conforme preconiza a NBR 12653 e a ASTM C618.

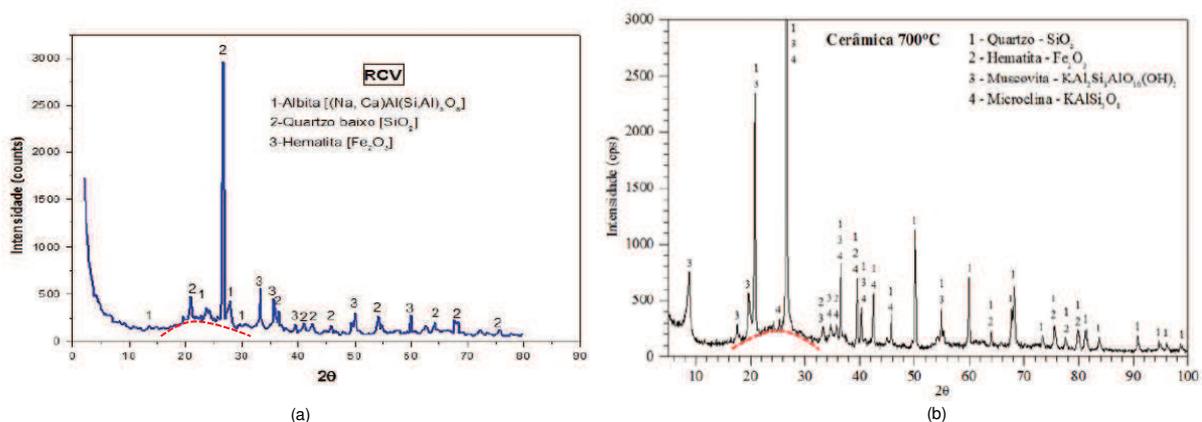
Figura 24 - Somatório dos óxidos majoritários presentes nos RCVs



Fonte: Elaborada pela autora.

A técnica de difração de raios X (DRX) é usada por diversos autores para determinar os compostos mineralógicos dos RCVs (CACHEPA, 2017; GARCIA et al. 2014; GARCIA et al. 2015; GONÇALVES, 2005; HANSEN, 2016; MATIAS ET AL., 2014b; SALES; ALFERES FILHO, 2014; SEBASTIANY, 2014). A Figura 25 apresenta os resultados obtidos através da análise de DRX, por (a) Cachepa (2017) e (b) Sebastiany (2014), cujas interpretações indicam que os constituintes preponderantes correspondem aos minerais quartzo, hematita e moscovita, para o RCV de Sebastiany (2014). Observa-se também que ambos apresentam halo de amorfismo, todavia, o RCV de Sebastiany (2014), oriundo do Vale do Rio Gravataí, apresenta maior incidência de picos cristalinos, em relação ao RCV de Cachepa (2017), oriundo de cerâmica produzida no Vale do Rio Caí.

Figura 25 - Difratogramas de amostras de RCV



Fonte: Cachepa (a) (2017) e Sebastiany (2014) (b).

Garcia et al. (2014), avaliaram as propriedades mineralógicas, através da técnica de DRX, de RCVs advindos de 4 olarias distintas localizadas no polo

cerâmico paulista da cidade de Panorama, e suas respectivas matérias-primas argilosas (MPA), que deram origem aos resíduos avaliados. Os resultados de DRX das MPA apontaram uma similaridade na composição das mesmas. Os constituintes dominantes correspondem aos minerais de caulinita, mica e quartzo, e em menor incidência outras fases como gibsita e rutilo/anatásio. A principal diferença entre as MPA está na variação do conteúdo de quartzo e fase amorfa. Quanto a caracterização dos RCVs, houve o desaparecimento dos picos de caulinita, indicando que através da calcinação este argilomineral foi desestruturado, tornando-o amorfo. Os difratogramas dos RCV apontam a permanência dos picos das micas, indicando que as temperaturas empregadas nas olarias não foram suficientes para destruição de sua estrutura. Através do emprego do método de Rietveld, pode-se constatar que devido a transformação da caulinita houve um acréscimo em torno de 7 a 9% de material amorfo ao já existente nas MPA, gerando quantidades acima de 60% de material reativo nos RCV.

Na pesquisa desenvolvida por Keppert et al. (2017) os autores avaliaram a influência de RCVs em matrizes cimentícias, os resíduos foram oriundos de uma indústria da República Tcheca que produz blocos cerâmicos de vedação a partir de argila ílítica. A composição das fases foi avaliada por meio da técnica de DRX, a quantificação das fases presentes foi obtida usando a análise de Rietveld em conjunto com padrão interno (10% de zinco ZnO foi adicionado à amostra). A análise quantitativa de DRX revelou que o conteúdo de fases amorfas no RCV foi de 47%, e a parcela cristalina consistia em quartzo, feldspatos, micas e outros minerais. Verificou-se que a parcela amorfa compreende 34% de Al_2O_3 , 24% de SiO_2 e 19% de CaO .

A Tabela 5 apresenta pesquisas com diferentes métodos adotados para avaliar o comportamento destes resíduos em substituição parcial ao cimento Portland.

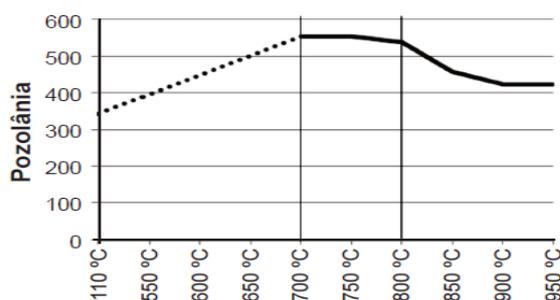
Tabela 5 - Métodos de avaliação de RCVs

Autor (ano)	Método
Gonçalves (2005)	Fratini NBR (NBR 5753:1991); IAP (NBR:5752:1992)
Désir et al. (2005)	Fratini NBR (NBR 5753:1980)
Lavat et al. (2009)	Fratini (IRAM 1654:1968); IAP (ASTM C311); Evolução da reação de hidratação por DRX
Pontes (2011)	Chapelle (Chapelle, 1958); Chapelle modificado (NF P 18-513:2010); Fratini (EN 196-5:2006); IAP (196-1:2006); Análises térmicas; Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989)
Walker e Pavía (2011)	Resistência a compressão EN 450-1 (2005); Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989)
Oliveira et al. (2012)	IAP (EN 196-1:1996)
Sales e Alferes Filho (2014)	IAP (NBR:5752:1992)
Matias et al. (2014b)	Fratini (EN 196-5:2011); Chapelle modificado (NF P 18-513:2010); Resistência a compressão (EN 196-1:2005)
Sebastiany (2014)	Análises térmicas; Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989); IAP (NBR:5752:2012; NBR 5751:2012)
Meira et al. (2014)	IAP (NBR:5752:2012)
Garcia et al. (2015)	NBR 15895:2012
Hansen (2016)	Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989); IAP (NBR:5752:2014; NBR 5751:2015) Análises térmicas
Cachepa (2017)	IAP (NBR:5752:2014)

Fonte: Elaborada pela autora.

No estudo desenvolvido por Garcia et al. (2015), os autores avaliaram as propriedades de oito amostras de resíduo de cerâmica vermelha coletadas em olarias paulistas. As amostras foram devidamente moídas, calcinadas em diferentes temperaturas e posteriormente ensaiadas. O ensaio adotado para avaliar a atividade pozolânica dos RCV foi o de Chapelle modificado, o consumo médio das amostras foi de 500 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{grama}$, ultrapassando em 14,7% o valor mínimo estipulado pela NBR 15895:2010. A máxima reatividade que o material atingiu foi na faixa de calcinação entre 700 °C e 800 °C. A Figura 26 apresenta os resultados do ensaio Chapelle (em mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ amostra) para os materiais calcinado em diferentes temperaturas, dando destaque para a faixa de queima que resultará em produtos mais reativos.

Figura 26 - Resultado de Chapelle em relação a temperatura de calcinação



Fonte: Garcia et al. (2015).

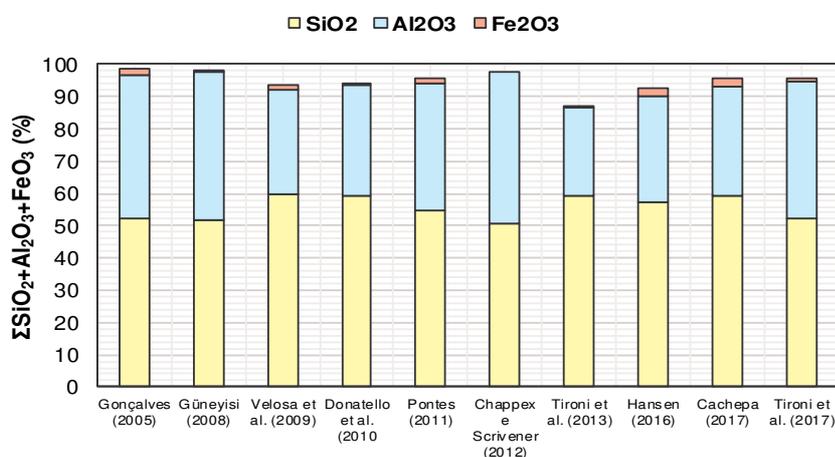
O estudo realizado por Lavat et al. (2009) aponta que os RCVs calcinados e moídos a uma finura apropriada podem ser muito eficazes como pozolanas. A ativação foi discutida pelos autores com base nas mudanças cristalográficas causadas pela queima dos RCVs. A calcinação causa ruptura suficiente na estrutura cristalina dos componentes da argila para provocar o aumento da reação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De acordo com o ensaio mecânico realizado pelos autores, a reação pozolânica é lenta, mas produz um efeito benéfico substancial na resistência das matrizes cimentícias. Os autores concluem que RCVs com tamanho de partículas menores que 44 μm apresentam maior reatividade.

2.2.2.2 Metacaulim

O metacaulim é uma pozolana artificial obtida através da calcinação de argilas caulínicas em temperaturas entre 650 °C a 800 °C. O tratamento térmico e a moagem do produto calcinado garantem a alta reatividade do material (METHA; MONTEIRO, 2015; MOROPOULOU et al., 2004).

Velosa et al. (2009) estudaram três metacaulims com características químicas diferentes. Através da análise química realizada por fluorescência de raios-X os autores constataram que o teor de SiO_2 é sempre elevado (cerca de 60%), bem como o teor de Al_2O_3 (cerca de 30%). O estudo aponta que argamassas com metacaulim rico em alumina e pobres em álcalis apresentam melhores resultados mecânicos. A Figura 27 apresenta o somatório dos óxidos majoritários presentes nos MKs obtidos em diversos estudos.

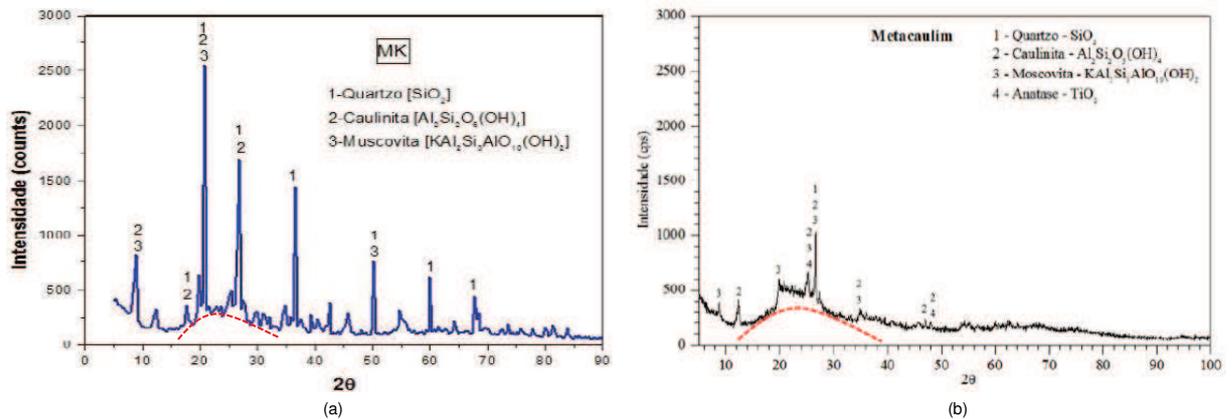
Figura 27 - Somatório dos óxidos majoritários presentes nos MKs



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 28 apresenta os resultados obtidos, por DRX, por Cachepa (2017) (a) e Sebastiany (2014) (b) para MK. Ambos apresentam halo de amorfismo, característico deste material, e os compostos que se destacam em ambas análises são quartzo, caulinita e moscovita. A amostra de Cachepa (2017) apresenta maior incidência de picos cristalinos, em relação a amostra de Sebastiany (2014), o que poderia ser um indicativo de reatividades diferentes.

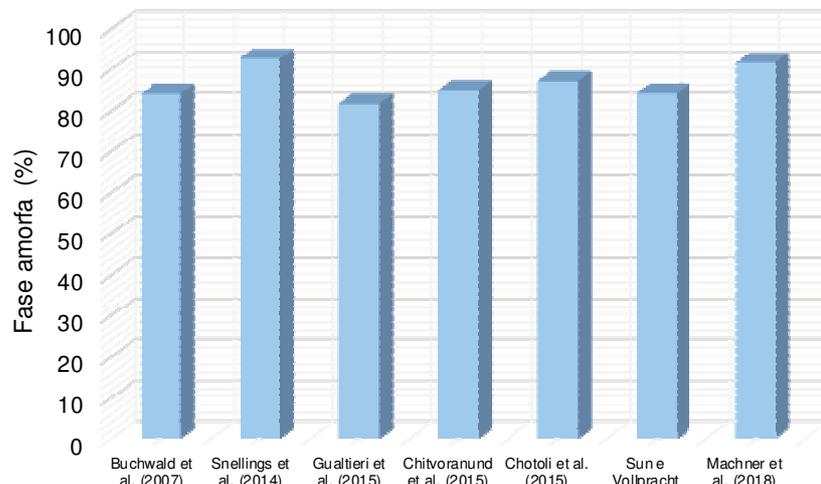
Figura 28 - Difratomogramas de amostras de MKs



Fonte: Cachepa (a) (2017) e Sebastiany (2014) (b).

Diversos autores avaliam as propriedades mineralógicas do MK através de DRX em conjunto com o método de Rietveld. Na Figura 27 o halo de amorfismo é característico em difratogramas de amostras de MKs. A Figura 29 apresenta o teor de fase amorfa em MKs estudados por diversos autores. O teor de amorfismo fica em torno de 80 a 90%. De acordo com Buchwald et al. (2007), parte da fase amorfa presente é atribuída desidroxilação da caulinita.

Figura 29 - Fase amorfa presente em MKs



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 6 apresenta pesquisas com diferentes métodos adotados para avaliar o comportamento deste material em matrizes cimentícias.

Tabela 6 - Métodos para avaliação do MKs

Autor (ano)	Método
Gonçalves (2005)	Fratini NBR (NBR 5753:1991); IAP (NBR:5752:1992)
Donatello et al. (2010)	Fratini (EN 196-5:2005); IAP (BS 3892:1997); Teste de consumo de cal
Farias F ^o et al. (2010)	Análise térmica
Pontes (2011)	Chapelle (Chapelle, 1958); Chapelle modificado (NF P 18-513:2010); Fratini (EN 196-5:2006); IAP (196-1:2006); Análises térmicas; Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989)
Chappex e Scrivener (2012)	Análise térmica; Composições de C-S-H por microanálise EDS Testes de expansão acelerados
Tironi et al. (2013)	Fratini (EN 196-5:1988); IAP (baseado nas recomendações da ASTM C311:2003, EN 450-1:2005 e IRAM 1668:2001); Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989); Teste de consumo de cal
Sebastiany (2014)	Análises térmicas; Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989); IAP (NBR:5752:2012; NBR 5751:2012)
Hansen (2016)	Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989); IAP (NBR:5752:2014; NBR 5751:2015) Análises térmicas
Cachepa (2017)	IAP (NBR:5752:2014)
Tironi et al. (2017)	Fratini (EN 196-5:2005); IAP (EN 196-1:2006); Condutividade elétrica (Luxán et al.,1989)

Fonte: Elaborada pela autora.

A reatividade do MK foi avaliada através de pastas de cimento, com 20% de substituição de cimento Portland pelo material pozolânico, por Donatello et al. (2010). De acordo com os autores, o MK apresentou maior reatividade em relação aos materiais analisados. O material apresenta um alto nível de remoção de portlandita aos 8 dias, pelo o teste de Fratini, permitindo um acréscimo na resistência, observado através do ensaio mecânico, devido a formação de fases adicionais de C-S-H, daí a correlação entre os métodos.

Através de análises térmicas, Gonçalves (2005) avaliou a reatividade do MK. O autor adotou dois teores de substituição, 20 e 40%, de cimento por MK. Através dos resultados obtidos, foi constatado que o MK apresenta eficiência no consumo de Ca(OH)_2 , confirmando sua atividade pozolânica. A pasta com 20% de MK apresenta teor de portlandita remanescente muito abaixo da pasta referência, enquanto que na pasta com 40% de MK o Ca(OH)_2 foi totalmente consumido. O autor ressalta que o consumo de Ca(OH)_2 pela pozolana resulta em maior quantidade de produtos de hidratação, influenciando diretamente a porosidade da matriz, a resistência final e a durabilidade de matrizes cimentícias.

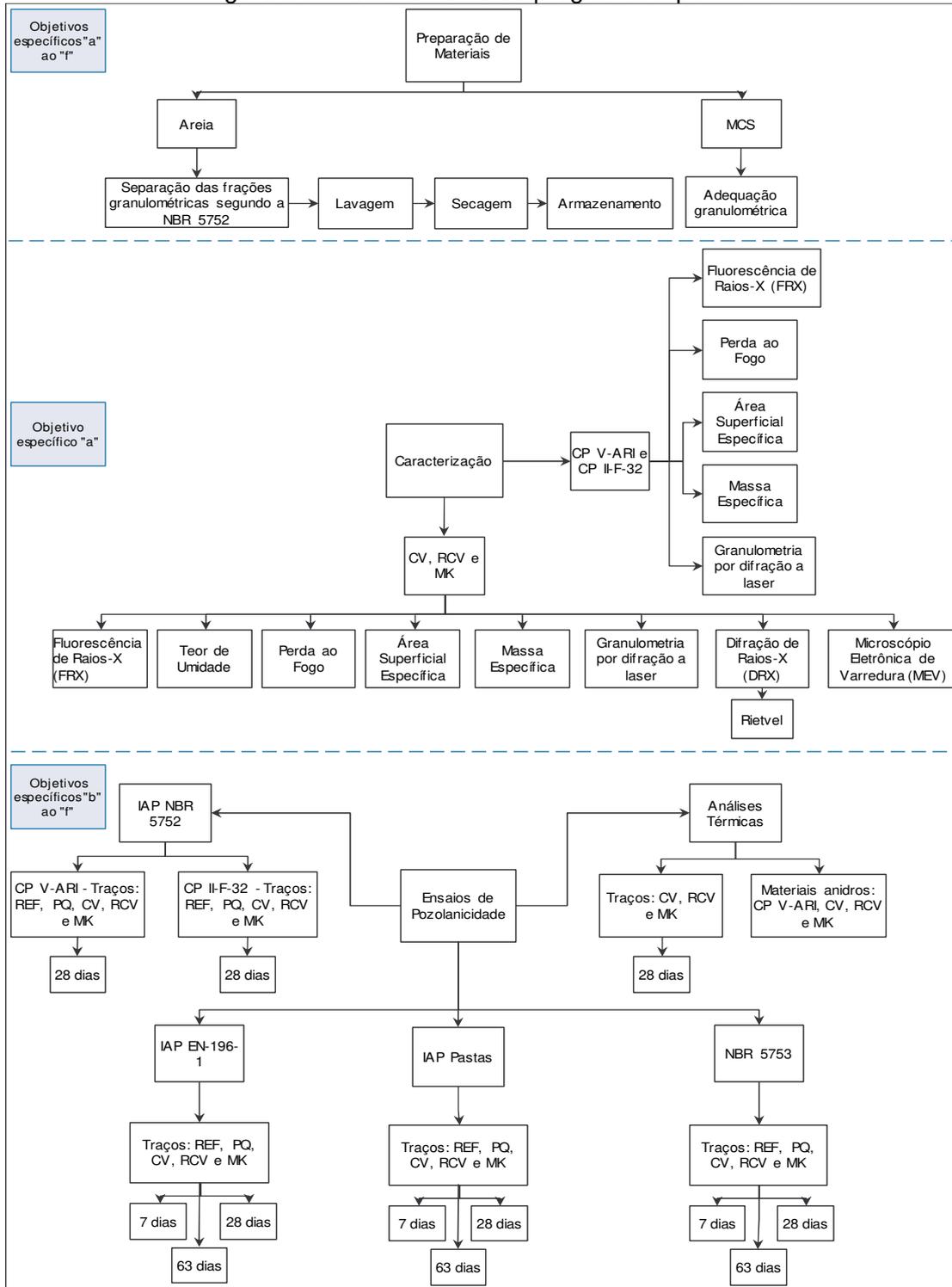
Guneyisi et al. (2008) utilizaram MK como MCS para melhorar as propriedades do concreto. Usando teor de substituição de 10% e 20% em peso de cimento, com relação a/c igual a 0,35 e 0,55. Foram observadas as propriedades de durabilidade do concreto medindo a absorção de água, retração por secagem e porosidade em diferentes idades, até 120 dias. A incorporação de MK reduziu a tensão de retração por secagem, reduziu os poros extensos dos espécimes de concreto. Por fim, foi observado que os concretos mais impermeáveis eram aqueles que continham 20% de substituição de MK.

De acordo com Duan et al. (2013) a adição de MK tem impacto positivo no refinamento dos poros e no reforço da zona de transição (ZT) em concretos. Logo, afetam positivamente a resistência à compressão e a durabilidade, visto que ambas estão intimamente ligadas a estrutura dos poros e à ZT. Análises de estabilidade termodinâmica indicam que o SiO_2 é o principal componente do MK, por isso exerce influência nas fases de hidratação do cimento.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em 3 etapas, conforme apresentado na Figura 30.

Figura 30 - Detalhamento do programa experimental



Fonte: Elaborado pela autora.

Tendo por objetivo geral avaliar a influência da SiO_2 e da Al_2O_3 no comportamento pozolânico dos diferentes MSC, adotou-se somente o teor de substituição de 25%, em massa, de cimento Portland por material pozolânico, conforme a NBR 5752 (ABNT, 2014). A Tabela 7 apresenta a composição das misturas ensaiadas nos métodos de determinação da atividade pozolânica, apresentados no item 3.4.

Tabela 7 - Nomenclatura e composição das misturas

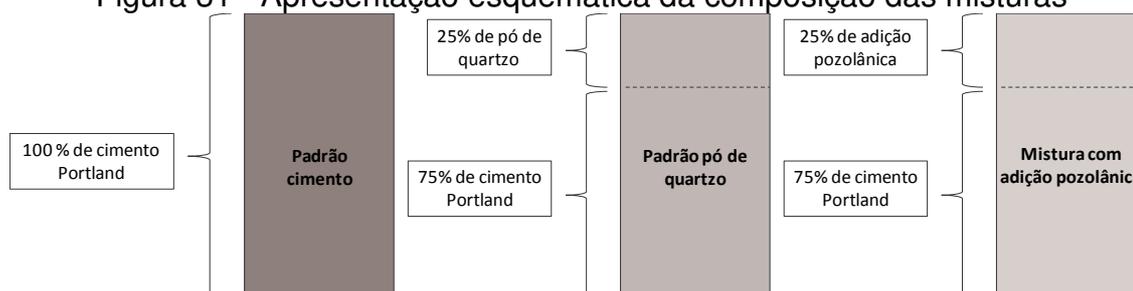
N° da amostra	Nome da amostra	Nomenclatura	Tipo de adição
1	Referência	REF	-
2	25% de Pó de quartzo	25PQ	PQ
3	25% de Cinza volante	25CV	CV
4	25% de Metacaulim	25MK	MK
5	25% de Resíduo de cerâmica vermelha	25RCV	RCV

Fonte: Elaborado pela autora.

A NBR 5752 (ABNT, 2014) estabelece que o índice mecânico de atividade pozolânico seja calculado a partir da comparação com uma mistura composta por 100% de cimento. Contudo, este método pode mascarar o efeito real das características do material pozolânico, uma vez que pode estar confundido com o efeito da redução de 25% de consumo de cimento em um mesmo volume de argamassa.

Assim, este trabalho propõe a comparação com um padrão secundário de referência, ou seja, um padrão que avalia a reatividade das pozolanas em igualdade de consumo de cimento. Desta forma, para compor o padrão secundário, empregou-se pó de quartzo em substituição a 25% de cimento. O mesmo apresenta estrutura essencialmente cristalina (Figura 35), não reagindo no processo de hidratação do cimento, além de apresentar distribuição granulométrica semelhante às das pozolanas. A Figura 31 apresenta o esquema de como foram compostas as amostras estudadas.

Figura 31 - Apresentação esquemática da composição das misturas



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 MATERIAIS

A seguir serão apresentadas informações quanto a origem, a forma como foram beneficiados e o preparo das amostras dos materiais empregados na pesquisa. Tais informações são apresentadas nos itens 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.4.

3.1.1 Cimento e pó de quartzo

A NBR 5752 (ABNT, 2014) estabelece que seja empregado O CP II-F-32 para avaliar o IAP mecânico das pozolanas. No entanto, este cimento contém fíler calcário em teor entre 6 e 10%. Segundo Lothenbach et al. (2008b), em presença de teores de fíler calcário acima de 5%, a alumina presente nas adições sílico-aluminosas pode reagir com os carbonatos, formando carboaluminatos de cálcio hidratados e, por isso decidiu-se empregar o cimento CP V-ARI, que pode conter até 5% de adições de fíler calcário NBR 5733 (ABNT, 1991). O IAP foi testado com o CP II-F-32, conforme APÊNDICE A, para validação do emprego do CP V-ARI.

O PQ foi usado na pesquisa por apresentar estrutura cristalina, configurando um material inerte, não reagindo no processo de hidratação do cimento. O material utilizado no estudo foi empregado em granulometria passante na peneira com de abertura Mesh # 200. De acordo com o fabricante, o material é composto basicamente por SiO₂. A Tabela 8 apresenta a caracterização química do cimento e do PQ, e a Figura 32 e a Tabela 9 apresentam a caracterização granulométrica e física destes materiais.

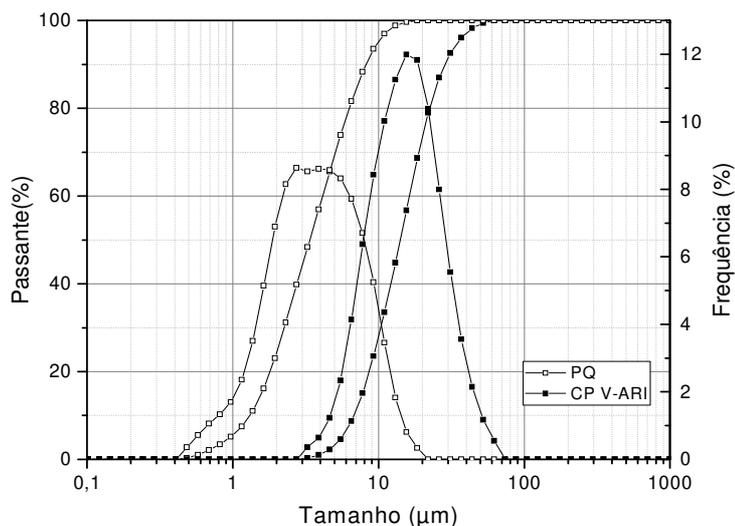
Tabela 8 - Caracterização química do CP V-ARI e Pó de quartzo

Parâmetros	Teor(%)	
	CP V-ARI	PQ
SiO ₂	19,46	98,26
Al ₂ O ₃	3,68	1,04
Fe ₂ O ₃	2,77	0,12
CaO	63,99	0,02
MgO	3,72	0,02
K ₂ O	1,10	0,22
Na ₂ O	0,37	0,01
TiO ₂	0,24	0,04
MnO	0,08	0,01
P ₂ O ₅	0,14	0,01
PF*	4,44	0,26

*PF - perda ao fogo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 32 - Distribuição granulométrica do CP V-ARI e PQ



Fonte: Elaborada pela autora.

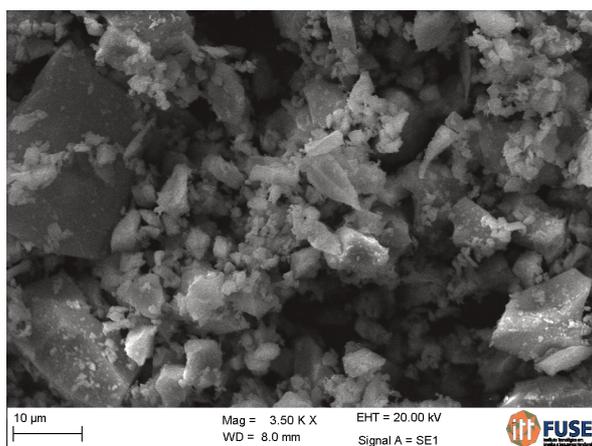
Tabela 9 - Características físicas do CP V-ARI e do PQ

	CP V-ARI	PQ
Massa específica (g/cm³)	3,038	2,62
Área superficial específica BET (m²/g)	1,55	1,74
Análise granulométrica (µm)		
D ₁₀	7,21	1,315
D ₅₀	15,26	3,38
D ₉₀	32,09	8,18

Fonte: Elaborada pela autora.

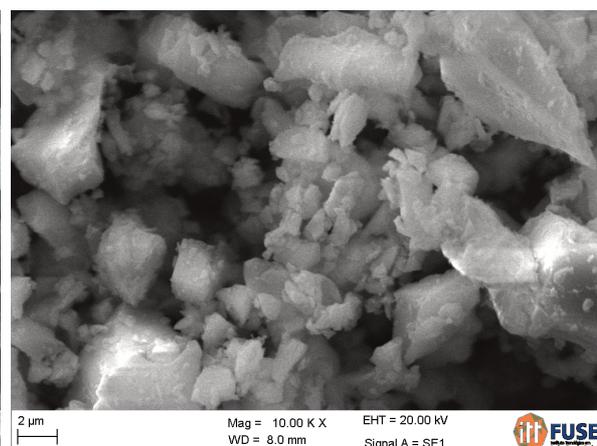
É possível observar que as partículas apresentam um grau de esfericidade alto com grau de arredondamento anguloso (Figura 33 e Figura 34).

Figura 33 - Imagem MEV do pó de quartzo (aumento de 3.500 x)



Fonte: Registrada pela autora.

Figura 34 - Imagem MEV do pó de quartzo (aumento de 10.000 x)

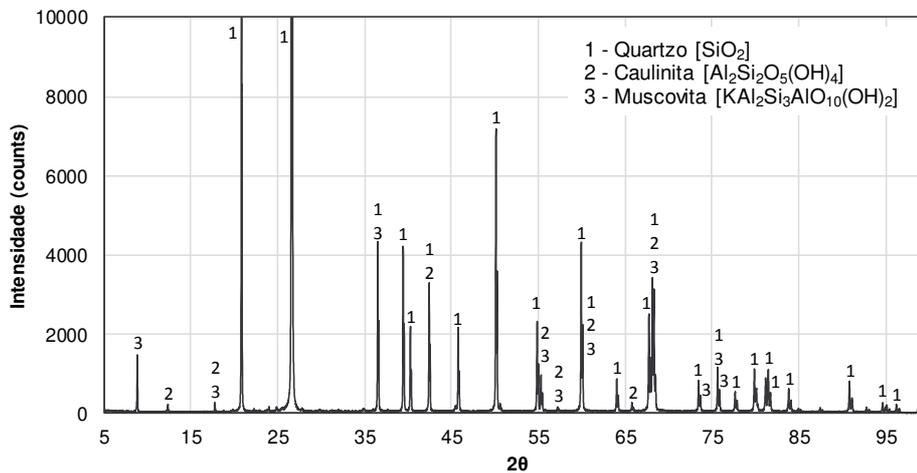


Fonte: Registrada pela autora.

O difratograma de raios X do pó de quartzo é apresentado na Figura 35. Pode-se observar que o PQ apresenta estrutura cristalina com picos de alta

intensidade, sem alteração da linha de base horizontal. Os picos identificados correspondem, majoritariamente, ao quartzo e em menores incidências picos de caulinita e muscovita.

Figura 35 - Difratoograma de raios X do resíduo do pó de quartzo

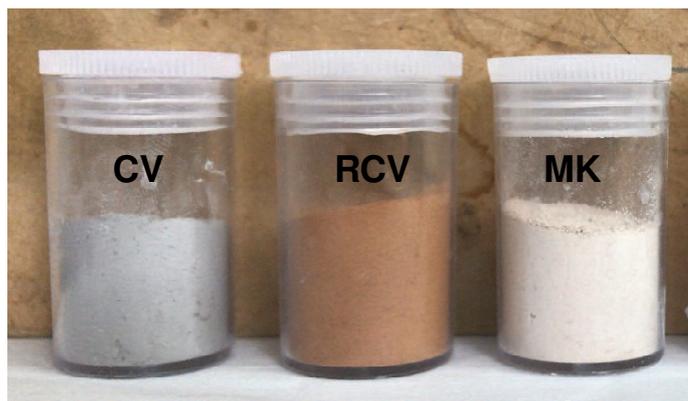


Fonte: Registrada pela autora.

3.1.2 Adições pozolânicas

A Figura 36 apresenta amostras de todas as adições minerais empregadas na pesquisa.

Figura 36 - Adições minerais



Fonte: Registrada pela autora.

Para isolar o efeito da finura na investigação da atividade pozolânica, as adições minerais tiveram a granulometria adequada a um D_{50} de $4 \pm 2 \mu\text{m}$, em função da granulometria original do pó de quartzo. Para tanto, todas as pozolanas

passaram por processos de moagem, conforme detalhamento apresentado no APÊNDICE A.

O MK utilizado no estudo é um metacaulim comercial e a CV é proveniente da Usina Termoelétrica de Candiota, localizada a sudeste do Rio Grande do Sul.

O RCV empregado na pesquisa é oriundo de blocos cerâmicos coletados de um mesmo lote de produção. A indústria responsável pela produção dos blocos localiza-se na cidade de Arroio do Meio no estado do Rio Grande do Sul, no Vale do Taquari. De acordo com o fabricante o processo de queima dos blocos é monitorado, possuindo temperatura média controlada de 700 a 750°C. Os resíduos foram submetidos à secagem em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24h. Logo depois, o material passou por 8 processos de beneficiamento, os quais são apresentados no esquema ilustrado na Figura A 5 do APÊNDICE A.

Os materiais pozolânicos foram investigados quanto aos padrões físicos, químicos e mecânicos a fim de verificar o atendimento aos requisitos normatizados pela NBR 12653 (ABNT, 2014).

3.1.3 Agregado miúdo natural

As argamassas do presente estudo foram preparadas com areia convencional da Bacia do Rio Jacuí/RS, empregando-se as frações granulométricas equivalentes às determinadas pela NBR 7214 (ABNT, 2015) (1,2, 0,6, 0,3, e 0,15). O preparo da areia consistiu na separação das frações granulométricas e tratamento conforme trabalho realizado por Recena (1994) (APÊNDICE A - MATERIAIS).

3.1.4 Água

Foi utilizada água proveniente da rede pública de abastecimento do município de São Leopoldo – RS. Para a NBR 5753 (ABNT, 2016) será utilizada água deionizada.

3.1.5 Aditivo Superplastificante

Para a correção da consistência das pastas e argamassas, a escolha do aditivo foi determinada de acordo com a NBR 11768 (ABNT, 2011) e a quantidade

necessária para manter a normalidade do índice de consistência foi de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014) e NBR 7215 (ABNT, 1996). O aditivo empregado na pesquisa foi o Glenium 51, um superplastificante a base de policarboxilatos. A Tabela 10 apresenta características físicas e químicas, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 10 - Propriedades físico/químicas do aditivo superplastificante

Propriedades físico/químicas	
Função	Superplastificante de 3 geração
Base químicas	Éter policarboxílico
Aspecto	Líquido
Cor	Branco turvo
Ação secundária	Redutor de água
Solubilidade em água	Total
Aparência	Líquido branco turvo
pH	5 – 7
Densidade	1,067 - 1,107 g/cm ³
Sólidos	28,5 - 31,5 %
Viscosidade	< 150 centipoises (cps)

Fonte: Fabricante (2017).

3.2 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece os requisitos químicos, mineralógicos e físicos que os materiais pozolânicos devem apresentar, os quais estão apresentados no item 2.1.2 e 2.1.3. Os itens 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3 apresentam os equipamentos, os laboratórios e a forma como as adições minerais e os cimentos, empregados na pesquisa, foram avaliados.

3.2.1 Caracterização química

Os ensaios de caracterização química objetivaram conhecer a composição química, teor de umidade e perda ao fogo dos materiais utilizados como adição mineral e dos cimentos empregados na pesquisa. Tais ensaios são apresentados nos itens 3.3.1.1, 3.3.1.2 e 3.3.1.3.

3.2.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

De acordo coma a NBR 12653 (ABNT, 2014) os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com uma série de requisitos químicos estabelecidos. Logo, para que esses requisitos fossem conhecidos, ensaios de Fluorescência de Raios-X

(FRX) foram utilizados para determinar a composição química dos cimentos e das adições minerais. O MK, RCV e CV foram caracterizados por FRX no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da Unisinos, no equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Para este ensaio as amostras foram previamente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, em seguida cerca de 10 g das mesmas foram ensaiadas. O PQ foi analisado no LAMIR/UFPR, em pastilha fundida, no equipamento Espectrômetro PANalytical Axios Max.

3.2.1.2 Teor de Umidade

A NBR 12653 (ABNT, 2014) especifica que o teor de umidade deve ser realizado de acordo com a NBR NM 24 (ABNT, 2002), que prescreve o método de determinação desta propriedade em materiais pozolânicos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Unisinos e os materiais ensaiados foram: MK, RCV e CV.

3.2.1.3 Perda ao Fogo

A NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece o valor máximo de perda ao fogo (PF) para MCS. Desta maneira, o ensaio de PF foi realizado de acordo com a norma ABIFA CEMP-120:2003, a mesma prescreve o método de determinação do teor de materiais orgânicos, e segue os mesmos parâmetros de ensaio da NBR NM 18: (ABNT, 2012). O ensaio foi realizado no LCVMat da Unisinos e os materiais ensaiados foram: MK, RCV, CV, CP V-ARI e CP II-F-32.

3.2.2 Caracterização mineralógica

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada com intuito de avaliar os compostos mineralógicos dos materiais cimentícios suplementares. O ensaio foi realizado no difratômetro da marca PANalytical modelo EMPYREAN do itt FOSSIL - Instituto Tecnológico de Micropaleontologia da Unisinos. Os difratogramas realizados na amostra sem padrão interno foram obtidos através de uma fonte de

cobre, com tensão de operação de 40 kV e corrente 40 mA, com intervalo angular variando de 5 a 100°, com passo de 0,01 e tempo de 50 s em cada passo.

A variação do ângulo e o tempo em cada passo foi alterado nos DRX realizados nas amostras com padrão interno. Na amostra de MK, foi realizado em medições de 2θ , variando de 5 a 100°, com passo de 0,01 e tempo de 250 s em cada passo. As amostras RCV e CV foram analisadas com medições de 2θ , variando de 10 a 100°, com passo de 0,01 e tempo de 150 s em cada passo.

A determinação do teor de amorfo das amostras de CV, RCV e MK foi realizado a partir do refinamento matemático pelo método de Rietveld, empregando os difratogramas das amostras contendo padrão interno de ZnO, em teor de 10%, por não sobrepor os picos característicos das pozolanas utilizadas. A quantificação das fases presentes foi realizada por meio de assessoria técnica externa, que utilizou o software de código livre MAUD (Material Analysis Using Diffraction). As fichas cristalográficas foram obtidas no portal do ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.

Os teores dos óxidos presentes na fase amorfa foram calculados seguindo a metodologia adotada por Keppert et al. (2017), Singh e Subramaniam (2016a) e Singh e Subramaniam (2016b).

3.2.3 Caracterização física

A caracterização física compreendeu as seguintes análises: área superficial específica (BET), massa específica (técnica de picnometria) e granulometria por difração a laser. As análises dos cimentos, CV, RCV, MK e PQ foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) da Unisinos. Os ensaios são apresentados nos itens 3.3.2.1, 3.3.2.2 e 3.3.2.3.

3.2.3.1 Área Superficial Específica

Os valores de área superficial específica foram obtidos através da análise feita por BET. As amostras foram previamente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, seguindo procedimento adotado em laboratório, e tratadas por aquecimento (105°C) e evacuação no equipamento modelo VacPrep 061 da Micromeritics, este preparo visa remover contaminantes, como vapor de água e gases adsorvidos na amostra, a

fim de evitar interferências nas medidas de área superficial específica. Após o preparo, as amostras foram analisadas utilizando nitrogênio como adsorbato. O equipamento utilizado foi o da Micromeritics, modelo TriStar II Plus.

3.2.3.2 Massa Específica

As massas específicas dos materiais foram obtidas através da técnica de Picnometria a gás hélio em Picnômetro modelo AccuPyc II 1340 da Micromeritics. Para realização deste ensaio as amostras foram previamente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até constância de massa.

3.2.3.3 Granulometria por difração a laser

O ensaio de granulometria por difração a laser foi realizado no equipamento Microtrac, modelo S3550. As amostras de MK, RCV, CV e PQ foram preparadas permanecendo submersas durante 24 h em solução de hexametáfosfato a 4,6%, para dispersão de suas partículas. Posteriormente, as amostras foram submetidas a ultrassom externo a 100 W de potência por 5 min, em seguida foram inseridas no equipamento e analisadas por via úmida, utilizando água como fluído.

No processo de análise das partículas, dos materiais empregados como adição mineral, foi necessário realizar uma nova agitação através de ultrassom localizado no interior do analisador de partículas, a 40 W de potência. Nesta etapa realizou-se a agitação das amostras durante 60 s, em seguida analisou-se o gráfico gerado no Software Microtrac-FLEX versão 10.6.1. As partículas foram submetidas a esse processo até que se obtivesse resultado de curva granulométrica coerente com os resultados observados na bibliografia (CACHEPA, 2017; DONATELLO et al., 2010; SNELLINGS; SCRIVENER, 2016; ZÁLESKÁ et al., 2018). A Tabela 11 apresenta o tempo em que cada amostra foi submetida a agitação no ultrassom interno.

Tabela 11 - Tempo em que as amostras foram submetidas a ultrassom interno

Amostra	Tempo de agitação (segundos)
MK	960
PQ	1080
CV	1140
RCV	1260

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de cimento CPV-ARI e CP-II-F-32 foram preparadas com Xileno P.A. a 99,43% para dispersão das partículas e ensaiadas em meio líquido, utilizando álcool isopropílico como fluido. Posteriormente, as amostras foram submetidas a ultrassom externo a 100W de potência por 2min e ensaiadas em analisador de partículas sem necessidade de uma nova agitação em ultrassom interno.

3.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura e morfologia das amostras CV, RCV, MK e PQ foi observada através do microscópio eletrônica de varredura (MEV) no itt FUSE - Instituto Tecnológico em Ensaio de Segurança Funcional, da Unisinos. O instituto dispõe de um MEV da marca ZEISS. O equipamento possibilita a geração de imagens com resolução de até 3 nm com magnificação de 700.000x, operando em baixo e alto vácuo. O preparo das amostras foi realizado através de metalização em ouro paladium. As amostras foram analisadas em alto vácuo com detector de elétrons secundários a uma tensão de operação de 20 kV.

O grau de esfericidade e arredondamento das partículas foi avaliado visualmente através da comparação com os padrões de grau de esfericidade e arredondamento previstos na NBR 7389-1 (ABNT, 2009) com base em Power (1953).

3.3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

A seguir serão apresentados os métodos que foram empregados para determinação da atividade pozolânica dos MCS. Dentre os métodos existentes foram escolhidos, com base na bibliografia, os seguintes: (i) método químico - Fratini adaptado pela NBR 5753 (ABNT, 2016); (ii) método térmico - Análises termogravimétricas (TG/DTG); (iii) método mecânico - Resistência à compressão e Índice de Atividade Pozolânica (IAP) normatizado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

O método de Fratini, Análise térmica (TG/DTG) e Índice mecânico de atividade pozolânica foram adotados por serem amplamente empregados em estudos que avaliam a reatividade de materiais pozolânicos e também por pesquisas atuais (BALDUSCO et al., 2017; KEPPERT et al., 2017; SNELLINGS; SCRIVENER, 2016; SURANENI e WEISS, 2017; TIRONI et al., 2017; ZÁLESKÁ et al., 2018)

3.3.1 Método de Fratini adaptado pela NBR 5753:2016

O método de Fratini, padronizado pela ABNT NBR 5753 (ABNT, 2016), emprega amostras compostas por 20g de cimento, que, neste trabalho, foi composto com 75% de cimento Portland CPV ARI e 25% de adição mineral. A Tabela 12 apresenta a quantidade de amostras ensaiadas na pesquisa. A composição das mesmas é apresentada no item 3.1.

Tabela 12 - Quantidade de amostra para o ensaio de Fratini

Quantidade de amostras	Amostra	Total de amostras por ensaio	Idade de ensaio	Total de amostras para a pesquisa
2	REF			
2	25PQ			
2	25CV	10	7,28 e 63	30
2	25MK			
2	25RCV			

Fonte: Elaborada pela autora.

Após os procedimentos de titulação, devidamente detalhados na norma, foi possível determinar as concentrações de íons hidroxila e óxido de cálcio pelas seguintes Equações 5 e 6:

$$[OH] = \frac{1000 \cdot 0,1 \cdot V_3 \cdot f_2}{50} = 2 \cdot V_3 \cdot f_2 \quad (5)$$

Em que:

V_3 = volume da solução 0,1 mol/L de HCL usado na titulação, expresso em mililitros (mL);

f_2 = fator da solução de ácido clorídrico.

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0,03 \cdot V_4 \cdot f_1}{50} = 0,6 \cdot V_4 \cdot f_1 \quad (6)$$

Em que:

V_4 = volume da solução de EDTA usada na titulação, expresso em mililitros (mL);

f_1 = fator da solução de EDTA.

O ensaio foi realizado em duplicata, porém, o Quadro 15 apresenta o consumo de materiais cimentícios para uma via de cada amostra e o consumo de

reagentes sendo a média das duas amostras ensaiadas aos 7 dias. Na Tabela 13 não constam os valores do indicador de alaranjado de metila, do hidróxido de sódio e do indicador de calcon, pois as quantidades prescritas em norma são suficientes para realizar o ensaio em mais de quatro idades, diferente das quantidades de HCL e EDTA.

Tabela 13 - Consumo de materiais para as amostras de Fratini analisadas

Amostras	Adição mineral (g)	Cimento (g)	Água (g)	HCL (ml)	EDTA (ml)
REF	-	20	100	31,80	11,45
PQ	5	15	100	26,45	12,90
CV	5	15	100	26,05	5,90
RCV	5	15	100	25,35	11,25
MK	5	15	100	22,75	5,35

Fonte: Elaborada pela autora.

Para correlacionar os resultados de Fratini com os ensaios mecânico e térmico é necessário estabelecer uma padronização nos resultados. Esta padronização foi realizada seguindo a metodologia proposta por Donatello et al. (2010). Os autores padronizam o CaO removido (Equação 7) através da diferença entre o resultado da concentração de CaO da amostra, obtida em ensaio, e a máxima concentração teórica calculada através da Equação (4, expressa como a porcentagem máxima do CaO teórico removido.

$$CaO_{removido} = (1 - (CaO/CaO_{max})) \cdot 100 \quad (7)$$

3.3.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

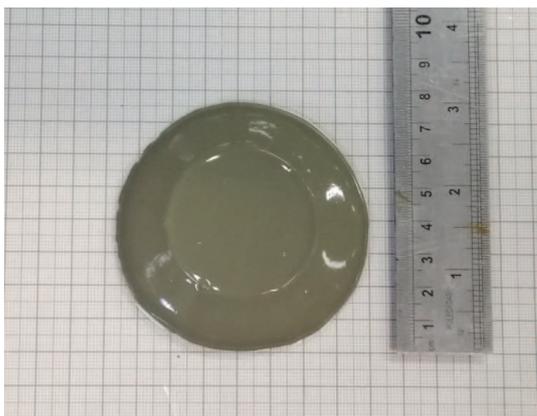
O ensaio foi realizado para os 5 traços apresentados no item 3.1 e a relação a/agl de 0,48 foi mantida constante para todas as misturas. As pastas foram produzidas em misturador da EMIC, Modelo AG-5 com capacidade de 5 litros.

A preparação das pastas seguiu as recomendações da NBR 5752 (ABNT, 2009) quanto à mistura e homogeneização prévia da adição mineral e cimento Portland. Em seguida, a metodologia adotada para a mistura dos materiais obedeceu a sequência descrita na NBR 16606 (ABNT, 2017).

A consistência das pastas foi medida pelo ensaio de mini-tronco de Kantro, também conhecido por miniabatimento. De acordo com Mikanovic e Jolicoeur (2008), o método consiste em uma medida alternativa das propriedades reológicas

de pastas de cimento, realizada através da medição da área de espalhamento da pasta. As pastas com adições minerais foram ajustadas com base na pasta referência, adotando-se um limite de espalhamento de ± 10 mm, com o emprego de aditivo superplastificante. A Figura 37 apresenta avaliação da consistência da pasta REF.

Figura 37 - Avaliação da consistência das pastas



Fonte: Registrada pela autora.

A Tabela 14 apresenta a quantidade de material empregado na confecção das pastas de cimento.

Tabela 14 - Consumo de materiais para os traços de pasta estudados

Amostra	Adição mineral (g)	Cimento (g)	Água (g)	Aditivo (%)	Consistência (mm)
REF	-	500	240	-	74
PQ	125	375	240	-	68
CV	125	375	240	-	69,5
RCV	125	375	240	0,236	82
KM	125	375	240	0,532	68

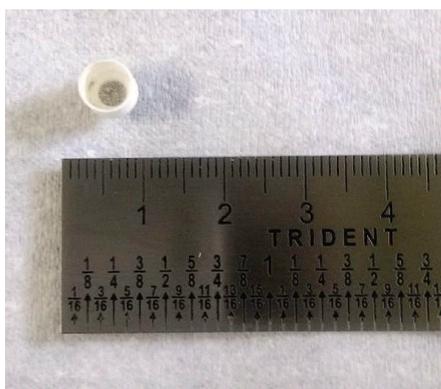
Fonte: Elaborada pela autora.

As pastas foram acondicionadas em tubo de poliestireno com diâmetro de 4,5 mm, adequadamente vedado e armazenados em câmara úmida até a idade de 28 dias.

Aos 28 dias, a hidratação das pastas foi interrompida seguindo procedimento adotado por Deschner et al. (2012) e Schöler et al. (2015), composto pelas seguintes etapas: (i) moagem em Almofariz de Ágata; (ii) imersão da amostra em pó em álcool isopropílico durante 15 min; (iii) ligeira lavagem com éter dietílico; (iv) remoção dos solventes em estufa a 40 °C por 10 min.

Imediatamente após a interrupção da hidratação, as análises térmicas foram realizadas no LCVMat da Unisinos, em termobalança PerkinElmer, modelo STA 8000, utilizando cadinhos de alumina, preenchido por aproximadamente 20 mg de material. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N₂, com faixa de temperatura de 25 a 1000 °C. A Figura 38 apresenta o material no porta amostra de alumina, pronto para análise.

Figura 38 - Pasta em porta amostra para análise TG



Fonte: Registrada pela autora.

A determinação da perda de massa foi realizada pelo método tangencial. De acordo com Lothenbach et al. (2015), a perda de massa em percentagem ($P_{m_{Ca(OH)_2}}$), devida à evaporação da água, pode ser usada para calcular a quantidade de $Ca(OH)_2$ presente na amostra hidratada, conforme Equação 8(8), usando a massa molar do $Ca(OH)_2$ ($m_{Ca(OH)_2} = 74$ g/mol) e da água ($m_{H_2O} = 18$ g/mol):

$$Ca(OH)_{2\text{mensurado}} = P_{m_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{74}{18} \quad (8)$$

Ainda conforme os autores supracitados, a massa da amostra muda durante a hidratação, logo, os resultados precisam ser redimensionados. Este redimensionamento é realizado através da Equação 9 e resulta na quantidade de $Ca(OH)_2$ em 100g de pasta.

$$Ca(OH)_{2\text{pasta}} = \frac{Ca(OH)_{2\text{mensurado}}}{P_{600^\circ C} (1 + a/agl)} \quad (9)$$

Em que:

$P_{600^\circ C}$ = peso da amostra a 600 °C (%);

a/agl = relação água/aglomerante usada na mistura.

A quantificação do Ca(OH)_2 consumido pela reação pozolânica foi realizada tomando-se como padrão de referência as amostras com PQ. As amostras com PQ possuíam a mesma quantidade de cimento que as demais amostras com pozolanas, e sendo o PQ inerte, é possível tomar a sua perda de massa como sendo a quantidade Ca(OH)_2 total disponível para a reação.

3.3.3 Índice mecânico de atividade pozolânica

3.3.3.1 Índice de Atividade Pozolânica em Argamassas (IAP-A)

Neste trabalho foram analisadas argamassas produzidas de acordo com NP EN 196-1:2016. No entanto, esta norma não indica um teor de substituição de cimento por adição mineral a ser testado e, desta maneira, usou-se o teor de substituição proposto pela NBR 5752 (ABNT, 2014). A adoção de corpos de prova prismáticos, conforme NP EN 196-1:2016, deve-se ao fato da norma NBR 7215 (ABNT, 1996) estar em revisão, conforme nota apresentada anteriormente¹. Para validar esta decisão, foi realizado um estudo comparativo entre CP's prismáticos e cilíndricos a fim de avaliar o desempenho em função da geometria dos corpos de prova (APÊNDICE E - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO)

A relação aglomerante/areia de 1:3 e a relação água/aglomerante (a/agl) de 0,48, em massa, permaneceram constantes para todas as misturas. Para cada mistura foram moldados 3 corpos de prova prismáticos para cada idade de ensaio (7, 28 e 63 dias), sendo que de cada corpo de prova prismático resultam duas amostras ensaiadas à compressão. Produziu-se um total de 90 corpos de prova.

As argamassas foram produzidas em argamassadeira EMIC, Modelo AG-5 com capacidade de 5 litros, em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade de $60 \pm 10\%$, seguindo recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996). Inicialmente, a adição mineral e o cimento Portland foram previamente misturados e homogeneizados em recipiente fechado por cerca de 2 minutos. Em seguida, o processo de mistura seguiu a sequência apresentada na norma citada.

As argamassas MK e RCV apresentaram consistência, medida em mesa de consistência igual a 245 ± 10 mm. O aditivo superplastificante foi adicionado às misturas contendo pozolana de tal forma que mantivessem a mesma consistência da argamassa referência. Não foi necessário adicionar aditivo superplastificante às

argamassas PQ e CV pois as mesmas apresentaram consistência maior que a argamassa referência. O CP V-ARI foi usado na produção de corpos de prova segundo a NP EN 196-1:2016.

O método de moldagem e o procedimento de ruptura dos CP's foram realizados de acordo com a NBR 13279 (ABNT, 2005). O procedimento de cura inicial, e ao longo do tempo, foram realizados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996).

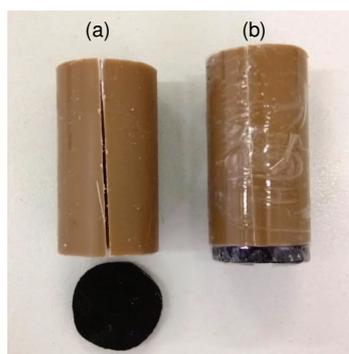
Os ensaios mecânicos de resistência à tração na flexão e à compressão axial foram realizados na prensa da EMIC - INSTRON, modelo 23-300 com capacidade de 300KN (30000kgf).

3.3.3.2 Índice de Atividade Pozolânica em Pastas (IAP-P)

A fim de avaliar a influência da reatividade dos MSC no desempenho mecânico, isolando o efeito do empacotamento na matriz granular dos agregados, realizou-se estudo avaliando a resistência à compressão axial em pasta, empregando-se corpos de prova reduzidos. Este método foi baseado no trabalho desenvolvido por Balduco et al. (2017), que avalia a resistência à compressão axial de pastas, empregando moldes cilíndricos de PVC de 27mm de diâmetro por 54 mm de altura.

Foram preparados moldes de PVC de 16,5 mm de diâmetro por 33 mm de altura, seguindo a proporção de 1:2, com corte na seção longitudinal que, previamente à moldagem, era unido com fita adesiva resistente. A vedação do fundo foi realizada com disco de borracha, com espessura de 3,5 mm. Os moldes desmontado (a) e montado (b) são apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Moldes de PVC



Fonte: Registrada pela autora.

A metodologia adotada para preparação das pastas foi a mesma empregada para as pastas estudadas por análise térmica (item 3.4.2). As pastas foram moldadas e adensadas mecanicamente², por 15s, e os CP's foram armazenados em câmara úmida, onde permaneceram até idade de ensaio. A retificação das faces de ensaio foi realizada em torno NODUS, modelo 220 GOLD, com potência de 8 kW. A Figura 40 apresenta CP's de pasta torneados, prontos para ensaio.

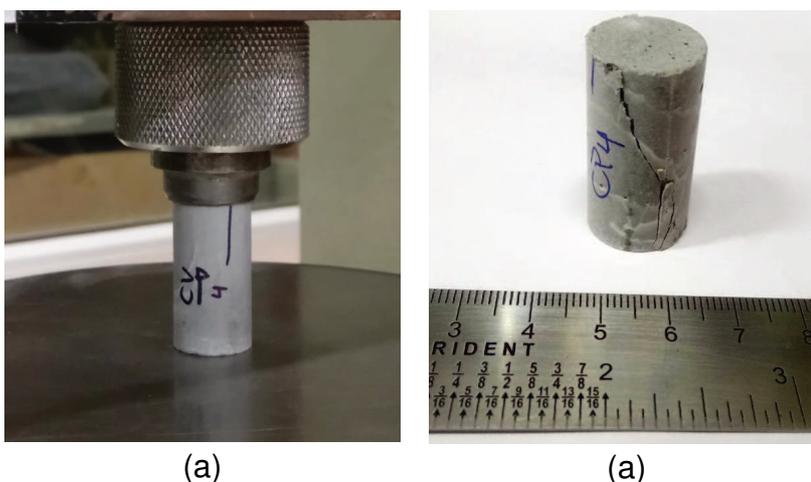
Figura 40 - CP's de pasta



Fonte: Registrada pela autora.

O ensaio mecânico de resistência à compressão axial foi realizado no LMC da Unisinos na prensa da EMIC - INSTRON, modelo DL-200, classe I, com capacidade de carga de 2000kgf, com erro menor que 0,5%, faixa de velocidade de 0,01 a 1000mm/min. A velocidade de carregamento utilizada no ensaio foi de 0,008 mm/s. A Figura 41 apresenta CP's sendo ensaiados (a) e após o ensaio de resistência à compressão axial (b).

Figura 41 - Ensaio de resistência à compressão axial em CP's de pasta



(a)

(a)

Fonte: Registrada pela autora.

² Empregou-se agitador de peneiras, marca Tamises, na potência de regulagem 1.

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A seguir serão apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização dos materiais.

4.1.1 Caracterização química

A Tabela 15 apresenta a caracterização química do MK, RCV e CV, representada pelos óxidos mais estáveis. Para realizar a quantificação dos teores dos óxidos presentes na fase amorfa, foi realizada a correção dos teores dos óxidos descontando a PF, conforme trabalho realizado por Keppert et al. (2017), visto que o DRX não identifica carbono, ou seja, o somatório das fases não inclui carbono.

Tabela 15 - Caracterização química do MK, RCV e CV

Parâmetros	Teores com PF (%)			Teores sem PF (%)		
	CV	RCV	MK	CV	RCV	MK
SiO ₂	64,69	58,07	50,83	64,73	60,04	52,25
Al ₂ O ₃	20,97	17,16	37,96	20,98	17,75	39,02
Fe ₂ O ₃	7,50	16,03	3,22	7,51	16,57	3,31
MgO	1,28	0,62	0,99	1,28	0,64	1,02
P ₂ O ₅	ND*	0,11	0,24	0,00	0,12	0,24
SO ₃	0,16	ND	ND	0,16	ND	ND
K ₂ O	1,71	1,11	2,66	1,71	1,14	2,73
Na ₂ O	1,73	0,47	0,12	1,73	0,49	0,12
CaO	1,03	0,56	0,11	1,03	0,57	0,11
TiO ₂	0,86	2,33	1,16	0,86	2,41	1,19
MnO	ND	0,26	0,01	ND	0,27	0,01
PF	0,057	3,28	2,72	-	-	-

*ND - não detectado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da análise quantitativa do ensaio de FRX pode-se constatar que os elementos majoritários são SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Dentre os MCS, a CV apresentou o maior teor de SiO₂, igual a 64,69%, seguida do RCV com 58,07% e MK com 50,83%. Em relação ao teor de Al₂O₃, o MK apresentou teor de 37,96%, seguido da CV com 20,97% e RCV com 17,16%. O RCV apresentou o maior teor de Fe₂O₃, igual a 16,03%, seguido da CV com 7,50% e MK com 3,22%.

Dentre os três materiais analisados, o MK apresenta o maior teor de Al_2O_3 . Este resultado também foi encontrado por Walker e Pavía (2011), que obtiveram um teor de 45,26% de Al_2O_3 para MK, 24,72% para a CV e 22,15% para o RCV. Com relação ao teor de SiO_2 , o MK obteve o menor resultado em relação a CV e o RCV. Embora este fator interfira na reatividade do material, como relatado por Massazza (1994), de acordo com Walker e Pavía (2011), o grau de amorfismo determina a atividade pozolânica em extensão superior a qualquer outra propriedade da pozolana.

A NBR 12653:2014 determina que o somatório dos óxidos de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ seja igual ou superior a 70% para pozolanas classe N, onde as argilas calcinadas se enquadram, e classe C, como é o caso da CV. Desta maneira, pode-se observar que os três materiais atenderam a exigência da norma. A CV apresentou 93,16%, o RCV obteve somatório igual a 91,26% e o MK apresentou 92,01%.

Para o teor de SO_3 a NBR 12653:2014 determina o valor máximo de 4% para pozolanas classe N e 5% para pozolanas classe C. As pozolanas estudadas atenderem a exigência da norma. A presença deste óxido não foi detectada nas argilas calcinas e a CV apresentou um teor de 0,16%.

A norma supracitada também controla os teores de álcalis disponíveis em Na_2O presentes nas pozolanas, a mesma estabelece o valor máximo de 1,5%. O RCV atende a exigência da norma, apresentando teor de 1,20%. O MK e a CV apresentaram teores de 1,87% e 2,86%, respectivamente, acima do estabelecido pela norma. De acordo com Tosun (2006) e Silva e Kupeiman (2008), valores muito elevados de SO_3 e Na_2O podem prejudicar as matrizes cimentícias, devido a expansões nas primeiras horas de hidratação. Diante do exposto, em relação aos álcalis disponíveis em Na_2O , a CV e o MK podem apresentar desempenho inferior em relação ao RCV.

Quanto a umidade do material, a NBR estabelece como limite máximo o valor de 3%. Neste quesito, todas as pozolanas estudadas estão dentro do especificado. A CV apresenta teor de umidade de 1,05%, o RCV de 1,4% e o MK de 2,2%.

Em relação a perda ao fogo, a NBR 12653:2014 especifica um valor máximo de 10% para pozolanas classe N e 6% para pozolanas classe C. As três pozolanas

estão dentro do especificado pela norma. A CV apresentou 0,059% de perda ao fogo, o RCV 3,163% e o MK perda ao fogo igual a 2,322%.

A Tabela 16 apresenta o resumo dos resultados obtidos através dos ensaios de caracterização química.

Tabela 16 - Atendimento aos requisitos químicos estabelecidos pela NBR 12653:2014

Propriedades	Limite NBR: 12653:2014 (%)		CV	RCV	MK
	N	C			
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 70	93,16	91,26	92,01
SO ₃	≤ 4	≤ 5	0,16	ND*	ND*
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	1,05	1,4	2,2
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	0,057	3,28	2,72
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	≤ 1,5	2,86	1,20	1,87

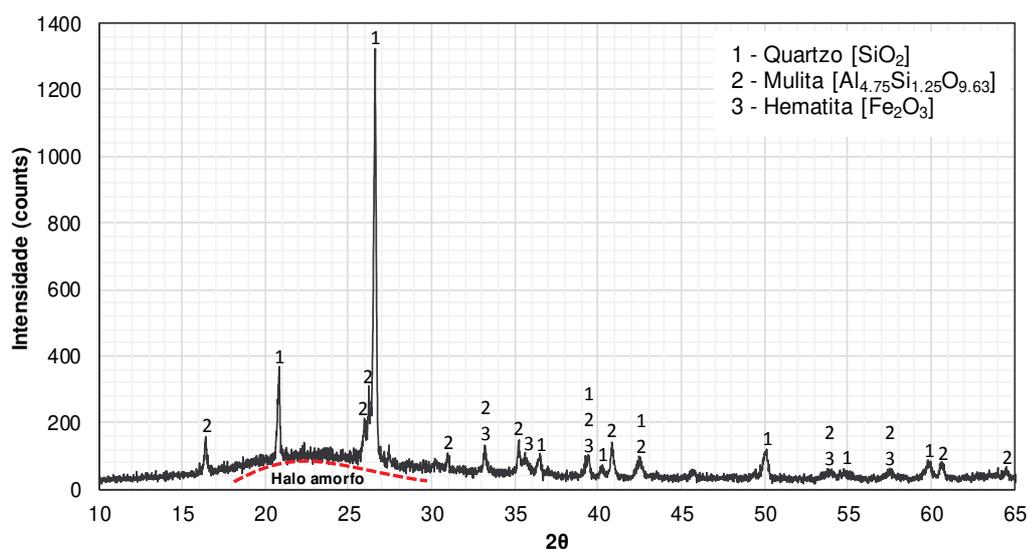
*ND - não detectado.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2 Caracterização mineralógica

A Figura 42 apresenta o difratograma qualitativo da CV, onde é possível observar a presença de halo de amorfismo, característico da CV, e que seu ápice encontra-se aproximadamente na região de 23° - 2θ. Os compostos cristalinos identificados (quartzo, mulita e hematita) foram os mesmos identificados na CV estudada por Hope Filho (2008) e nas CVs estudadas por Rahhal e Talero (2004).

Figura 42 - Difratograma de raios X da cinza volante



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 17 apresenta a composição de fases presente na CV, obtida através do método de Rietveld. O teor de amorfo quantificado na CV foi de 59,56%, próximo ao teor quantificado por Hope Filho (2008), de 57,7%.

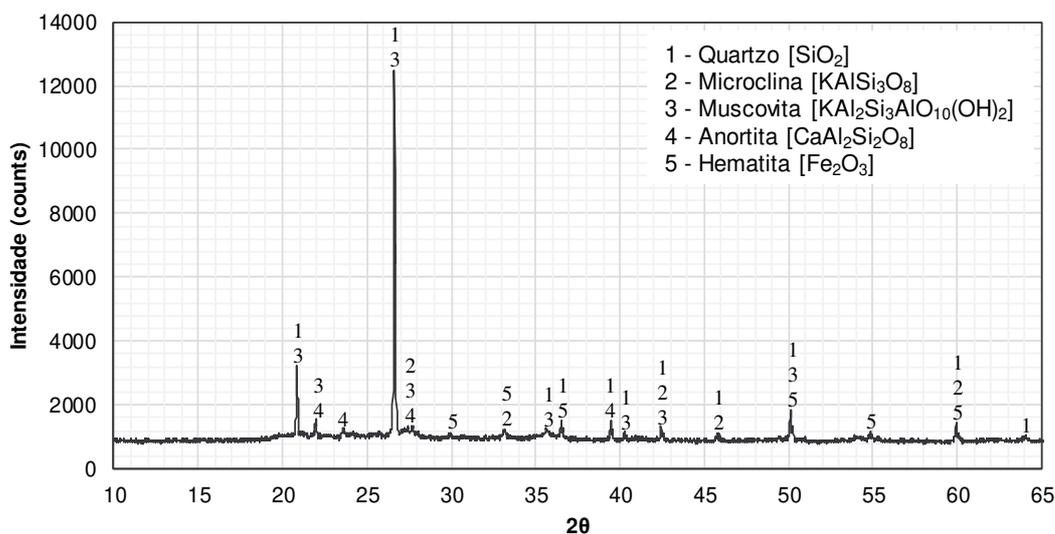
Tabela 17 - Composição de fase da cinza volante (% em massa)

Fases Identificadas	Fórmulas químicas	Teor (%)
Fase amorfa		59,56
Quartzo	SiO_2	16,56
Mulita	$\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_{9,75}$	22,78
Hematita	$\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$	1,11

Fonte: Elaborada pela autora.

O difratograma qualitativo de raios X do RCV é apresentado na Figura 43, o mesmo indica picos de quartzo, microclina, muscovita, anortita e hematita. Sebastiany (2014) nota a presença dos mesmos compostos cristalinos no difratograma do seu RCV calcinado a 700 °C. Através do difratograma, percebe-se a ausência de halo de amorfismo mais acentuado, característico em difratogramas de RCV, este fato se deve a presença do pico de quartzo de elevada intensidade (12500) a aproximadamente 26,5° - 2θ.

Figura 43 - Difratograma de raios X do resíduo de cerâmica vermelha



Fonte: Elaborada pela autora.

Através da quantificação de Rietveld, encontrou-se um teor de amorfo de 69,22% (Tabela 18). Este teor é confirmado por Garcia et al. (2014), ao afirmarem que depois da calcinação, os RCVs apresentam teor de amorfismo acima de 60%.

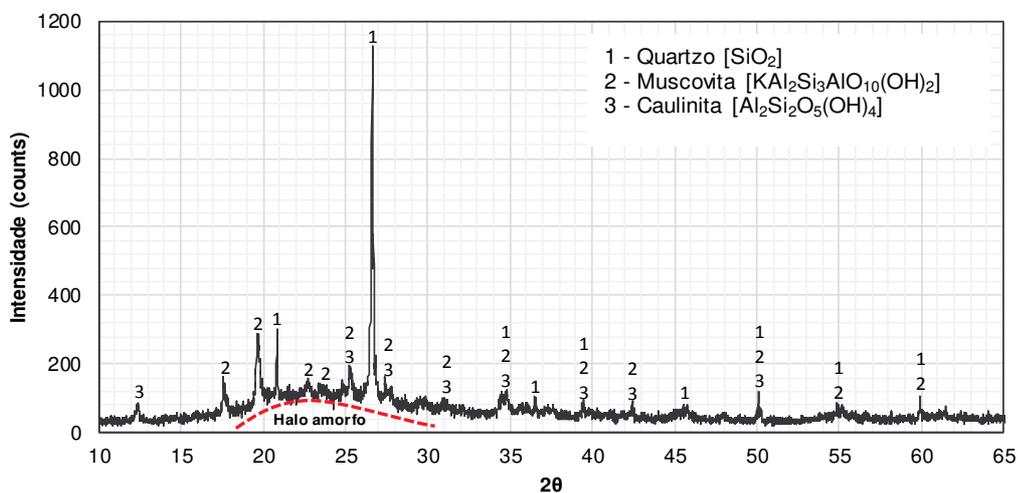
Tabela 18 - Composição de fase do resíduo de cerâmica vermelha (% em massa)

Fases Identificadas	Fórmulas químicas	Teor (%)
Fase amorfa		69,22
Quartzo	SiO_2	13,22
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,00
Hematita	$\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$	7,33
Ortoclase Sódico	$\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	4,44
Albita	$\text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Al}_{1,05}\text{Si}_{2,95}\text{O}_8$	2,67
Anortita sódica	$\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{2,6}\text{O}_8$	1,11

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da Figura 44, pode-se observar o difratograma qualitativo do MK. Os picos identificados correspondem ao quartzo, muscovita e caulinita, os mesmos identificados no MK utilizado por Cachepa (2017) e Hansen (2016). O halo de amorfismo, característico de amostras de MK, apresenta seu ápice em aproximadamente $24^\circ - 2\theta$.

Figura 44 - Difratograma de raios X do metacaulim



Fonte: Elaborada pela autora.

Obteve-se como fração amorfa do MK o teor de 91,91% (Tabela 19), este valor vai de encontro aos teores de amorfo de amostras de MK encontrados na literatura, que fica em torno de 80 a 93%. Os MKs utilizados por Machner et al. (2018) e Snellings et al. (2014) apresentaram teor de amorfo de 91,6% e 92,6%, respectivamente.

Tabela 19 - Composição de fase do metacaulim (% em massa)

Fases Identificadas	Fórmulas químicas	Teor (%)
Fase amorfa		91,91
Quartzo	SiO ₂	1,44
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1.8} F _{0.2}	2,77
Rutilo	TiO ₂	2,21
Anatase	TiO ₂	1,66
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0,001

Fonte: Elaborada pela autora.

Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a amostra de MK apresenta menor incidência e menor intensidade de picos cristalinos, maior halo de amorfismo e conseqüentemente maior teor de amorfo. Sendo assim, baseando-se na afirmação de Walker e Pavia (2011), que pozolanas mais amorfas são as mais reativas e que o grau de amorfismo determina a atividade pozolânica em extensão superior a qualquer outra propriedade da pozolana, seria possível afirmar que, diante deste requisito, e considerando-o de maneira isolada, o MK apresentaria maior reatividade, seguido pelo RCV, a CV apresentaria a menor reatividade entre os três materiais.

A Tabela 20 apresenta o resumo dos óxidos pozolânicos quantificados através do método proposto por Keppert et al. (2017), Singh e Subramaniam (2016a) e Singh e Subramaniam (2016b).

Tabela 20 - Teores dos óxido pozolânicos

	CV		RCV		MK	
	Cristalino	Amorfo	Cristalino	Amorfo	Cristalino	Amorfo
SiO ₂	22,97	41,72	27,10	30,97	2,62	48,20
Al ₂ O ₃	16,34	4,63	2,32	14,85	1,03	36,93
Fe ₂ O ₃	1,11	6,39	7,09	8,94	-	3,22
Somatório	40,42	52,74	36,51	54,75	3,66	88,35

Fonte: Elaborada pela autora.

Percebe-se que embora o MK apresente menor teor SiO₂ total, através da quantificação constata-se que 94,84% desta sílica é amorfa, enquanto que a sílica total do RCV e da CV, apresentam-se 53,33% e 64,50% amorfas, respectivamente. A CV volante apresenta teor de Al₂O₃ superior ao RCV, no entanto, através da quantificação, constata-se que 86,49% da alumina presente no RCV é amorfa, enquanto que apenas 22,07% da alumina presente na CV é reativa. Quanto ao MK, 97,28% da alumina presente é amorfa. O teor de Fe₂O₃ amorfo foi maior para o

RCV, este fato, de acordo com o relatório de Ghorbel e Samet (2013) pode influenciar negativamente na reatividade do material.

4.1.3 Caracterização física

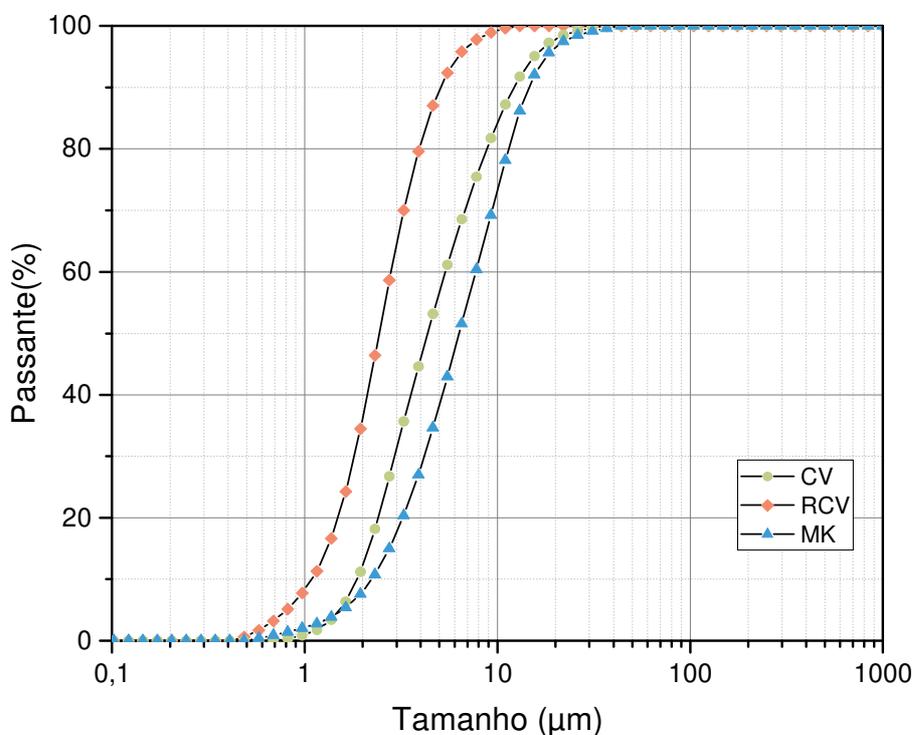
Os resultados do ensaio de massa específica, área superficial específica e granulometria a laser dos materiais empregados como adição mineral são apresentados na Tabela 21. As curvas de distribuição granulométrica e seus respectivos histogramas são apresentadas na Figura 45 e Figura 46, respectivamente.

Tabela 21 – Caracterização física das pozolanas.

	CV	RCV	MK
Massa específica (g/cm³)	2,026	2,6355	2,5190
Área superficial específica BET (cm²/g)	24.300	316.500	221.900
Análise granulométrica (µm)	D ₁₀ 1,873	1,092	2,228
	D ₅₀ 4,34	2,432	6,34
	D ₉₀ 12,17	5,05	14,52

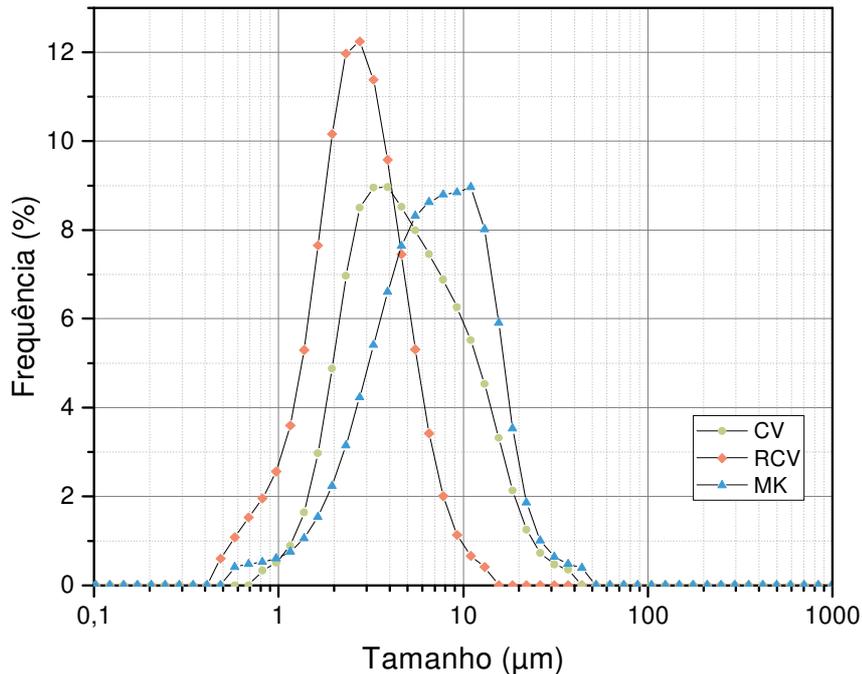
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 45 - Distribuição granulométrica das pozolanas



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 46 - Histograma da distribuição granulométrica das pozolanas



Fonte: Elaborada pela autora.

Comparando os resultados de área superficial específica das pozolanas, é possível observar que o RCV apresentou $316.500 \text{ cm}^2/\text{g}$, superior ao MK que obteve área específica de $221.900 \text{ cm}^2/\text{g}$ e à CV com área específica de $24.300 \text{ cm}^2/\text{g}$. Os resultados da granulometria a laser, exceto no caso da CV, devido a forma esférica de suas partículas (Figura 47 e Figura 48), seguem uma mesma tendência de comportamento, sendo que quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial específica.

As argilas apresentaram maior área superficial, em relação à CV, por conterem partículas na forma de plaquetas (Figura 22) e aglomerados (Figura 49 à Figura 52) as mesma tendem a contribuir para a elevada área superficial. A CV apresenta partículas com superfície lisa e arredondada (Figura 47 e Figura 48). De acordo com Hoppe Filho (2008), partículas irregulares e de superfície rugosa garantem ao grão uma área de exposição superior ao grão esférico e de superfície lisa.

A literatura apresenta diferentes valores de área superficial. Hansen (2016) e Cachepa (2017) obtiveram RCV com área superficial de $17,81 \text{ m}^2/\text{g}$ e $22,85 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Os autores utilizaram o mesmo MK, que obteve uma área superficial de $16,63 \text{ m}^2/\text{g}$. Gonçalves (2005) obteve para os dois MKs que utilizou área superficial de $40,69 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $22,60 \text{ m}^2/\text{kg}$, para o RCV a área superficial foi de

18,987 m²/kg. No caso da CV, Zheng et al. (2017) obtiveram, empregando Blaine, para as três CVs empregadas, área superficial de 0,479 m²/g, 0,315 m²/g e 0,767 m²/g. Hope Filho (2008), obteve CV com área superficial de 3,63 m²/g obtido por BET e 0,678 m²/g obtido por Blaine.

Levando em consideração o que foi dito por Mehta e Monteiro (2015), que a atividade pozolânica aumenta proporcionalmente ao incremento da área superficial, seria possível afirmar que, diante deste requisito, e considerando-o de maneira isolada, o RCV apresentaria a maior reatividade, seguido pelo MK e CV.

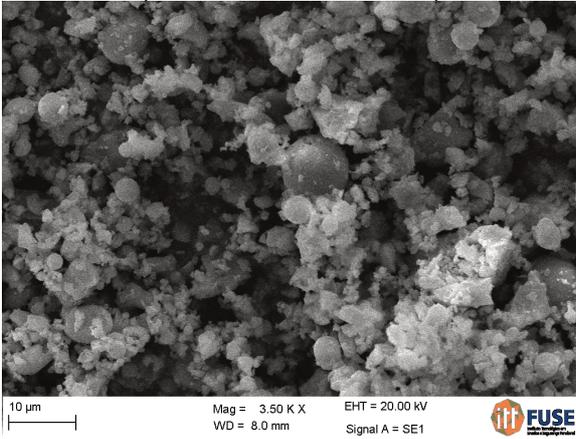
No que diz respeito a massa específica, a CV obteve massa específica de 2,026 g/cm³, menos densa que o MK, cuja massa específica é de 2,519 g/cm³, e que o RCV, que apresentou massa específica de 2,636 g/cm³. Comparando os resultados com a bibliografia, é possível observar que no estudo de Hansen (2016), a massa específica do RCV de 2,79 g/cm³ foi superior à do MK de 2,64 g/cm³. O mesmo ocorreu com Gonçalves (2005), para o RCV o autor obteve massa específica de 2,65 g/cm³ e 2,57 g/cm³ para o MK. Zheng et al. (2017) obtiveram valores de massa específica de 2,14 g/cm³, 2,54 g/cm³ e 2,57 g/cm³ para as CVs estudadas.

Sabe-se que as CVs apresentam partículas ocas denominadas cenosferas e plerosferas (HOPPE FILHO, 2008; METHA; MONTEIRO, 2015). Desta forma, é possível inferir que a menor densidade da CV esteja relacionada à presença destas partículas. Quanto à maior densidade do RCV em relação ao MK, é provável que este resultado esteja relacionado a maior incidência de picos de quartzo no RCV, uma vez que o quartzo apresenta densidade na ordem de 2,65 g/cm³.

A CV apresentou partículas com D_{méd} de 5,48 μm, onde 10% (D₁₀) das partículas apresentaram partículas com diâmetro inferior a 1,87 μm, 50% (D₅₀) das partículas com diâmetro inferior a 4,34 μm e 90% (D₉₀) das partículas com diâmetro inferior a 12,17 μm. No caso do RCV, as partículas apresentaram D_{méd} de 2,688 μm, onde 10% (D₁₀) das partículas apresentaram partículas com diâmetro inferior a 1,092 μm, 50% (D₅₀) das partículas com diâmetro inferior a 2,43 μm e 90% (D₉₀) das partículas com diâmetro inferior a 5,05 μm. O MK apresentou partículas com D_{méd} de 7,21 μm, onde 10% (D₁₀) das partículas apresentaram partículas com diâmetro inferior a 2,23 μm, 50% (D₅₀) das partículas com diâmetro inferior a 6,34 μm e 90% (D₉₀) das partículas com diâmetro inferior a 14,52 μm. Logo, pode-se observar que o RCV apresentou partículas com dimensões inferiores às da CV e MK.

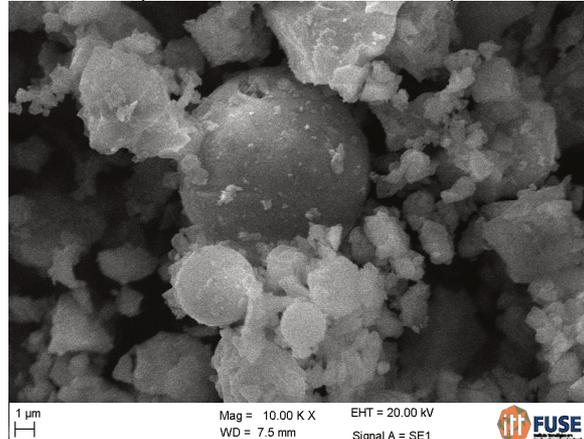
A forma e a textura superficial das partículas da CV, podem ser vistas na Figura 47 e na Figura 48, e na Figura 49 e na Figura 50, observa-se o RCV.

Figura 47 - Imagem MEV da cinza volante (aumento de 3.500 x)



Fonte: Registrada pela autora.

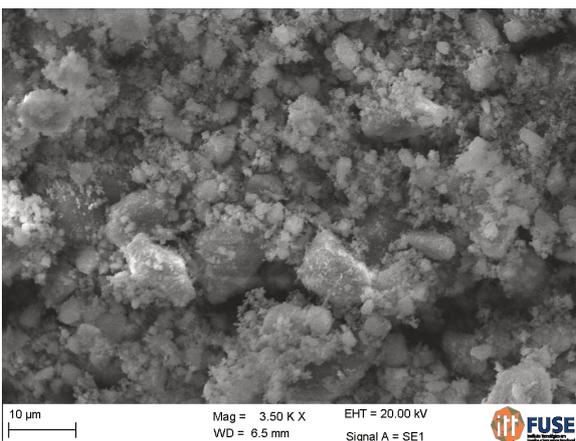
Figura 48 - Imagem MEV da cinza volante (aumento de 10.000 x)



Fonte: Registrada pela autora.

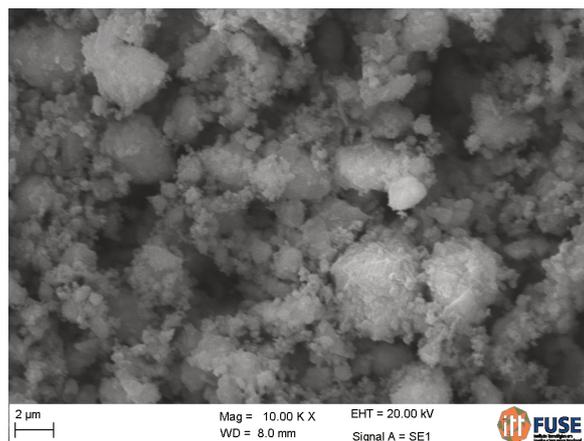
É possível observar a presença de partículas esféricas de CV, característico deste material, no entanto, devido a moagem na qual a cinza foi submetida, há partículas irregulares de superfície rugosa, o que, de acordo com Hope Filho (2008), aumenta consideravelmente a área exposta do grão quando comparada a uma partícula esférica de superfície lisa.

Figura 49 - Imagem MEV do resíduo de cerâmica vermelha (aumento de 3.500 x)



Fonte: Registrada pela autora.

Figura 50 - Imagem MEV do resíduo de cerâmica vermelha (aumento de 10.000 x)



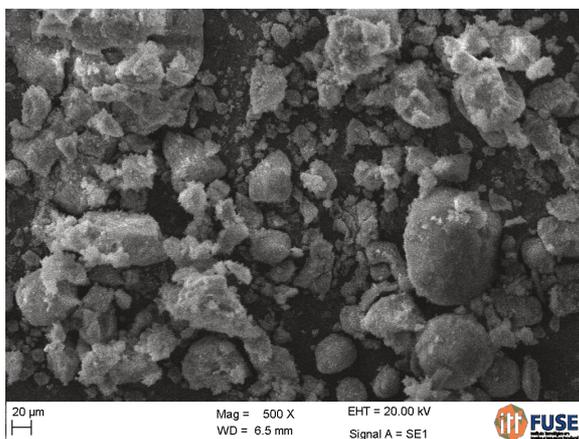
Fonte: Registrada pela autora.

Através da Figura 49 e Figura 50 pode-se observar a forma e a textura superficial das partículas de RCV. É possível verificar a presença de inúmeras partículas inferiores a 2 µm, nas partículas maiores nota-se grãos, que de acordo

com a NBR 7389-1 (ABNT, 2009), apresentam grau de esfericidade alto e grãos com grau de esfericidade baixo. Em sua maioria, as partículas apresentam grau de arredondamento subanguloso.

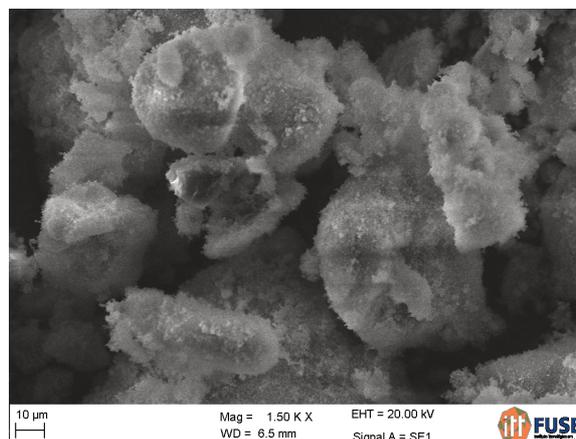
A forma e a textura das partículas de MK são apresentadas na Figura 51 e Figura 52, obtidas através de MEV. Na primeira imagem é possível observar que grande parte das partículas apresentaria grau de esfericidade alto, conforme padrão da NBR 7389-1 (ABNT, 2009), todavia com aumento de 1.500 x percebe-se que esta primeira impressão é causada pela aglomeração das partículas, e que as mesmas apresentam grau de esfericidade baixo com grau de arredondamento subanguloso.

Figura 51 - Imagem MEV do metacaulim (aumento de 500 x)



Fonte: Registrada pela autora.

Figura 52 - Imagem MEV do metacaulim (aumento de 1.500 x)



Fonte: Registrada pela autora.

4.2 ATIVIDADE POZOLÂNICA

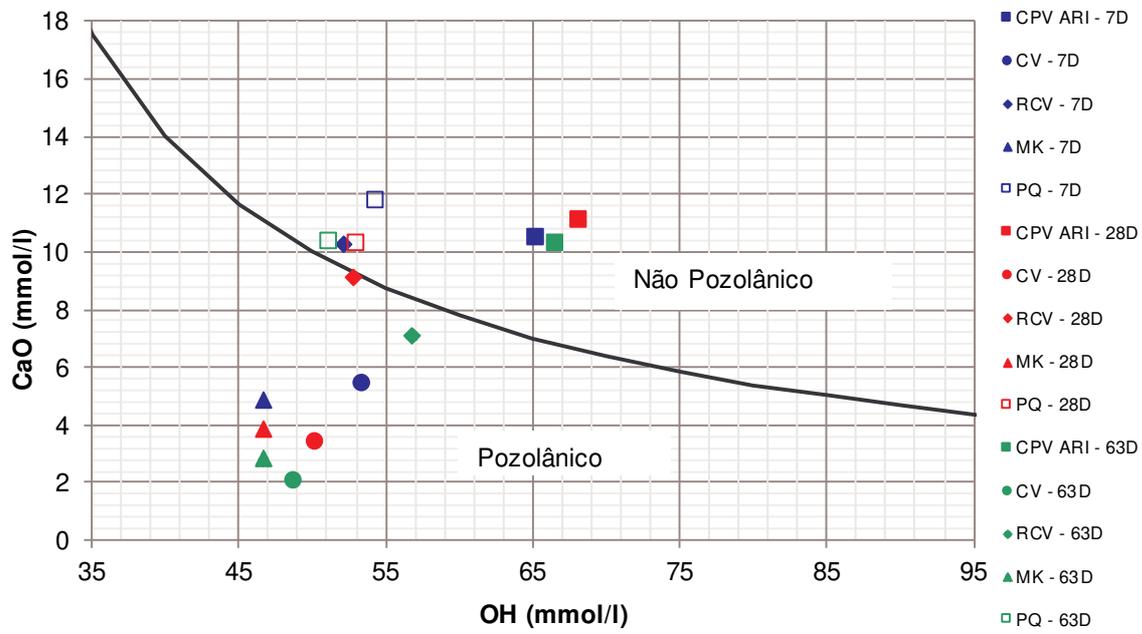
Neste item serão apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de avaliação da atividade pozolânica.

4.2.1 Fratini

O teste de Fratini adaptado, conforme descrito na NBR 5753 (ABNT, 2016), foi estendido aqui, adicionando um tempo de análise adicional de 28 e 63 dias. Os resultados do teste de Fratini são apresentados na Figura 53 como ponto no gráfico de Ca^{2+} em relação a OH^- . Neste gráfico, os resultados que se enquadram abaixo da curva são pozolânicos e acima da curva não pozolânicos. Este procedimento

assume que nenhuma outra fonte de Ca^{2+} está presente no sistema, uma vez que a lixiviação do cálcio invalidaria o ensaio (DONATELLO et al., 2010).

Figura 53 - Resultados do ensaio de Fratini das amostras de MCS aos 7, 28 e 63 dias



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados são apresentados como a média de duas amostras, uma vez que o ensaio foi realizado em duplicata. Aos 7, 28 e 63 dias os resultados das pastas contendo MK e CV estão abaixo da linha de solubilidade e próximos ao eixo x, indicando que a maior parte do Ca^{2+} , liberado pela hidratação do cimento na solução, foi consumido devido ao progresso da reação pozolânica. Os resultados da amostra RCV, aos 28 e 63 dias estão localizados abaixo e próximos a linha de solubilidade, indicando baixa atividade pozolânica, se comparadas aos resultados de MK e CV. As amostras de RCV aos 7 dias, PQ aos 7,28 e 63 dias e REF aos 7, 28 e 63 dias encontram-se acima da curva de solubilidade correspondendo a nenhuma atividade pozolânica, permanecendo saturadas.

Os resultados da redução de CaO foram calculados conforme metodologia proposta por Donatello et al. (2010) através da Equação 7, os mesmos são apresentados na Tabela 22.

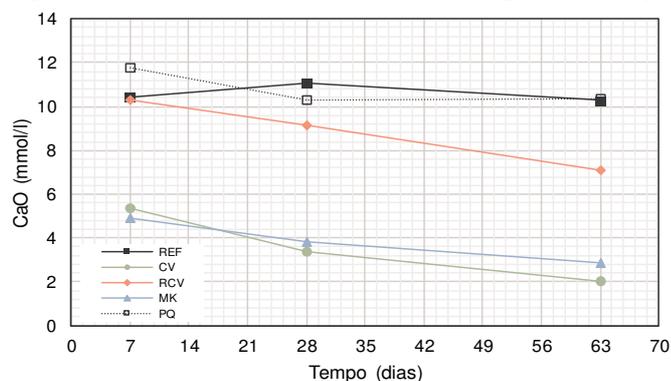
Tabela 22 - Resultados do ensaio de Fratini

Idade (dias)	Amostra	OH ⁻ (mmol/l)	CaO (mmol/l)	Teórico max. CaO (mmol/l)	Redução de CaO (%)
7	REF	65,32	10,45	6,96	-50,21
	PQ	54,33	11,77	8,90	-32,28
	CV	53,51	5,38	9,09	40,77
	RCV	52,07	10,26	9,44	-8,73
	MK	46,73	4,88	11,03	55,74
28	REF	68,20	11,09	6,58	-68,50
	PQ	53,10	10,26	9,19	-11,74
	CV	50,22	3,38	9,94	66,02
	RCV	52,79	9,12	9,26	1,48
	MK	46,73	3,83	11,03	65,26
63	REF	66,55	10,26	6,79	-51,20
	PQ	51,15	10,36	9,68	-6,96
	CV	48,79	2,05	10,36	80,18
	RCV	56,80	7,12	8,37	15,01
	MK	46,63	2,87	11,07	74,03

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores negativos devem ser normalizados para remoção de CaO equivalente a 0% (DONATELLO et al., 2010). Para os materiais estudados, o consumo de CaO ao longo do tempo é apresentado na Figura 54.

Figura 54 - Consumo de CaO ao longo do tempo



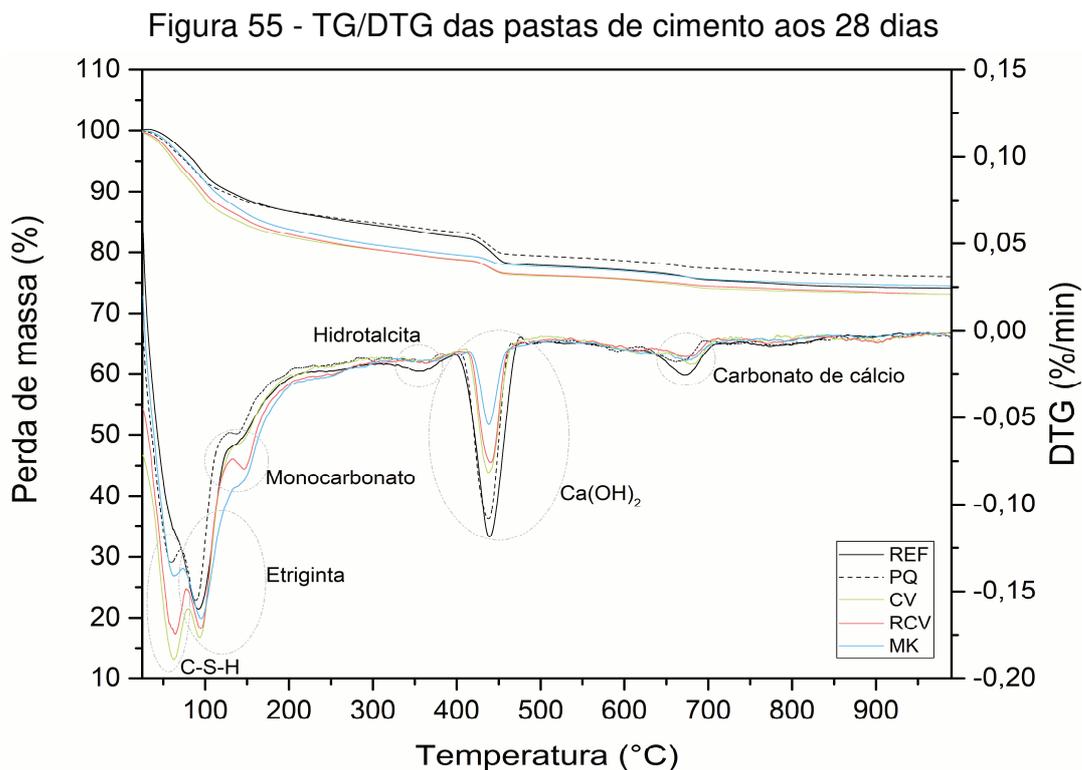
Fonte: Elaborada pela autora.

A abordagem proposta pelos referidos autores mostra que aos 7 dias, o MK remove 55,74% de CaO, a CV remove 40,77% e o RCV não apresenta atividade pozolânica nesta idade. Aos 28 dias, a remoção de CaO na amostra CV é de 66,02%, superior ao do MK com 65,26%, o RCV ainda que pouco reativo, em comparação a CV e ao MK, remove 1,48% de CaO. Aos 63 a CV remove 80,18% de CaO, o MK 74,03% e o RCV 15,01%. Percebe-se que o MK apresenta alta reatividade já nas primeiras idades, enquanto que o RCV, sendo também uma argila

calcinada, apresenta reatividade em idades avançadas. A CV, ainda que reativa em idades precoces, apresenta maior reatividade em idades avançadas.

4.2.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

Ao analisar as curvas TG/DTG da Figura 55, é possível observar que os picos de perda de massa referentes aos produtos de hidratação seguem um padrão para todas as misturas estudadas. Os picos de perda de massa relacionados à desidratação da etringita ($C_6As_3H_{32}$) estão localizados em torno de 80 a 100 °C, a desidroxilação do monocarbonato (C_4AcH_{11}) ocorre em torno de 130 a 150 °C. A perda de massa referente a hidrotalcita (M_4AH_{10}) ocorre em torno de 325 a 375 °C. Em torno de 650 a 700 °C ocorre a perda de massa do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Em torno de 50 a 90 °C ocorre a perda de massa referente ao C-S-H. A perda de massa do $Ca(OH)_2$ ocorreu em torno de 400 a 474 °C.



É possível observar que uma menor quantidade de hidróxido de cálcio (CH) foi encontrada na pasta com MK. Este fato pode ser observado através das curvas de DTG, onde a mistura com MK apresentou o menor pico de CH. Os teores de $Ca(OH)_2$ remanescentes, obtidos a partir dos dados extraídos das curvas de perda

de massa pelo método tangencial (Figura D 1, APÊNDICE D - TG/DTG) aplicados na Equação 9, são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Ca(OH)_2 remanescente nas pastas hidratadas

Amostra	Ca(OH)_2 remanescente (%)
REF	34,69
PQ	27,31
CV	19,75
RCV	17,51
KM	10,85

Fonte: Elaborada pela autora.

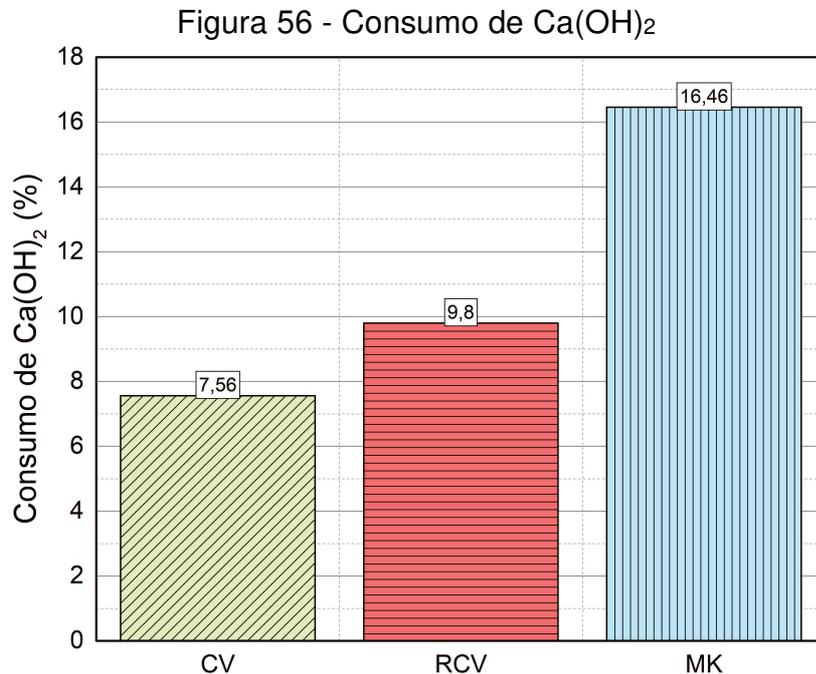
A pasta de cimento apresenta 34,69% de CH e a pasta com PQ, onde é possível avaliar o teor de CH pela redução de 25% de consumo de cimento, apresentou 27,31%. Logo, esta redução no consumo de cimento significa uma redução de 7,38 % no conteúdo de CH. Antoni et al. (2012), obteve uma quantidade maior de CH para as amostras com PQ em relação às amostras de cimento puro na mesma idade, justificando que devido ao efeito fíler o grau de reação das fases do clínquer é aumentado devido ao espaço extra disponível para os hidratados. No entanto, o efeito de nucleação relativo à formação de CH atribuído ao PQ não foi observado nos resultados obtidos¹, visto que a diferença entre a mistura de PQ e REF foi de 21,28%, proporcional à redução no consumo de cimento.

Desta forma, qualitativamente é possível fazer a comparação entre os picos de CH das misturas com pozolanas e da mistura com PQ, pois todas as amostras possuem o mesmo consumo de cimento. Logo, é possível inferir que as referidas amostras possuíam o mesmo teor de CH para consumo nas reações pozolânicas. Sendo assim, a comparação com PQ como referência pode ser adotada, uma vez que a produção de CH em PQ é proporcional à redução no consumo de cimento. A partir disso, as análises são realizadas em função de PQ para avaliar a reatividade dos materiais pozolânicos.

A Figura 56 apresenta o consumo de Ca(OH)_2 das pastas hidratadas aos 28 dias. Através da mesma é possível observar que o MK obteve melhor desempenho, pois apresentou o maior consumo de CH. A pasta contendo 25% de CV obteve o menor consumo de CH. Nos trabalhos elaborados por Hansen (2016) e Sebastiany

¹ Por outro lado, observa-se, qualitativamente, uma maior perda de massa devida a desidratação do C-S-H para as pastas PQ em relação às pastas REF, o que pode indicar um efeito de nucleação do PQ. A confirmação deste comportamento pode ser realizada a partir do cálculo da perda de massa devida a água combinada no C-S-H, a qual sugere-se para trabalhos futuros.

(2014), os autores obtiveram o mesmo resultado, as amostras contendo MK apresentaram um consumo de CH superior as amostras de RCV.



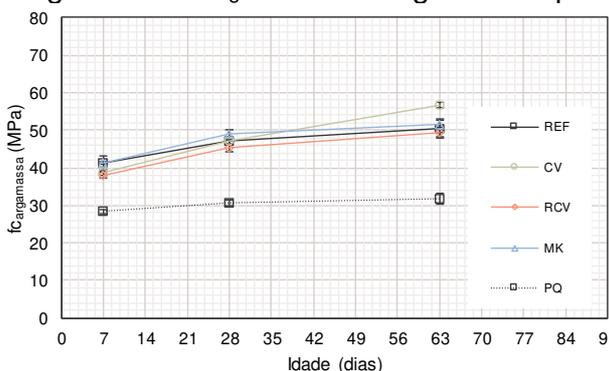
Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Resistência à compressão e Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

Os resultados de resistência à compressão ao longo do tempo para as argamassas e pastas são apresentados na Figura 57 e Figura 58, respectivamente. É possível observar que o ganho de resistência é crescente nas misturas com adição. No que se refere às misturas em argamassa, aos 7 e 28 dias a argamassa contendo MK obteve resistência de 41,33 e 48,89 MPa, respectivamente, superior a argamassa REF com 41,27 e 46,97 MPa, respectivamente, apontando a alta reatividade no material nas primeiras idades. Aos 63 a argamassa com CV obteve resistência de 56,62 MPa, ultrapassando a resistência da argamassa REF e a resistência da argamassa com MK, indicando que a reatividade da CV em idades iniciais é lenta. Em nenhuma das idades ensaiadas o RCV obteve resistência superior ao REF. A argamassa com adição de PQ obteve as menores resistências, algo esperado, já que o PQ é inerte, não reagindo com os produtos de hidratação do cimento. O ganho de resistência observado nestas misturas é atribuído a hidratação do cimento Portland.

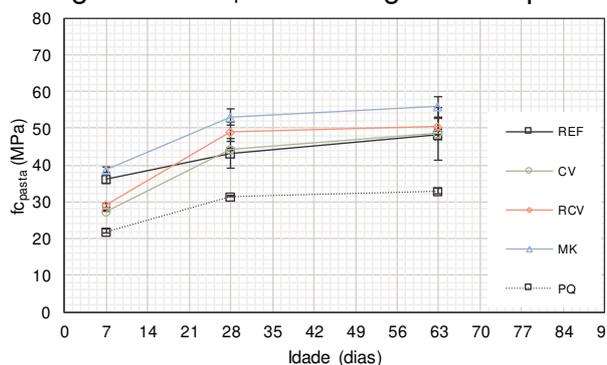
A Figura 58 apresenta os resultados de resistência à compressão em pastas de cimento com adições. Ao observar os resultados das pastas ensaiadas aos 7 dias, verifica-se que a pasta com MK obteve resistência de 38,86 MPa, superior a resistência da pasta REF com 36,13 MPa, a pasta com adição de RCV apresenta resistência à compressão de 29,19 MPa superior a pasta com CV com resistência de 27,55 MPa. Aos 28 dias as pastas com adições pozolânicas apresentam comportamento semelhante ao que foi observado nas análises térmicas. A pasta MK apresenta maior resistência seguida pela pasta RCV e CV com resistências de 53,08 MPa, 49,04 MPa e 44,25 MPa, respectivamente. Todas as misturas com adições pozolânicas apresentaram resistência superior a pasta REF, que apresentou 43,16 MPa. A alta resistência pode indicar que as pozolanas reagiram com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando C-S-H secundário, o que pode ter gerado o refinamento do tamanho dos poros, resultando no incremento da resistência. Aos 63 dias todas as pastas com adição pozolânica apresentaram resistência superior a pasta REF.

Figura 57 - $f_{c\text{argamassa}}$ ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 58 - $f_{c\text{pasta}}$ ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

Para verificar se existe diferença significativa entre o conjunto de dados de resistência à compressão, foi realizada a análise de variância (ANOVA), onde os resultados são apresentando na Tabela 24 e

Tabela 25, para as argamassas e pastas, respectivamente. Um P-valor maior 0,05 indica que não existem diferenças significativas entre o conjunto de dados, um P-valor menor que 0,05 indica que existem diferenças significativas entre os dados de resistência à compressão. Sendo assim, foi possível constatar que existem diferenças significativas entre os resultados de resistência à compressão em todas as idades de ensaio para as argamassas e pastas ensaiadas. O Teste Tukey foi realizado, visto que a ANOVA não apresenta entre quais grupos a diferença

significativa está. Os resultados do Teste Tukey são apresentados na

Tabela

E

4

e

Tabela E 5 do Apêndice E, para as misturas em argamassa e pasta, respectivamente.

Tabela 24 - Análise de variância para resistência à compressão das argamassas

Idade (dias)	Fonte de variação	GI	SQ	MQ	F-valor	P-valor
7	Modelo	4	342,47	85,62	92,60	7,369E-8
	Erro	10	9,25	0,92		
	Total	14	351,72			
28	Modelo	4	342,47	85,62	92,60	7,369E-8
	Erro	10	9,25	0,92		
	Total	14	351,72			
63	Modelo	4	1075,65	268,91	103,94	4,205E-8
	Erro	10	25,87	2,59		
	Total	14	1101,53			

Onde: gl = grau de liberdade; SQ = soma quadrada; MQ = média quadrada; F-valor= razão entre modelo e erro; P-valor = nível de probabilidade.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à compressão das pastas

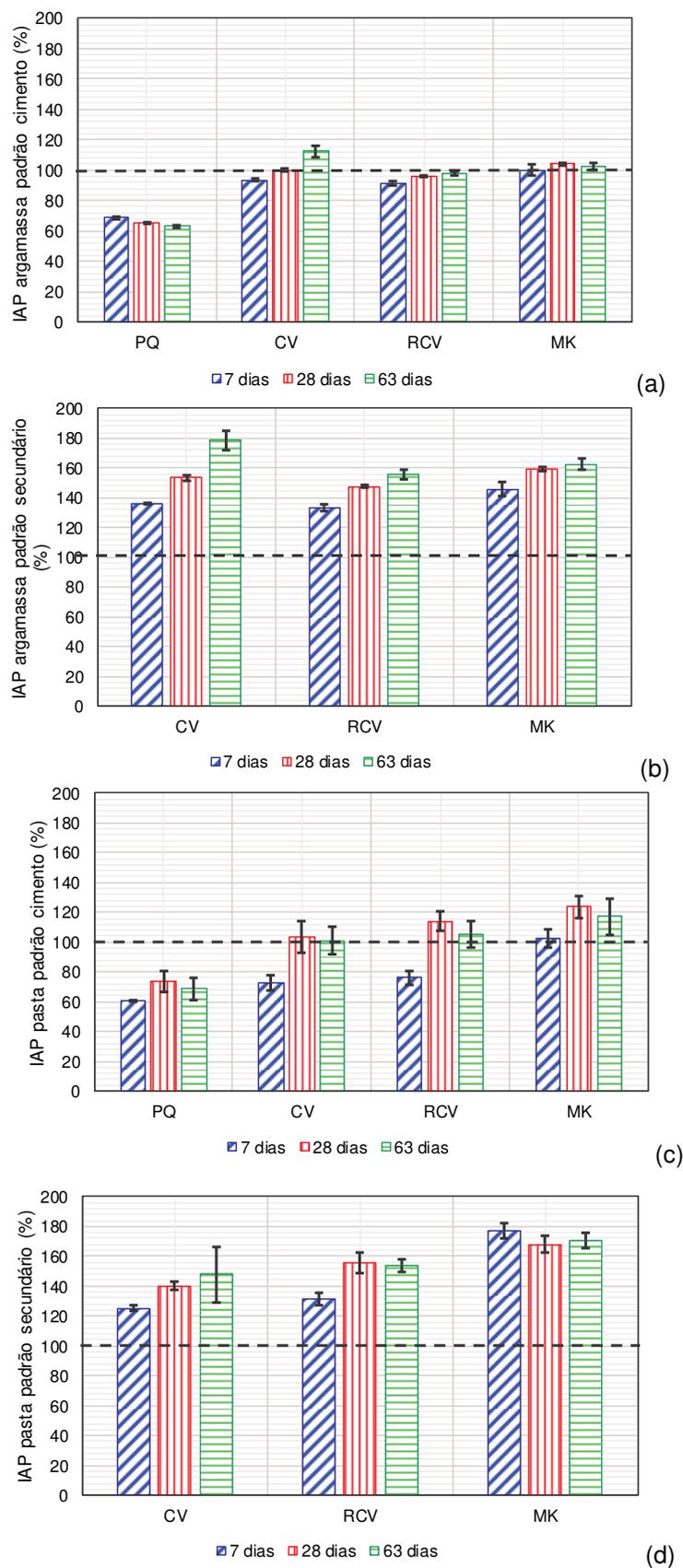
Idade (dias)	Fonte de variação	gl	SQ	MQ	F-valor	P-valor
7 dias	Modelo	4	552,20	138,05	321,81	1,623E-10
	Erro	10	4,29	0,43		
	Total	14	556,49			
28 dias	Modelo	4	789,83	197,46	34,24	8,256E-6
	Erro	10	57,67	5,77		
	Total	14	847,49			
63 dias	Modelo	4	893,14	223,29	11,521	9,207E-4
	Erro	10	193,81	19,38		
	Total	14	1086,95			

Onde: gl = grau de liberdade; SQ = soma quadrada; MQ = média quadrada; F-valor= razão entre modelo e erro; P-valor = nível de probabilidade.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados de resistência à compressão foi calculado o IAP, indicado pela NBR 5752 (ABNT, 2014), para todas as idades ensaiadas. A Figura 59 apresenta os IAPs das argamassas, (a) e (b), e das pastas, (c) e (d), em todas idades as argamassas com adição pozolânica ultrapassaram o valor mínimo de 90%, estipulado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

Figura 59 - IAP: argamassa (a) padrão cimento e (b) padrão secundário; (C) pasta padrão de cimento e (d) padrão secundário.



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir das misturas com PQ, pode-se constatar que a remoção de 25% da massa de cimento causa um decréscimo de cerca de 30% da resistência à compressão das argamassas e cerca de 27% a 39,12% de decréscimo na resistência das pastas em todas as idades. Logo, apenas o efeito fíler não é capaz de suprir a ausência do cimento no ganho de resistência, indicando que as misturas PQ podem ser empregadas como referência para avaliar a contribuição efetiva das reações pozolânicas para o ganho de resistência.

No que se refere aos IAPs obtidos a partir dos dois padrões, percebe-se que os IAPs padrão secundário são superiores aos IAPs padrão cimento. Isto ocorre porque os mesmos são comparados a uma argamassa que apresenta o mesmo consumo de cimento.

No que se refere aos IAPs obtidos a partir dos dois padrões, percebe-se que os IAPs padrão secundário são superiores aos IAPs padrão cimento. Isto ocorre porque os mesmos são comparados a uma argamassa que apresenta o mesmo consumo de cimento. Aos 7 dias as argamassas e pastas com adição pozolânica apresentam resistências superiores a argamassa com PQ, retornando índices de 136,12% a 145,87% e 125,26% a 176,68%, respectivamente, enquanto que ao serem comparadas ao padrão de cimento, aos 7 dias as mesmas apresentam índices de 93,46% a 100,15% e 76,26% a 107,56%, respectivamente. Aos 28 dias a argamassa e a pasta contendo MK apresentou 104,10% e 123%, respectivamente, da resistência do padrão com 100% de cimento e 159,61% e 168,22%, respectivamente, da resistência do padrão de PQ.

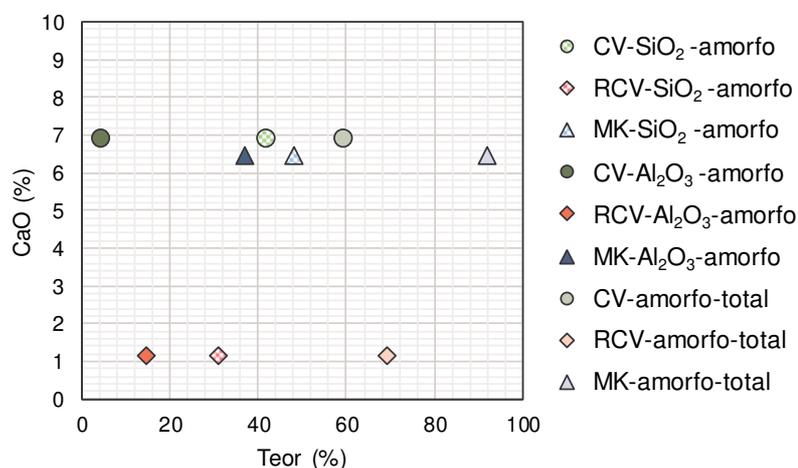
Aos 63 dias a argamassa contendo CV apresenta 112,34% da resistência do padrão com 100% de cimento e 178,47% da resistência do padrão de PQ, enquanto que a pasta com CV apresenta 100,89% da resistência do padrão de cimento e 147,88% do padrão de PQ. Ou seja, comparando com uma argamassa e pasta, cujo consumo de cimento é maior, o rendimento foi de 112,25% e comparando com uma argamassa com o mesmo consumo de cimento a resistência com CV aumentou 1,58 vezes. As pastas com adição pozolânica apresentam resistências superiores a pasta com PQ, retornando índices de 125,26% a 170,63%, enquanto que ao serem comparadas ao padrão de cimento, as mesmas apresentam índices de 76,26% a 123%.

A relação com as demais características e propriedades medidas, apresentadas nos itens subsequentes, traz uma discussão maior dos resultados apresentados.

4.3 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS POZOLANAS NO CONSUMO DE CH

A Figura 60 apresenta a relação entre redução de CaO, pelo método de Fratini, e teores de amorfos. Percebe-se que o teor de amorpho total e o teor de alumina amorfa não apresentaram uma relação forte com a redução de CaO. Mas, é possível constatar que o teor de sílica amorfa influenciou na redução de CaO.

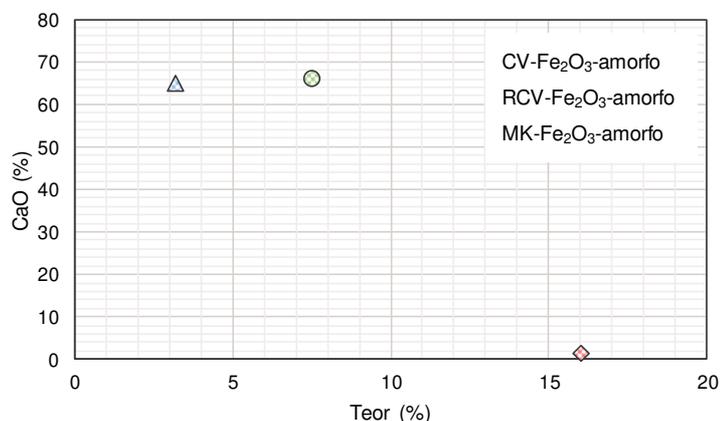
Figura 60 - Relação entre a redução de CaO e os teores de amorfos



Fonte: Elaborada pela autora.

Acredita-se que a menor reatividade do RCV, determinada pelo método de Fratini, possa ser atribuída ao teor de Fe₂O₃ presente em sua composição (Figura 61), pois o mesmo conta com 16,03%, a CV com 7,50% e o MK com 3,22%.

Figura 61 - Relação entre redução de CaO e o teor de Fe₂O₃



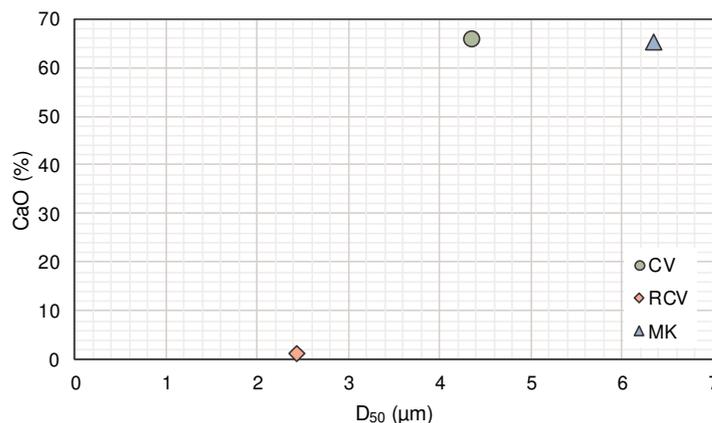
Fonte: Elaborada pela autora.

A hipótese de que o teor de óxido de ferro possa interferir de forma negativa na reatividade do RCV encontra suporte no trabalho desenvolvido por Ghorbel e Samet (2013), que estudaram argilas compostas com diferentes teores de Fe_2O_3 . Os autores concluem que existe um teor ótimo de óxido de Fe que auxilia na reatividade das argilas. Até o teor ótimo de Fe, que no caso do estudo foi de 2,7%, foi observado pelos autores, com base em análises de DRX e DSC, uma contribuição na pozolanicidade do material. No entanto, ainda segundo os mesmos autores, quando este valor é excedido a reatividade do material é prejudicada. A hipótese apresentada pelos autores é que a inibição da reação pozolânica se deva a uma deposição de camadas de gel de hematita e goetita nas partículas da caulinita, que agem como uma espécie de barreira entre as partículas caulínicas e a solução aquosa, impedindo a sua dissolução e provavelmente diminuindo o teor de Si e Al disponível para reagir.

Assim, é possível que o elevado teor de Fe_2O_3 do RCV, independente de sua estrutura amorfa ou cristalina, tenha inibido a solubilização dos demais compostos das partículas, fazendo com que a reatividade desta pozolana tenha sido a menor observada nas determinações pelo método de Fratini, e nas condições de execução do mesmo.

Na Figura 62 é apresentada a relação entre a redução de CaO e o D_{50} .

Figura 62 - Relação entre redução de CaO e o D_{50}



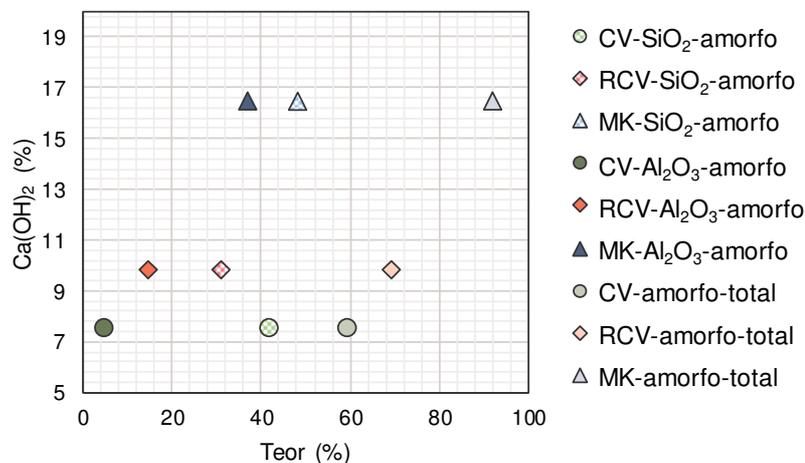
Fonte: Elaborada pela autora.

Na literatura, tem sido consenso o tamanho médio das partículas contribui com o aumento da atividade pozolânica, uma vez que quanto menor este tamanho, maior é a taxa de dissolução dos MCS (ARVANITI et al., 2015b). Assim, a tendência de comportamento da relação entre CaO e D_{50} da Figura 62 poderia indicar que

quanto maior o valor do D_{50} maior a redução de CaO, contudo, mesmo com um valor de R^2 relativamente alto, não pode ser considerada como válida para determinar a influência do tamanho de partícula na atividade pozolânica medida pelo método de Fratini. Neste sentido, o trabalho desenvolvido por Záleská et al. (2018), que avaliou a influência do tamanho das partículas de CV na redução de CaO, concluem que o método de Fratini não é sensível ao tamanho das partículas. Baseado nestes apontamentos, pode-se concluir, assim como Záleská et al. (2018) que o tamanho das partículas não apresenta efeito significativo na redução calculada de CaO para o ensaio de Fratini, já que o material com menor D_{50} apresentou a menor redução de CaO. Por sua vez, este é um aspecto positivo, pois a intenção de aproximar o D_{50} das partículas era justamente isolar o efeito tamanho de partícula.

Na comparação dos dados de consumo de CH, oriundos das análises térmicas, com o teor de óxidos amorfos, apresentada na Figura 63, é possível observar que há uma forte relação entre o teor de amorfos total e o consumo de CH, e, como já esperado, quanto maior o teor de amorfos, maior é o consumo de CH.

Figura 63 - Relação entre o consumo de CH e os teores de amorfos



Fonte: Elaborada pela autora.

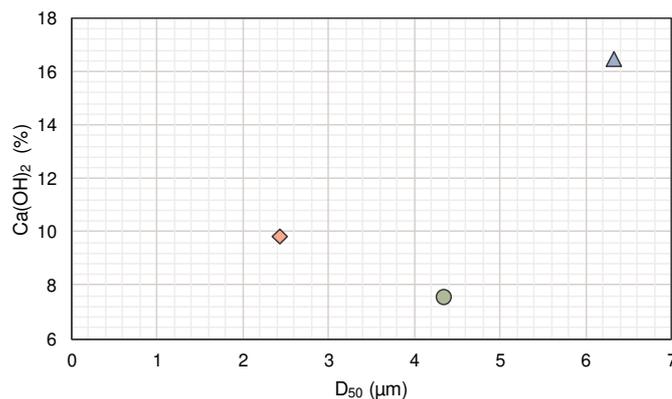
No entanto, quando a comparação é realizada em base dos principais óxidos amorfos de forma isolada (Figura 63), percebe-se que, apesar o teor de sílica amorfa apresentar tendência de comportamento similar aos amorfos totais, a relação não é claramente linear, uma vez que mesmo a CV apresentando maior teor de sílica amorfa em relação ao RCV, este retornou maior consumo de CH. Ou seja, a premissa de que o maior teor de sílica de uma pozolana a torna mais reativa pode ser questionada. Assim, na análise da influência do teor de alumina amorfa sobre o

consumo de CH, verifica-se que estes óxidos apresentam a mesma tendência de comportamento do teor de amorfos totais, com uma relação evidentemente linear que representa 99,5% dos dados observados.

Estes resultados são sustentados pelas análises realizadas por Tironi et al. (2013), cujos resultados indicam que a composição química das argilas calcinadas é um indicador importante da sua reatividade, porém, ao contrário das discussões de grande parte da literatura até recentemente, especialmente o teor de alumina reativa parece ser responsável pelo rápido consumo de CH. Os autores destacam ainda que as argilas calcinadas cauliniticas possuem quantidades apreciáveis de alumina reativa, favorecendo a formação de fases de aluminato de cálcio.

Através da análise da relação apresentada na Figura 64 constata-se que não há uma tendência de comportamento na relação entre o consumo de CH e o D_{50} . Todavia, cabe salientar que as três pozolanas apresentam D_{50} com valores aproximados e que, de acordo com o estudo desenvolvido por Walker e Pavía (2011), o grau de amorfismo determina a atividade pozolânica em extensão superior a qualquer outra propriedade da pozolana, inclusive ao tamanho das partículas. No entanto, deve-se relatar que o efeito do tamanho de partícula possa estar mascarado pelo fato de se estar comparando diferentes tipos de pozolanas, que apresentam também diferentes formas.

Figura 64 - Relação entre o consumo de CH e o D_{50}



Fonte: Elaborada pela autora.

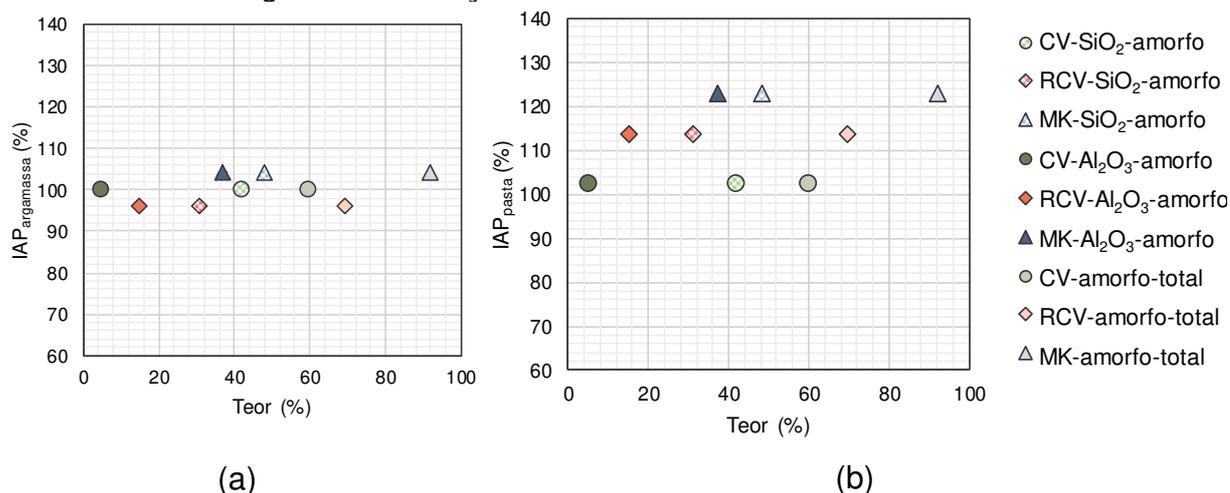
4.4 INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DAS POZOLANAS NO IAP

A Figura 65 apresenta a relação entre teor de amorfos, totais e de óxidos, com o IAP de argamassas e pastas. Para o metacaulim, que apresentou os maiores

IAP e os maiores teores de óxidos amorfos totais, bem como amorfos de sílica e alumina, observa-se a mesma tendência de comportamento em pastas e argamassas. O IAP de pasta e argamassa com CV não apresentam diferenças tecnicamente significativas. No entanto, o IAP do RCV em pasta é maior que o IAP do RCV em argamassa.

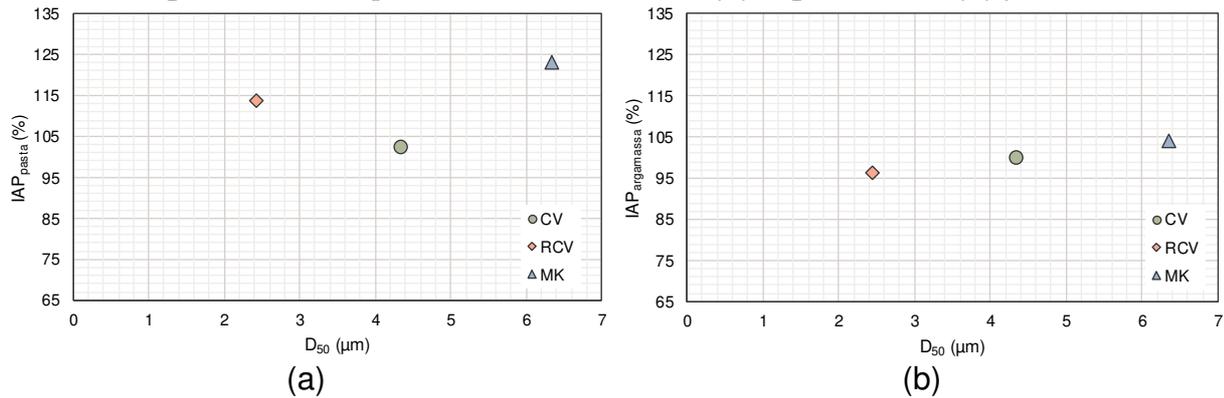
Com os resultados obtidos, não é possível explicar claramente a influência dos amorfos no IAP, apenas que eles devem ser considerados de forma mais consistente para elencar uma pozolana. O total de óxidos de Si, Al, e Fe determinados por FRX foi de 93,16%, 91,27% e 92,01% respectivamente para CV, RCV e MK. No entanto, o teor de Si e Al amorfos, respectivamente foi de 46,35%, 45,81% e 85,13%, justificando o comportamento de MK.

Figura 65 - Relação entre IAP e os teores de amorfos



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 66 apresenta a relação do IAP e o D₅₀. Como observado na bibliografia, a finura dos materiais pozolânicos influencia na reatividade dos mesmos (ARVANITI et al., 2015b; MYADRABOINA et al., 2017; WALKER; PAVÍA, 2011) no entanto, ao isolar o tamanho das partículas, ou seja, quando a diferença entre a finura dos materiais é pequena, a composição química e mineralogia se encarregam da reatividade dos materiais. Neste trabalho, através da moagem das pozolanas, as mesmas obtiveram D₅₀ próximos, como já relatado. Desta forma, tal como observado nas relações entre os ensaios anteriores e o D₅₀, os ensaios de resistência à compressão não foram influenciados pela finura das pozolanas.

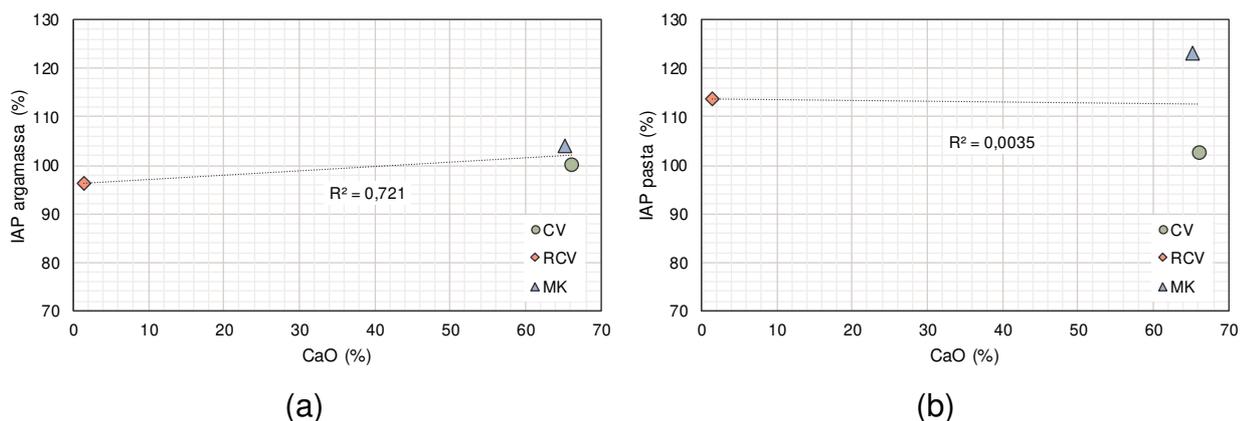
Figura 66 - Relação entre o IAP e o D_{50} : (a) argamassa e (b) pasta.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 RELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

A Figura 67 apresenta a relação entre o IAP de argamassa e a redução de CaO (a) e a relação entre o IAP de pasta e a redução de CaO (b). A Figura 67 (a) sugere que, quanto menor a redução de CaO menor o IAP. No estudo realizado por Donatello et al. (2010), os autores obtiveram uma forte relação entre os de Fratini e IAP, os mesmos concluem que a remoção de CaO da solução do teste de Fratini, é um indicativo que haverá um aumento na resistência, visto que, houve consumo de CH, fornecendo fases de C-S-H, contribuindo para a densificação da matriz.

Figura 67 - Relação entre IAP e CaO



Fonte: Elaborada pela autora.

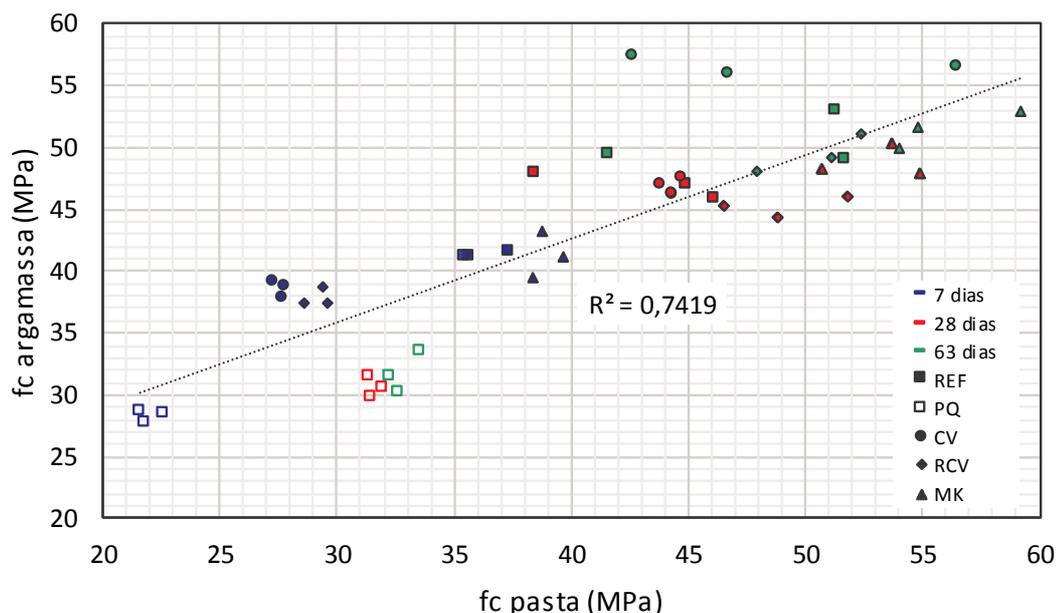
A partir da Figura 67 (b) verifica-se que não há tendência que associa a redução de CaO com o aumento de IAP de pasta. Este resultado é contrário ao relatório de Donatello et al. (2010). No entanto, os resultados obtidos apresentam a

mesma tendência de comportamento apresentada pelos resultados obtidos por Tironi et al. (2013), que não obtiveram relação satisfatória entre os resultados de Fratini e IAP, justificando que no caso das argilas calcinadas, as fases de alumina reativa consomem grande parte do CH, que apresenta fraca contribuição para a resistência a compressão, uma vez que o desenvolvimento da resistência à compressão depende principalmente do refinamento do tamanho dos poros causado devido à formação de C – S – H ou C – A – S – H.

De acordo com o relatório de Snellings e Scrivener (2016), não está claro como o resultado de Fratini pode ser traduzido em uma indicação quantitativa da resistência à compressão, visto que, apenas a saturação da solução em relação ao CH é avaliada.

A relação entre os resultados de IAP argamassa e IAP pasta é apresentada na Figura 68, nela pode-se constatar que todos os CP's, em todas as idades, apresentam resistências semelhantes, cuja correlação linear simples (R^2) foi de 0,7419. No trabalho realizado por Baldusco et al. (2017), os autores obtiveram correlação linear de 0,9854 para a relação entre a resistência à compressão de CP's em tamanho normalizado, de 50x100 mm, em argamassa e CP's reduzidos, de 27x54 mm, em pasta. Este trabalho utilizou CP's prismáticos para moldagem das argamassas, este fato tende a aumentar a variabilidade dos resultados.

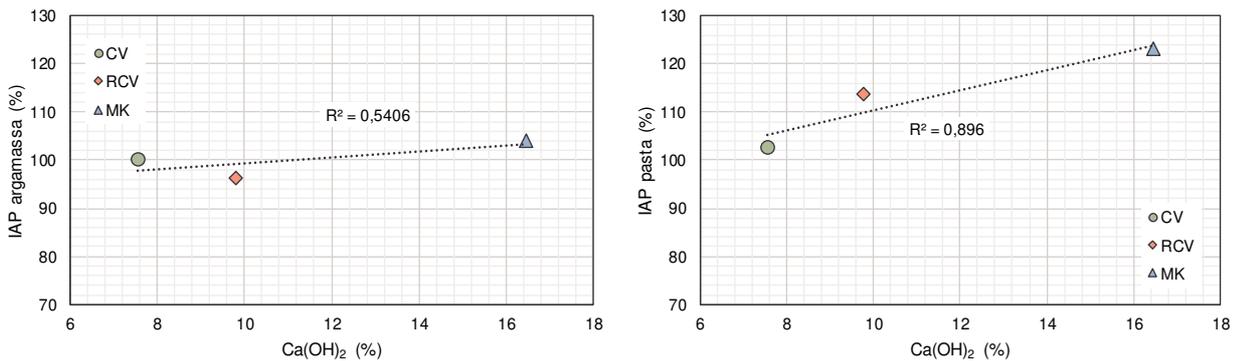
Figura 68 - Relação entre IAP argamassa e IAP pasta



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 69 apresenta a relação entre o IAP argamassa (a) e o consumo de CH e a relação entre o IAP pasta (b) e o consumo de CH. Os resultados evidenciam fraca linearidade e fraca tendência de comportamento entre a relação IAP argamassa e consumo de CH (b). A relação entre o IAP pasta e consumo de CH apresenta uma forte tendência de comportamento que associa o consumo de CH com o aumento da resistência à compressão das pastas.

Figura 69 - Relação entre IAP e Ca(OH)_2



Fonte: Elaborada pela autora.

Este resultado indica que a pasta analisada em TG e a pasta submetida ao ensaio de compressão, foram sensíveis ao teor de amorfo total e à alumina amorfa, já que ambos apresentaram a mesma tendência de comportamento. A conclusão chegada por Schöler et al. (2015) corrobora com os resultados obtidos nos ensaios supracitados. Os autores relatam que o grau de reação da CV é limitado, e que seu baixo conteúdo de amorfo leva a uma redução na formação de C-S-H, conduzindo a um decréscimo na resistência à compressão.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros, com base na fundamentação teórica e nos resultados obtidos através do programa experimental.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos e com base na fundamentação teórica foi possível concluir:

Quanto à caracterização da CV, RCV e MK, no que se refere aos requisitos químicos da ABNT NBR 12653 (ABNT, 2014), foi possível constatar que os três materiais seguem a exigência da norma quanto ao somatório dos óxidos pozolânicos, ao teor de SO_3 , teor de umidade e perda ao fogo. No entanto, a CV e o MK apresentam quantidades de álcalis disponíveis em Na_2O acima do estabelecido por norma. Quanto à finura, os materiais foram submetidos ao processo de beneficiamento, o qual lhes rendeu um D_{90} inferior a $45 \mu\text{m}$, com maior valor caracterizado para o MK com $14,52 \mu\text{m}$, atendendo plenamente ao requisito físico determinado pela norma supracitada. Aos 28 a CV, o RCV e o MK obtiveram IAP superior a 90%, conforme exigência da ABNT NBR 12653 (ABNT, 2014). Quanto à mineralogia das pozolanas estudadas, embora as mesmas apresentassem picos de quartzo, todas continham teor de amorfos coerente com os valores médios descritos na literatura. O MK obteve o maior teor de amorfos, seguido pelo RCV e pela CV, respectivamente.

Quanto ao potencial pozolânico dos MCSs, os três materiais apresentam reatividade. É possível fazer alguns apontamentos em relação aos ensaios de pozolanicidade:

- no ensaio de Fratini, aos 7 dias o RCV apresentou reatividade superior à CV, o RCV não apresentou reatividade nesta idade. Aos 28 dias, a CV apresentou reatividade ligeiramente superior ao MK. O RCV obteve a menor redução de CaO, fato atribuído ao elevado teor de Fe_2O_3 presente neste material, aos 63 dias a CV apresentou a maior reatividade;
- quanto às análises térmicas, o MK apresentou o maior consumo de CH, seguido pelo RCV e CV, respectivamente. O teor de amorfos totais e o teor de alumina amorfa apresentaram uma forte relação com o consumo de CH. Embora a sílica amorfa apresentasse uma tendência de

comportamento similar aos amorfo totais, sua relação com o consumo de CH não foi claramente linear;

- as misturas avaliadas em função de mistura padrão com mesmo consumo de cimento, como é o caso das argamassas e pastas, apresentaram IAP padrão PQ superiores aos IAPs padrão cimento;
- na relação entre os diferentes métodos de determinação da atividade pozolânica, o IAP pasta apresentou a mesma tendência de comportamento que a análise térmica. O método de Fratini e o IAP argamassa apresentaram tendências de comportamento distintas. É possível que o método de Fratini tenha sofrido forte influência do teor de Fe presente no RCV.

De maneira geral, foi possível identificar que não é possível avaliar o potencial pozolânico dos MCS apenas pela caracterização química. A determinação da quantidade e tipo de óxidos amorfos é importante para o entendimento da reatividade dos MCS. Neste trabalho, na forma como foram determinados os amorfos e cristalinos, foi possível apenas inferir sobre a tendência de comportamento da participação de cada tipo de óxido na reatividade dos materiais.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através do desenvolvimento deste trabalho, outras possibilidades de pesquisa foram elaboradas com objetivo de auxiliar no estudo da influência da SiO_2 e da Al_2O_3 na pozolanicidade de MCSs. Assim, sugere-se para trabalhos futuros:

- análise de pastas por TG/DTG ao longo do tempo;
- calcular a perda de massa devida a água combinada dos produtos hidratados;
- calcular a porosidade das pastas hidratadas;
- análise de pastas através da técnica de difração de raios X;
- análise de pasta composta por hidróxido de cálcio P.A. mais adição pozolânica, através da técnica de difração de raios X;
- emprego de misturas de padrão secundário (sílica/quartzo) em comparação às misturas com MCSs para avaliar a contribuição da sílica e da alumina;
- avaliação da atividade pozolânica em idades mais avançadas.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S.; KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J.. Potential of rice husk ash for mitigating the alkali-silica reaction in mortar bars incorporating reactive aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 32, p. 61–70, 2017.

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Estudo técnico setorial da cerâmica vermelha**. Disponível em:<
http://www.abdi.com.br/Estudo/05prova_p%C3%A1gina%20%C3%BAnica%20-%20Cer%C3%A2mica%20Vermelha.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2018.

ABIFA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO - CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) – Materiais para Fundição – Determinação da Perda ao Fogo, nº 120, 2003.

ALUJAS, A.; RODRIGO FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F.. Pozzolanic reactivity of lowgrade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, 2015.

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J.. Hydration Reaction and Rardening of Ralcined Rlays and Related Rinerals. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 83–88, 1985.

ANTONI, M.; ROSSEN J.; MARTIRENA F.; SCRIVENER, K.. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p.1579–1589, 2012.

ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNEK, J.; COURARD, M.; LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; BELIE, N.. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by diferente techniques. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3687–3701, 2015a.

ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNEK, J.; COURARD, M.; LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; BELIE, N.. Physical characterization methods for supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3675–3686, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5751**: materiais pozolânicos - determinação da atividade pozolânica - índice de atividade pozolânica com cal - método de ensaio. Rio de Janeiro, 2015. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 5753**: Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2016. Norma eletrônica.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7221**: Agregado — Índice de desempenho de agregado miúdo contendo impurezas orgânicas — Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2012. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011. Norma eletrônica.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1 - Requisitos. Rio de Janeiro, 2010. Norma eletrônica

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15894-2**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2 - Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. Rio de Janeiro, 2010. Norma eletrônica

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chappelle modificado. Rio de Janeiro, 2010. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16606**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2017. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 24**: Materiais pozolânicos - Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2003. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 25**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de álcalis disponíveis. Rio de Janeiro, 2003. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 49**: Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas. Rio de Janeiro, 2001. Norma eletrônica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT)_. **NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM C618:** Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. EUA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C311/C311M:** Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. EUA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C109/C109M:** Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). EUA, 2016.

AVET, F.; SNELLINGS, R.; DIAZ, A. A.; HAHA, M. B.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 2016.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M.. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32-45, 2015.

BALDUSCO, R.; NOBRE, T.R.S.; ANGULO, S.C.; QUARCIONI, V.A.. Reatividade e resistência mecânica de pastas reidratadas de cimento de alto forno. Encontro Nacional sobre Aproveitamento de Resíduos na Construção (**ENARC**), 2017.

BENTUR, A.; COHEN, M. D.; Effect of condensed silica fume on the microstructure of the interfacial zone in Portland cement mortars. **Journal American Ceramic Society**, v. 70 (10), p. 738-743, 1987.

BENTZ, D.P.; HERRERA, A.D.; MOREN, D.G.. Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing versus Testing Based on Constant Volumetric Proportions. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, 2011.

BERNAL, S. A.; JUENGER, M. C. G.; KE, X.; MATTHES, W.; LOTHENBACH, B.; BELIE, N.; PROVIS, J. L.. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, p. 1-13, 2017.

BEUNTNER, N.; THIENEL, K.Ch.. **Properties of Calcined Lias Delta Clay - Technological Effects, Physical Characteristics and Reactivity in Cement**. In: Scrivener, K. L.; Favier, A.. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete, 2015, v. 10, p. 43-50.

BEZARD, D. Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide (Chapelle test modified) Referring to the French norm NF P 18-513, Annexe A. **metakaolin.info**, [2017]. Disponível em: < <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>>. Acesso em: 6 fev. 2017.

BROWN, M.T.. **Caracterização petrográfica e química dos carvões utilizados em usinas termelétricas brasileiras e cinzas geradas no processo de combustão**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Programa de Pós-Graduação em Geociência da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2011.

BUCHWALD, A.; HILBIG, H.; KAPS, C.. Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition, **Journal Mater. Sci.**, v. 42, p. 3024–3032, 2007.

CACHEPA, M. M.. **Mitigação da reação álcali-agregado em concreto com o emprego de resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim**. 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2017.

CALLIGARIS, G.A.; A, FRANCO, M.K.K.D.; ALDRIGE, L.P.; RODRIGUES, M.S.; BERALDO, A.L.; YOKAICHIYA, F.; TURRILLAS, X.; CARDOSO, L.P.. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 44–50, 2015.

CARSANA, M.; FRASSONI, M.; BERTOLINI, L.. Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials. **Cement & Concrete Composites**, v. 45, p. 39–45, 2014.

CDIAC – CARBON DIOXIDE INFORMATION ANALYSIS CENTER. **Global Carbon Budget 2016**. 2016. Disponível em: < <http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/GCP/carbonbudget/2016/>>. Acesso em: 05 Maio. 2018.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. L.. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction. **Cement & Concrete Composites**, v. 42, p. 1645–1649, 2012a.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. L.. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. **Cement & Concrete Composites**, v. 42, p. 1049–1054, 2012b.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. L.. The Effect of Aluminum in Solution on the Dissolution of Amorphous Silica and its Relation to Cementitious Systems. **Journal American Ceramic Society**, v. 96, p. 592–597, 2013.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P.. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1435–1444, 2009.

CHITVORANUND, N.; LOTHENBACH, B.; SINTHUPINYO, S.; WINNEFELD, F.. **Reactivity of Calcined Clay in Alite-Calcium Sulfoaluminate Cement Hydration**. In: Scrivener, K. L.; Favier, A.. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete, 2015, v. 10, p. 43-50.

CHOTOLI, F. F.; QUARCIONI, V. A.; LIMA, S. S.; FERREIRA, J. C.; FERREIRA, G. M.. **Clay Activation and Color Modification in Reducing Calcination Process: Development in Lab and Industrial Scale**. In: Scrivener, K. L.; Favier, A.. *Calcined Clays for Sustainable Concrete. Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, 2015, v. 10, p. 43-50.

CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I.. BET Measurements: Outgassing of Minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, p. 7–15, 2000.

CORDEIRO, L. N. P.. **Análise de variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2009.

CORDEIRO, L. N. P.; MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C.. **Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld**. revista *Matéria*, v. 19, n. 2, pp. 150–158, 2014.

DAL MOLIN, D. C. C.. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2 ed., 2010. v. 1, cap. 14, p. 405–438.

DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; SEUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1389–1400, 2012.

DÉSIR, J. M.; DIAS, D. P.; ROCHA, C. A. A.; DANTAS, D. F.. Avaliação da contribuição da atividade pozolânica do resíduo de tijolo moído na resistência de argamassas. **Conferência Interamericana sobre Materiais e Tecnologias não-convencionais na Construção Ecológica e Sustentável**. IAC-NOCMAT, 2005.

DIAMOND, S.; SAHU, S.. Densified silica fume: particle sizes and dispersion in concrete. **Materials and Structures**, v. 39, p. 849–859, 2006.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R.. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 121–127, 2010.

DUAN, P.; SHUIA, Z.; CHENA, W.; SHENB, C.. Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, p. 52-59, 2013.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.; COELHO, A.C.V; CARTLEDGE, F.K.. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.

DWECK, J.; CUNHA, A. C.; PINTO, C.; GONÇALVES, J. P.; BÜCHLER, P.M.. Thermogravimetry on calcined mass basis - hydrated cement phases and pozzolanic

activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 85-89, 2009.

DWECK, J.; MELCHERT, M.; VIANA, M.; CARTLEDGE, F.K.; BÜCHLER, P.. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, p. 2001, 2013.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 196-1**: Methods of Testing Cement: Determination of strength, 2016.

EVANGELHO segundo Tiago. In: BÍBLIA. Português. **Bíblia sagrada**: Antigo e Novo Testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida. Edição rev. e atualizada no Brasil. Brasília: Sociedade Bíblia do Brasil, p. 2001, 1993.

GARG, N.; SKIBSTED, J.. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 101–111, 2016.

GARCIA, E.. **Estudo de investigação de caulim para obtenção de pozolana com avaliação de técnicas selecionadas de caracterização**. 2013. 264 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em construções de edifícios) – Programa de Pós-Graduação em Habitação: Projeto de Tecnologia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Porto Alegre. 2013.

GARCIA, E.; CABRAL JUNIOR, M.; QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozolânico. **Cerâmica Industrial**, v. 19 (4), Julho/Agosto, 2014.

GARCIA, E.; CABRAL JUNIOR M.; QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. **Cerâmica**, v. 61, p. 251-258, 2015.

GHORBEL, H.; SAMET, B.. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. **Construction and Building Materials**, v. 44, p.185–191, 2013.

GMÜR, R.; Thienel, K. C.; BEUNTNER, N.. Influence of aging conditions upon the properties of calcined clay and its performance as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 114–124, 2016.

GOBBO, C.A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. 2009. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2009.

GOMES, L.B.. **Estudo da formação do $ALNbO_4$ no sistema $(x Al_2O_3+1-x Nb_2O_5)$ por técnicas de difração de raios x e microscopia eletrônica em função da composição e temperatura de tratamento térmico**. 2016. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2016.

GONÇALVES, J.P.. Utilização do resíduo da indústria cerâmica para produção de concretos. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 60, 639-344, 2007.

GUALTIERI, M. L.; ROMAGNOLI, M.; GUALTIERI, A. F.. Preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent – Thermal properties by in situ XRPD and Rietveldrefinements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 3167–3178, 2015.

GUILLANTE, P.; FERNANDES, A. J. M. M. ; SOUZA, V. L. ; KULAKOWSKI, M. P. . Método alternativo para avaliação do índice de atividade pozolânica de argilas calcinadas. In: 59º Congresso Brasileiro do Concreto, 2017, Bento Gonçalves. Anais do 59º Congresso Brasileiro do Concreto. São Paulo: **IBRACON**, 2017.

GUNEYISI, E.; GESOGLU, M.; MERMERDAS, K.. Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin. **Materials and Structures**, v. 41, p. 937-949, 2008.

HADDAD, R. H.; ALSHBUOL, O.. Production of geopolymer concrete using natural pozzolan: A parametric study. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 699–707, 2016.

HANSEN, D. M.. **Avaliação das propriedades pozolânicas de um resíduo de cerâmica vermelha para emprego como material cimentício suplementar**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2016.

HASPARYK, N.P.. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 326 f.. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2005.

HEMALATHA, T.; RAMASWAMY, A.. A review on fly ash characteristics- Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

HOPPE FILHO, J.. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratação: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. 298 f. Tese (Dissertação em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

IBÁÑEZ, J.; FONT, O.; MORENO, N.; ELVIRA, J.J.; ALVAREZ, S.; QUEROL, X.. Quantitative Rietveld analysis of the crystalline and amorphous phases in coal fly ashes. **Fuel**, v. 105, p. 314–317, 2013.

JAMIL, M.; KHAN, M. N. N.; KARIM, M. R.; KAISH, A. B. M. A.; ZAIN, M. F. M.. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 185–198, 2016.

JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K.; SATA, V.; LEEKEERATIKUL, T.. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 549-555, 2004.

KANNING, R. C. **Utilização da cinza de folha de bananeira como adição em argamassas de cimento portland**. 2013. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

KARIM, M.R.; HASHIM, H.; RAZAK, H.A.. Assessment of pozzolanic activity of palm oil clinker poder. **Construction and Building Materials**, v.127, p. 335–343, 2016.

KAZMIERCZAK, C. S. **Produtos de cerâmica vermelha**. In: ISAIA, G. C. *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2010. v. 1, cap. 18, p. 565-588.

KEPERT, M.; URBANOVÁ, M.; BRUS, J.; CÁCHOVÁ, M.; FORT, J.; TRNÍK A.; SCHEINHERROVÁ, L.; ZÁLESKÁ, M.; CERNÝ, R.. Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 411–418, 2017.

KING, R.P.. Measurement of Particle Size Distribution by Image Analyser. **Powder Technology**, v.39, p. 279–289, 1984.

KOCABA, V.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K.L.. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 511–525, 2012.

KORPA, A.; TRETTIN, R.. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 634–649, 2006.

LANGAN, B.W.; WENG, K.; WARD, M.A.. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1045–1051, 2002.

Lavat, A. E.; Trezza, M. A.; Poggi, M.. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. **Waste Management**, v. 29, p. 1666–1674, 2009.

LEKLOU, N.; NGUYEN, V.W; MOUNANGA, P.. The Effect of the Partial Cement Substitution with Fly Ash on Delayed Ettringite Formation in Heat-cured Mortars. **KSCE Journal of Civil Engineering**. p. 1-8, 2016.

LIU, S.; ZHANG, T.; GUOA, Y.; WEI, J.; YUA, Q.. Effects of SCMs particles on the compressive strength of micro-structurally designed cement paste: Inherent characteristic effect, particle size refinement effect, and hydration effect. **Powder Technology**, v. 330, p. 1-11 2018.

LOPEZ, R.F.. **Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries**. 153 f. THÈSE (DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES

MATÉRIAUX). À LA FACULTÉ SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR - POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES. Lausanne, 2009.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 209–226, 2006.

LOTHENBACH, B.; MATSCHEI, T.; MÖSCHNER, G.; GLASSER, F.P.. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1–18, 2008a.

LOTHENBACH, B.; SAOUT, G.L.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K.. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 848–860, 2008b.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D.. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244–1256, 2011.

LOTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P.; WEERDT, K.. **Thermogravimetric analysis**. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B.. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. CRC Press, cap. 5, p. 177-211, 2015.

LUXÀN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J.. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63–68, 1989.

Machner, A.; Zajac, M.; Haha, M. B.; Kjellsen, K. O.; Geiker, M. R.. Limitations of the hydrotalcite formation in Portland composite cement pastes containing dolomite and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 105, p. 1–17, 2018.

MADALENA, L. M. N.. **Influência do teor em pozolana na reatividade e nas características mecânicas de argamassas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2013.

MARSH, B. K; DAY, R.L.. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 301–310, 1988.

MASSAZZA, F. Pozzolanic cements. **Cement & Concrete Composites**, v.15, p.185-214, 1994.

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, 2014a.

MATIAS, G.; FARIA, P.; TORRES, I.. Lime mortars with ceramic wastes: Characterization of components and their influence on the mechanical behaviour. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 523-534, 2014b.

MEDINA, E. A.. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2015.

MEIRA, G. R.; FERREIRA, P. R. R.; JERÔNIMO, V. L.; CARNEIRO, A. M. P. Comportamento de concreto armado com adição de resíduos de tijolo cerâmico moído frente à corrosão por cloretos. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 4, p. 33-52, out./dez. 2014.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos de 2017**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Disponível em:<
<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos> >. Acesso em: 15 abril 2018.

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.

MYADRABOINA, H.; SETUNGE, S.; PATNAIKUNI, I.. Pozzolanic Index and lime requirement of low calcium fly ashes in high volume fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 690-695, 2017.

NITA, C.. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimentos reforçados com fibras de celulose e PVA**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, C.A.S.. **Avaliação microestrutural e comportamento físico e mecânico de concretos de alto desempenho produzidos com metacaulim**. 2007. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA, L. A. P.; GOMES, J. P. C.; SANTOS, P. M. S.. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 197–203, 2012.

OLIVEIRA, V.C.H.C.; DAMINELI, B.L.; AGOPYAN, V.; JOHN, V.M.. Estratégias para minimização da emissão de CO₂ de concretos. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 4, p. 167-181, 2014.

PARINI, C.J.. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

PARROTT, L.G.; Geiker, M.; Gutteridge, W.A.; Killoh, D.. Monitoring portland cement hydration : comparison of methods. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 919-926, 1990.

PONTES, J. M. P. N.. **Reatividade de Pozolanas para Argamassas e Betões**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2011.

POTGIETER, J.H.; STRYDOM, C.A.. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1613-1617, 1996.

POURKHORSHIDI, A. R.; NAJIMI, M.; PARHIZKAR, T.; JAFARPOUR, F.; HILLEMEIER, B.. Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 794–800, 2010.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F.F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A.. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Ibracon Structures and Materials Journal**, v. 8, p. 1–7, 2015.

RAHHAL, V.; TALERO, R.. Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 191–205, 2004.

RAHHAL, V.; TALERO, R.. Fast physics-chemical and calorimetric characterization of natural pozzolans and other aspects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v, 99, p 479–486, 2010.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A.H.. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. Copyright by Noyes Publications, 2002.

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 behavior. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 807–814, 2003.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D.. The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature Part II: Microstructural and microchemical investigations. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1341–1356, 2004.

RASHAD, A. M.. A synopsis about the effect of nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ and nano-clay on some properties of cementitious materials – A short guide for Civil Engineer. **Materials and Design**, v. 52, p. 143–157, 2013.

ROCHA, T.S.V.. **Resíduos de construção e demolição como substituto parcial do cimento – efeito na durabilidade em materiais cimentícios**. 2016. F. 189. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Especialização em Materiais e Processos de Construção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2016.

RODRIGUES, C. S.; **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu**. 2004. 269 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação

em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Rio de Janeiro, 2004.

RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P.. Use of Ternary Blend of Portland Cement and Two Pozzolans to Improve Durability of High-strength Concrete. **Journal of Civil Engineering**, v. 18, p. 1745–1752, 2014.

SALES, A. T. C.; ALFERES FILHO, R. S.; Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para concreto. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 1, p. 113–125, 2014.

SANTANA, M.F.S.; KATEKAWA, M.E.; TANNOUS, K.; LIMA, A.K.V.O.; GASPARETTO, C.A.. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, p. 261-273, 2012.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 2 ed.,v. 1.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH B.; WINNEFELD F.; ZAJAC, M.. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 2015.

SCRIVENER, K.L.; KIRKPATRICK, R.J.. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p.128–136, 2008.

SEBASTIANY, L. D.. **Avaliação de métodos de determinação do potencial pozolânico de resíduos da indústria de cerâmica vermelha**. 2014. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2014.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cerâmica vermelha: Panorama do mercado no Brasil**. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/b877f9b38e787b32594c8b6e5c39b244/\\$File/5846.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/b877f9b38e787b32594c8b6e5c39b244/$File/5846.pdf)>. Acesso em: 22 mar. 2018.

SHAFIQ, N.; NURUDDIN, M. F.; KHAN, S. U.; AYUB, T.. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 313–323, 2015.

SHVARZMAN, A.; KOVLERA, K.; GRADERB, G.S.; SHTERB, G.E.. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 405–416, 2003.

SILVEIRA, A. A.. **Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado**. 226 f.. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2007.

- SILVA, P. N. KUPEIMAN, S.C.. Reação álcali-agregado nas usinas hidroelétricas do complexo Paulo Afonso/CHESF. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. (BT/PCC/480).
- SINGH, G. V. P. B.; SUBRAMANIAM, K. V. L.. Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 139–147, 2016a.
- SINGH, G. V. P. B.; SUBRAMANIAM, K. V. L.. Quantitative XRD Analysis of Binary Blends of Siliceous Fly Ash and Hydrated Cement. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 28(8), p. 04016042-1 - 04016042-7, 2016b.
- SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEEN, J.. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, v. 74, p. 211-278, 2012.
- SNELLINGS, R.; Salze, A.; SCRIVENER, K.L.. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 89–98, 2014.
- SNELLINGS, R.; SCRIVENER, K.L.. Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. **Materials and Structures**, v. 49, p.3265–3279, 2016.
- SNOECK, D.; VELASCO, L.F.; MIGNONA, A.; VLIERBERGHE, S.V.; DUBRUEL, P.; LODEWYCKX, P.; BELIE, N.. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 54–62, 2014.
- SOARES, M. M. N. S.; POGGIALI, F. S. J.; BEZERRA, A. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. The effect of calcination conditions on the physical and chemical characteristics of sugar cane bagasse ash. **Rev. Esc. Minas**, v. 67(1), p. 33-39, 2014.
- SOARES, M. M. N. S.; GARCIA, D. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20–25, 2016.
- SOUZA, P.S.L.. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2003.
- SOUZA, P.S.L.; DAL MOLIN, D.C.C.. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1993 – 1998, 2005.
- STARK, U.; MUELLER, A.. Particle Size Distribution of Cements and Mineral Admixtures - Standard and Sophisticated Measurements. **Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)** – Cement's Contribution to the Development in the 21st Century. 2003.

SURANENI, P.; WEISS, J.. Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 273-278, 2017.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A.. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v.103, p. 110–122, 2018.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F.. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 276–281, 2012.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F.. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 319–327, 2013.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C.C.; BONAVETTI, V.L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F.. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 215–221, 2014.

TIRONI, A.; CRAVERO, F.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F.. Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 147, p.11–18, 2017.

TOSUN, K.; Effect of SO₃ content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 761–772, 2006.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY **Mineral Commodity Summaries**, January 2015. 2015. Disponível em <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2015-cemen.pdf>> Acesso em: 05 Maio. 2018.

VAYGHAN, A.G.; WRIGH T, J.R.; RAJABIPOUR, F.. An extended chemical index model to predict the fly ash dosage necessary for mitigating alkali–silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 1–10, 2016.

VARELA, M. T. B.; RAMÍREZ, S. M.; EREÑA, I.; GENER, M.; CARMONA, P.. Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits. **Applied Clay Science**, v. 33 p. 149-159, 2006.

VERNET, C.P.; Ultra-Durable Concretes: Structure at the Micro- and Nanoscale. **MRS BULLETIN**, 2004.

VELOSA, A. L.; ROCHA, F.; VEIGA, R.. Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics. **Acta Geodyn. Geomater**, v. 6, p. 121-126, 2009.

VESELY, D.; KALEDOVA, A.; MANSO, M. V.. Properties of calcined kaolins in anticorrosion paints depending on PVC, chemical composition and shape of particles. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 82– 91, 2012.

WALKER, R.; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes. **Materials and Structures**, v. 44(6), p. 1139–1150, 2011.

WILBERT, D. G. B.. **Análise da interface entre argamassa de concreto com adição de fino basáltico e cinza da casca de arroz por meio de nanoindentação**. 2015. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2015.

ZÁLESKÁ, M.; PAVLÍKOVÁ, M.; PAVLÍK, Z.; JANKOVSKÝ, O.; POKORNÝ, J.; TYDLITÁT, V.; SVORA, P.; CERNÝ, R.. Physical and chemical characterization of technogenic pozzolans for the application in blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 106–116, 2018.

ZAMPIERI, V. A.. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989. 191 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 1989.

ZHANG, C. Y.; HAN, R.; YU, B.; WEI, Y. M.. Accounting process-related CO₂ emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 451-465, 2018.

ZHANG, J.; SCHERER, G.W.. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1024–1036, 2011.

ZHENG, DA-PENG; WANG, DONG-MIN; LI, DUAN-LE; REN, CAI-FU; TANG, WAI-CHING. Study of high volume circulating fluidized bed fly ash on rheological properties of the resulting cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 86-93, 2017.

APÊNDICE A - MATERIAIS

APÊNDICE A.1 CIMENTO

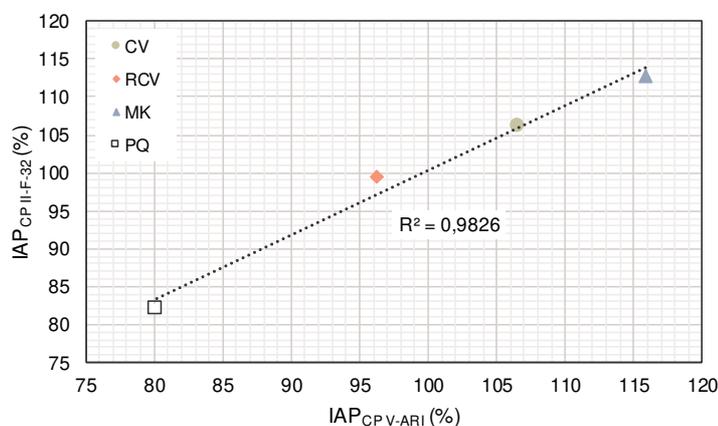
Tabela A 1 - Características químicas CP II-F-32

Características químicas	
Parâmetros	Teor (%) CP II-F-32
Al ₂ O ₃	2,928
SiO ₂	16,322
Fe ₂ O ₃	2,550
MgO	2,670
P ₂ O ₅	0,124
SO ₃	2,069
K ₂ O	0,841
Na ₂ O	0,511
CaO	54,990
TiO ₂	0,244
MnO	0,051

Fonte: Elaborada pela autora.

Para avaliar a influência do tipo de cimento nas misturas com adições minerais, um estudo experimental foi realizado seguindo a metodologia proposta pela NBR 5752 (ABNT, 2014). Através da Figura A 1 é possível constatar que não houve grandes variações devidas a mudança do cimento CP II-F-32 para o cimento CP V-ARI. No caso da mistura com CV, para o traço com CP II-F-32 o IAP foi de 106,06% e 106,59% para o traço com CP V-ARI. A maior variação encontrada foi no traço com RCV, onde a mistura com CP V-ARI obteve IAP de 96,29% e a mistura com CP II-F-32 IAP de 99,61%, 3,31% a mais.

Figura A 1 - Relação entre CP II-F-32 e CP V-ARI aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora.

Desta forma, através dos resultados obtidos, o emprego do CP V-ARI foi priorizado. O CP II-F-32 foi empregado apenas na realização do estudo experimental mencionado acima e no ensaio normatizado pela NBR 15894-2 (ABNT, 2010). Para os ensaios normatizados pela EN 196-1 (2016) e NBR 5753 (ABNT, 2016), e para as pastas submetidas à análise térmica em termobalança, somente o CP V-ARI foi empregado.

APÊNDICE A.2 METACAULIM

O MK foi obtido com um D_{50} inicial de $8,18 \mu\text{m}$. Sendo assim, o material foi submetido ao processo de beneficiamento para que se obtivesse um D_{50} de $4 \pm 2 \mu\text{m}$. O primeiro processo de moagem do MK foi realizado de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Sebastiany (2014) e Hansen (2016), onde foram beneficiados 3 kg de material, utilizando 5 kg de bolas de porcelana, durante 1 hora e 30 minutos, no moinho horizontal (Figura A 2).da Servitech Serviços Técnicos e Representações Ltda, Modelo CT – 240/B.

Figura A 2 - Moinho horizontal



Fonte: Registrada pela autora.

Este beneficiamento rendeu um D_{50} de $7,55 \mu\text{m}$, constatando-se que este método não foi eficiente para se obter a dimensão de $4 \pm 2 \mu\text{m}$. Sendo assim, um segundo processo de beneficiamento foi realizado, o mesmo obedeceu a metodologia proposta por Cachepa (2017). O segundo beneficiamento foi realizado

utilizando-se 3 kg de bolas para beneficiar 1,5 kg de material durante 1 hora e 30 minutos, o que rendeu um D_{50} de $6,34 \mu\text{m}$, atendendo a dimensão de $4 \pm 2 \mu\text{m}$.

Desta forma, as duas metodologias foram adotadas, resultando em um beneficiamento de 3 horas. A Figura A 3 apresenta o MK moído em moinho (a) e homogeneizado para coleta de amostra (b).

Figura A 3 - Beneficiamento do metacaulim em moinho horizontal



Fonte: Registrada pela autora.

APÊNDICE A.3 CINZA VOLANTE

A CV foi obtida com um D_{50} inicial de $66,35 \mu\text{m}$. Logo, foi necessário que o material passasse por processos de beneficiamento para adequar o D_{50} a $4 \pm 2 \mu\text{m}$. Sendo assim, a fim de padronizar o beneficiamento dos materiais, o primeiro processo de moagem do MK foi repetido para a CV. Após o primeiro processo de beneficiamento a CV obteve um D_{50} de $31,58 \mu\text{m}$, a segunda moagem foi realizada em moinho excêntrico modelo CB2-T, composto por duas jarras de porcelana e esferas de alumina, durante 3 horas o que rendeu um D_{50} de $4,34 \mu\text{m}$, atendendo a dimensão de $4 \pm 2 \mu\text{m}$. Neste caso, foi utilizado 20 bolas de alumina para moer 200 g de material em cada uma das jarras. Na Figura A 4 é apresentado o moinho excêntrico instalado para execução (a) e jarras de porcelana e esferas de alumina (b).

Figura A 4 - Moinho excêntrico



(a)

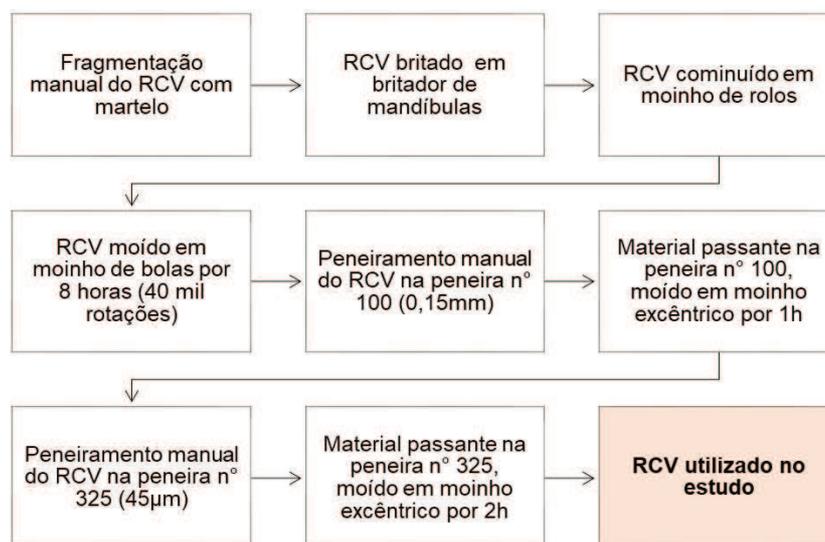


(b)

Fonte: Registrada pela autora.

APÊNDICE A.4 RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA

Figura A 5 - Etapas do beneficiamento do RCV



Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE A.5 AREIA

A NBR 7214 (ABNT, 2015) estabelece critérios para utilização de areia empregada na execução do ensaio de determinação da resistência à compressão de cimento Portland e outros métodos de ensaio nos quais esteja especificada a utilização da referida norma, como é o caso da NBR 5752 (ABNT, 2014) e NBR 15894 (ABNT, 2010). Ainda indica o emprego de areia fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

Para fins de estabelecimento de um padrão secundário à Areia Normal brasileira, Recena (1994) utilizou o mesmo método adotado pelo IPT para preparar a areia empregada em seu estudo. O método consiste em peneirar a areia a fim de obter quatro frações definidas como material passante na peneira 2,4 mm e retido na peneira 1,2 mm, o material passante na peneira 1,2 mm e retido na peneira 0,6 mm, o material passante na peneira 0,6 mm e retido na peneira 0,3 mm e o material passante na peneira 0,6 mm e retido na peneira 0,15 mm, posteriormente as frações são imersas em solução de hidróxido de sódio (Na(OH)) a 1% durante 24 horas, lavadas em água corrente, secas em estufa a temperatura de aproximadamente 100°C, resfriadas a temperatura ambiente por 24 horas e armazenadas.

O estudo indicou que não há diferenças significativas de resistência à compressão simples de argamassas produzidas com areia do Guaíba em relação a areia fornecida pelo IPT. (RECENA, 1994).

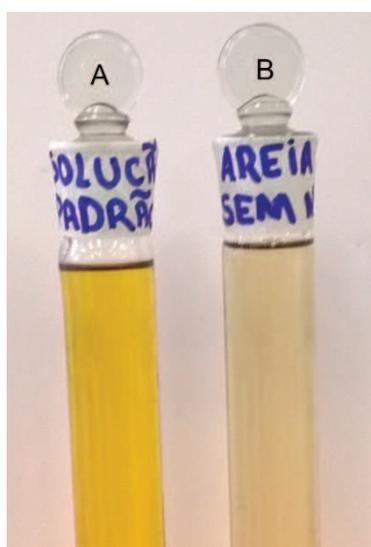
O autor supracitado faz uso de Na(OH) a fim de remover a matéria orgânica do material. Todavia, para evitar a geração de efluente que oferece risco ao meio ambiente, no presente trabalho abdicou-se do uso da solução de Na(OH). Para validar esta decisão uma amostra composta por 200g de areia foi ensaiada seguindo a metodologia proposta pela NBR 7214 (ABNT, 2015) e NBR NM 49 (ABNT, 2001).

De acordo com a NBR 7214 (ABNT, 2015) a areia normal deve atender a alguns requisitos químicos, dentre eles está estabelecido que o teor de matéria orgânica presente no material deve ser ≤ 100 ppm. Logo, para verificar esta propriedade, a norma propõe o método de ensaio descrito na NBR NM 49 (ABNT, 2001), esta avalia a quantidade de matéria orgânica em uma análise qualitativa, comparando a cor de uma solução padrão (A) com a solução que esteve em contato

com a areia (B). Se a solução A apresentar coloração mais escura que a solução B, não haverá necessidade de lavar a areia com solução de Na(OH).

Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2009), quando a coloração da solução A for mais clara que a coloração da solução B, a utilização do agregado miúdo deve ser determinada de acordo com a NBR 7221 (ABNT, 2009). Todavia, de acordo com o resultado obtido (Figura 70) não haveria necessidade da realização de tal norma, porém, para complementar e confirmar o resultado da NM 49 (ABNT, 2001), realizou-se o ensaio.

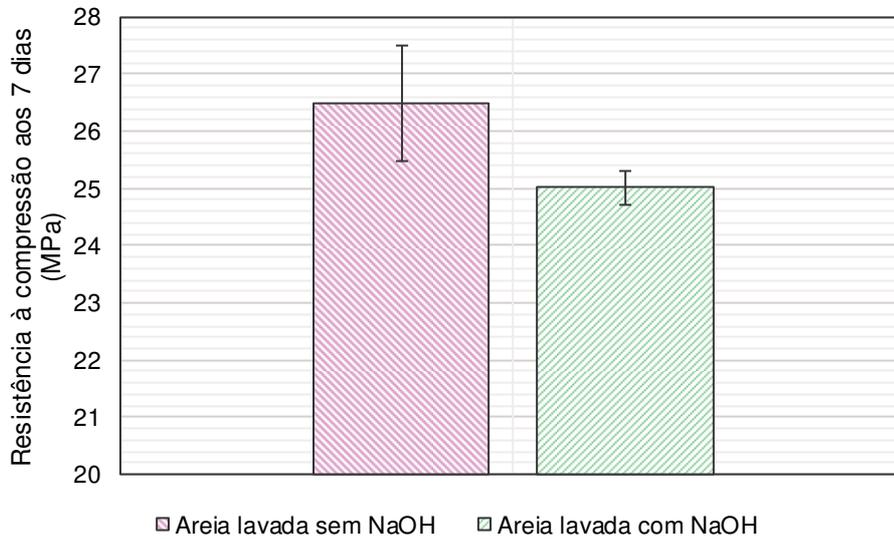
Figura 70 - Ensaio NBR NM 49 (ABNT, 2001)



Fonte: Registrada pela autora.

A NBR 7221 (ABNT, 2009) estabelece o método para determinação do índice de desempenho de agregado miúdo contendo impurezas orgânicas. A avaliação é realizada através da comparação da resistência à compressão axial de argamassas produzidas com agregado na sua condição original e lavado. Todavia, como já se pretendia lavar a areia, o ensaio foi realizado comparando-se resistência à compressão axial de argamassas produzidas com agregado lavado com e sem Na(OH), o resultado do ensaio é apresentado no gráfico da Figura 71.

Figura 71 - Estudo comparativo entre resistência à compressão axial de argamassas produzidas com agregado lavado com e sem Na(OH) de acordo com a NBR 7221 (ABNT, 2012)



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a 7211 (ABNT, 2009), a diferença máxima aceitável entre os resultados de resistência à compressão axial do estudo comparativo é 10%, o resultado obtido foi de 5,75%, confirmando que não houve necessidade de lavar o agregado miúdo com solução de Na(OH).

APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Tabela A 2 - Quantificação das fases presentes na amostra CV

Fases Identificadas	Fichas cristalográficas	Quantificação da Fase (%m/m)	Qualidade do Refinamento Índices R (%)		
			R _w	R _{exp}	GOF
Quartzo - SiO ₂	COD: 00-033-1161	20,5			
Mulita Al ₄ .75Si _{1.25} O _{9.63}	01-079-1454	14,9			
Zincita - ZnO	ICSD: 00-005-0664	10	2,86	1,98	1,44
Hematita - Fe ₂ O ₃	01-073-0603	1,0			
Fase amorfa	-	53,6			

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database; COD – Crystallography Open Database; R_w - Índice Ponderado; R_{exp} - Índice Esperado; GOF - goodness-of-fit.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A 3 - Quantificação das fases presentes na amostra RCV

Fases Identificadas	Fichas cristalográficas	Quantificação da Fase (%m/m)	Qualidade do Refinamento Índices R (%)		
			R _w	R _{exp}	GOF
Quartzo - SiO ₂	COD: 00-033-1161	11,9			
Anortita - CaAl ₂ Si ₂ O ₈	01-079-1454	1,8			
Zincita - ZnO	ICSD: 00-005-0664	10			
Anordita sodian - CaAl ₂ Si ₂ O ₈	01-073-0599	0,9			
Hematita - Fe ₂ O ₃	01-073-0603	6,6	2,86	1,98	1,44
Abilita, high - NaAlSi ₃ O ₈		2,4			
Ortoclase sodian - KAlSi ₃ O ₈		4,0			
Fase amorfa	-	62,3			

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database; COD – Crystallography Open Database; R_w - Índice Ponderado; R_{exp} - Índice Esperado; GOF - goodness-of-fit.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A 4 - Quantificação das fases presentes na amostra MK

Fases Identificadas	Fichas cristalográficas	Quantificação da Fase (%m/m)	Qualidade do Refinamento Índices R (%)		
			R _w	R _{exp}	GOF
Quartzo - SiO ₂	COD: 03-065-0466	1,35266381			
Muscovita 2M1 - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	00-007-0032	2,59261453			
Zincita - ZnO	ICSD: 01-079-0206	6,20016432			
Rutile - TiO ₂	01-073-0599	2,07183971	3,94	2,18	1,80
Anatase - TiO ₂	01-073-0603	1,55043486			
Kaolinite 2M - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	01-075-0938	0,00115882			
Fase amorfa	-	86,0053268			

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database; COD - Crystallography Open Database; R_w - Índice Ponderado; R_{exp} - Índice Esperado; GOF - goodness-of-fit.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para quantificação dos óxidos amorfos presentes na CV, os dados presentes nas Tabela A 5 à Tabela A 7 foram utilizados. Para o RCV e MK, a quantificação foi realizada da mesma maneira.

Tabela A 5 - Massa atômica dos elementos químicos

Massa atômica	
K	39,1
Al	26,98
Si	28,086
O	16
Na	22,99
H	1
Mg	24,31
Fe	55,85
F	19
Ca	40,08

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A 6 - Quantificação dos óxidos da cinza volante

Fase	Teor (%)	Fórmula	Óxidos Cristalinos - CV							
			Al	Si	O	Fe	Total	SiO ₂ - fase	Al ₂ O ₃ - fase	Fe ₂ O ₃ - fase
Quartz	16,56	SiO ₂	0	1	2	0	60,086	16,56	0,00	0,00
Mulita	22,78	Al _{4,5} Si _{1,5} O _{9,75}	4,5	1,5	9,75	0	319,54	6,42	16,35	0,00
Hematite	1,11	Fe ³⁺ ₂ O ₃	0	0	3	2	159,7	0,00	0,00	1,11
Amorfos	59,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Total	4,5	2,5	14,75	2	539,325	22,98	16,35	1,11

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A 7 - Caracterização química sem perda ao fogo

FRX da CV - sem perda ao fogo	
SiO ₂	64,73
Al ₂ O ₃	20,98
Fe ₂ O ₃	7,51
MgO	1,28
P ₂ O ₅	-
SO ₃	0,16
K ₂ O	1,71
Na ₂ O	1,73
CaO	1,03
TiO ₂	0,86
MnO	-
PF	-

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A 8 - Óxidos pozolânicos quantificados

CV			
Sem PF		Com PF	
Cristalino	Amorfos	Cristalino	Amorfos
22,98	41,75	22,97	41,72
16,35	4,63	6,34	4,63
1,11	6,39	1,11	6,39

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE C - FRATINI

As amostras com adição mineral foram previamente misturadas e homogeneizadas em recipiente fechado, durante 2 min, aproximadamente, conforme recomenda a NBR 5752:2014. Além das combinações de cimento e adições minerais descritas anteriormente, foram utilizados os seguintes reagentes: solução de ácido clorídrico diluído a 0,1 mol/L⁴, indicador de alaranjado de metila², solução de hidróxido de sódio a 6N³, solução de EDTA a 0,03 mol/L⁴ e indicador de calcon⁵. As soluções de ácido clorídrico diluído (HCL) a 0,1mol/L e EDTA a 0,03mol/L depois de realizadas foram aferidas a fim de determinar o fator de normalidade, obtendo-se concentrações iguais a 1,0271 e 1,0408, respectivamente.

Após a preparação do material, foram inseridas em recipiente de polietileno 100ml de água deionizada e descarbonatada, a uma temperatura constante de $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Em seguida, introduziu-se 20g do material a ser ensaiado, selou-se imediatamente o recipiente e aplicou-se uma agitação rigorosa, por cerca de 20s, para evitar a formação de grumos do material, posteriormente o recipiente foi colocado em estufa à temperatura de $40 \pm 1^\circ\text{C}$ até idade de ensaio. As operações fora da estufa foram desenvolvidas o mais rápido possível (no máximo 1min) de modo a evitar a queda apreciável da temperatura do conteúdo do recipiente. A Figura C 1 apresenta os recipientes devidamente identificados.

Figura C 1 - Armazenamento das amostras em estufa a 40°C para ensaio de Fratini



⁴ Adicionou-se 8,5ml de ácido clorídrico concentrado a um frasco volumétrico contendo 500 ml de água deionizada, em seguida completou-se o volume até 1000ml com água.

² Dissolveu-se $2,0 \pm 0,002\text{g}$ de alaranjado de metila em água e completou-se o volume até 1000ml.

³ Dissolveu-se $240 \pm 1,0\text{g}$ de hidróxido de sódio em água deionizada em seguida completou-se o volume até 1000ml.

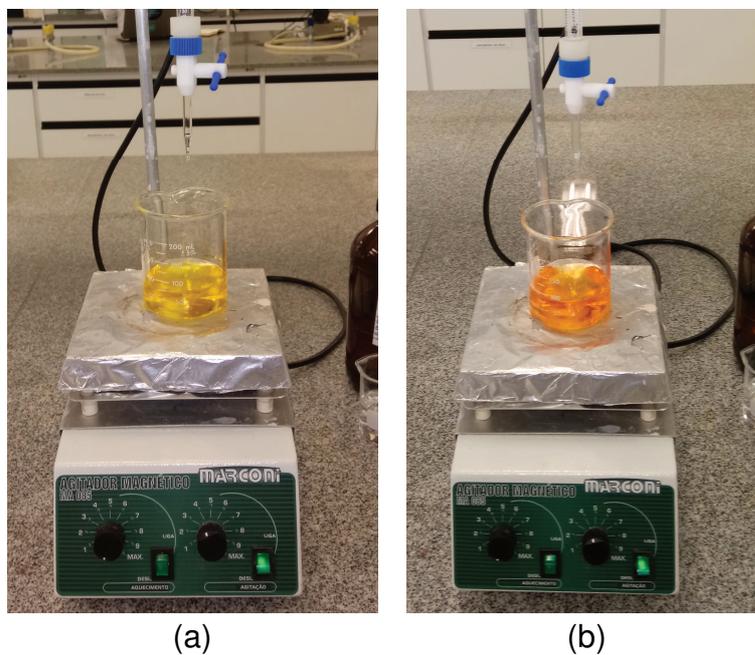
⁴ Dissolveu-se $11,17 \pm 0,01\text{g}$ de EDTA em água deionizada e completou-se o volume até 1000ml.

⁵ Preparou-se indicador de calcon moendo $1,0 \pm 0,1\text{g}$ de calcon [2-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-aphthylazo) naphthalene-4-sufonic acid sodium salt] com $100 \pm 1\text{g}$ de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4).

Fonte: Registrada pela autora.

Após idade definida, removeu-se o recipiente da estufa e imediatamente filtrou-se a solução, em um período inferior a 30s, a fim de evitar a carbonatação e o resfriamento da amostra. A determinação da concentração de íons hidroxila (OH) foi feita através de 50ml da solução filtrada, adicionando 5 gotas do indicador de alaranjado de metila, determinando a alcalinidade total com solução de HCL a 0,1mol/L. O ponto final da titulação corresponde à viragem de cor de amarelo para alaranjado. A Figura C 2 apresenta a determinação da concentração de OH antes (a) e após a titulação (b).

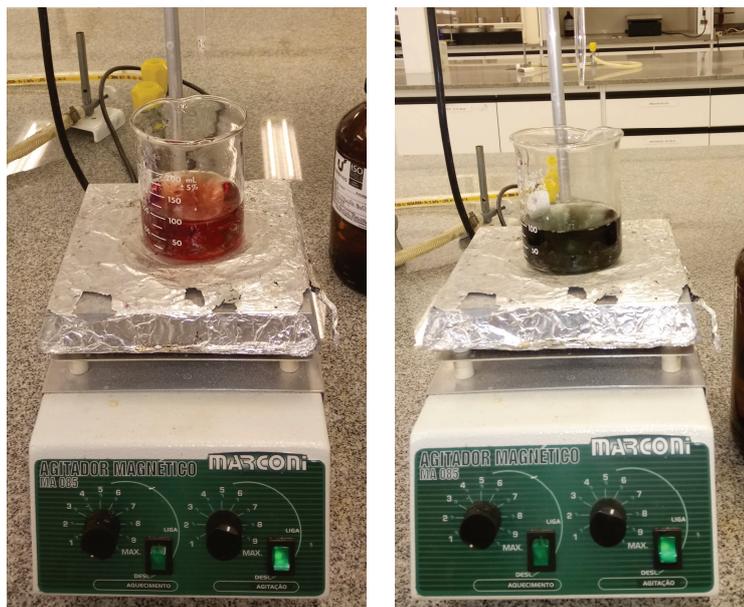
Figura C 2- Determinação da concentração de OH



Fonte: Registrada pela autora.

Nesta mesma solução, com auxílio de um peagâmetro, ajustou-se o valor do pH para 12,8 a 13, utilizando a solução de hidróxido de sódio a 6N. Para determinar a concentração de óxido de cálcio (CaO), efetuou-se a titulação com solução de EDTA a 0,03mol/L após ser adicionado 0,1g de indicador de calcon, o ponto final corresponde à viragem de alaranjado para azul esverdeado. A Figura C 3 apresenta a determinação da concentração de CaO, ilustrando a solução titulada após correção do pH e adição do indicador de calcon (a) e ponto final da viragem (b).

Figura C 3 - Determinação da concentração de CaO



(a)

(a)

Fonte: Registrada pela autora.

As **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, Tabela C 2 e Tabela C 3 apresentam os resultados obtidos para o teste de Fratini em 7 dias, 28 dias e 63 dias, respectivamente.

Tabela C 1- Resultados de Fratini aos 7 dias

Amostras 7 dias	CPV ARI - 7D		CV - 7D		RCV - 7D		MK - 7D		PQ - 7D	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
pH inicial	13,34	13,35	13,28	13,29	13,25	13,28	13,21	13,20	13,20	13,22
Volume de solução HCL (ml)	32,60	31,00	26,20	25,90	25,30	25,40	23,00	22,50	26,20	26,70
[OH] - Concentração de íons hidroxila (mmol/L)	66,97	63,68	53,82	53,20	51,97	52,18	47,25	46,22	53,82	54,85
Média [OH]	65,32		53,51		52,07		46,73		54,33	
Desvio padrão [OH]	2,32		0,44		0,15		0,73		0,73	
pH ajustado	12,84	12,83	12,85	12,89	12,87	12,84	12,84	12,87	12,83	12,82
Volume de solução EDTA (ml)	12,10	10,80	6,10	5,70	11,40	11,10	5,40	5,30	12,70	13,10
[CaO] - Determinação da concentração de óxido de cálcio (mmol/L)	11,04	9,85	5,57	5,20	10,40	10,13	4,93	4,84	11,59	11,95
Média [CaO]	10,45		5,38		10,26		4,88		11,77	
Desvio padrão [CaO]	0,84		0,26		0,19		0,06		0,26	

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela C 2 - Resultados de Fratini aos 28 dias

Amostras 28 dias	CPV ARI - 28D		CV - 28D		RCV - 28D		MK - 28D		PQ - 28D	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
pH inicial	13,31	13,28	13,13	13,16	13,17	12,80	13,12	13,11	11,50	11,00
Volume de solução HCL (ml)	33,40	33,00	24,00	24,90	25,50	25,90	23,00	22,50	26,50	25,20
[OH] - Concentração de íons hidroxila (mmol/L)	68,61	67,79	49,30	51,15	52,38	53,20	47,25	46,22	54,44	51,76
Média [OH]	68,20		50,22		52,79		46,73		53,10	
Desvio padrão [OH]	0,58		1,31		0,58		0,73		1,89	
pH ajustado	12,83	12,85	12,85	12,83	12,81	12,80	12,83	12,83	12,80	12,84
Volume de solução EDTA (ml)	12,30	12,00	3,90	3,50	9,80	10,20	4,40	4,00	11,50	11,00
[CaO] - Determinação da concentração de óxido de cálcio (mmol/L)	11,22	10,95	3,56	3,19	8,94	9,31	4,01	3,65	10,49	10,04
Média [CaO]	11,09		3,38		9,12		3,83		10,26	
Desvio padrão [CaO]	0,19		0,26		0,26		0,26		0,32	

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela C 3 - Resultados de Fratini aos 63 dias

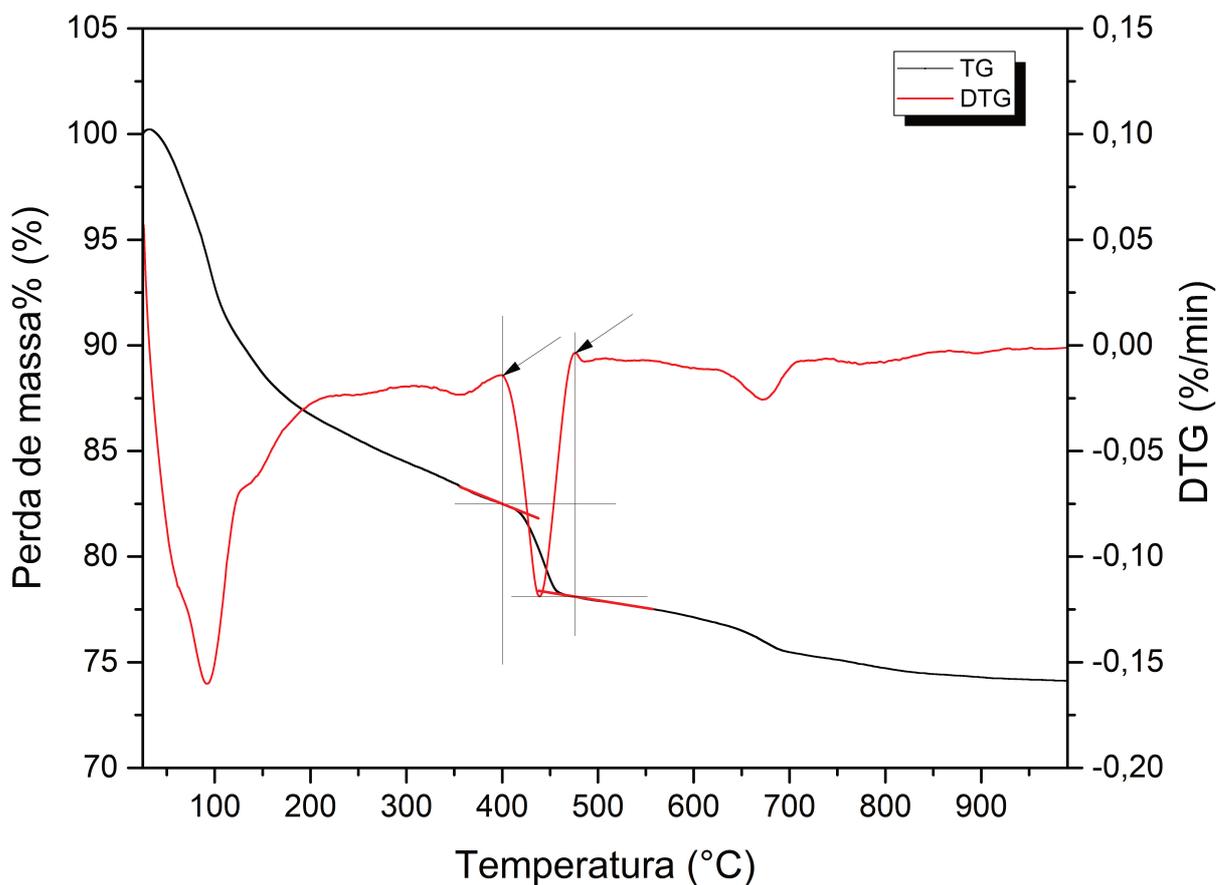
Amostras 63 dias	CPV ARI - 63D		CV - 63D		RCV - 63D		MK - 63D		PQ - 63D	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
pH inicial	13,27	13,27	13,09	13,11	13,18	13,35	13,21	13,13	13,16	13,19
Volume de solução HCL (ml)	32,40	32,40	22,60	24,90	26,10	29,20	22,70	22,70	25,60	24,20
[OH] - Concentração de íons hidroxila (mmol/L)	66,55	66,55	46,42	51,15	53,61	59,98	46,63	46,63	52,59	49,71
Média [OH]	66,55		48,79		56,80		46,63		51,15	
Desvio padrão [OH]	0,00		3,34		4,50		0,00		2,03	
pH ajustado	12,81	12,83	12,83	12,86	12,80	12,82	12,85	12,80	12,83	12,81
Volume de solução EDTA (ml)	11,20	11,30	1,90	2,60	9,40	6,20	3,00	3,30	11,40	11,30
[CaO] - Determinação da concentração de óxido de cálcio (mmol/L)	10,22	10,31	1,73	2,37	8,58	5,66	2,74	3,01	10,40	10,31
Média [CaO]	10,26		2,05		7,12		2,87		10,36	
Desvio padrão [CaO]	0,06		0,45		2,06		0,19		0,06	

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE D - TG/DTG

A Figura D 1 apresenta o método tangencial proposto por Marsh e Day (1987).

Figura D 1 - Método tangencial



Fonte: Elaborada pela autora.

As informações coletadas na Figura D 1 são apresentadas na Tabela D 1, onde a massa inicial foi coletada no início da formação do pico de perda de massa característico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e a massa final coletada no ponto final do pico.

Tabela D 1 - Dados para cálculo do teor de CH

REF	
Massa inicial (%)	78,10
Massa final (%)	82,49
Massa em 600°C (%)	77,13
a/aglo	0,48

Fonte: Elaborada pela autora.

Desta forma, o cálculo do teor de CH presente na amostra é realizado da seguinte maneira:

$$Ca(OH)_{2\text{ mensurado}} = Pm_{Ca(OH)_2} \cdot \frac{74}{18}$$

$$Ca(OH)_{2\text{ mensurado}} = (82,49 - 78,10) \cdot \frac{74}{18}$$

$$Ca(OH)_{2\text{ mensurado}} = 18,081\%$$

$$Ca(OH)_{2\text{ pasta}} = \frac{Ca(OH)_{2\text{ mensurado}}}{P_{600^\circ\text{C}} (1 + a/agl)}$$

$$Ca(OH)_{2\text{ pasta}} = \frac{18,081}{77,13 \cdot (1 + 0,48)}$$

$$Ca(OH)_{2\text{ pasta}} = 34,69\%$$

Todas as amostras foram calculadas conforme o cálculo apresentado para amostra REF. A Tabela D 2 apresenta os dados coletados das curvas TG/DTG para as demais amostras.

Tabela D 2 - Dados para cálculo do teor de CH para CV, RCV e MK

Amostra	Dados	
CV	Massa inicial (%)	78,74
	Massa final (%)	76,29
	Massa em 600°C (%)	75,50
	a/aglo	0,48
RCV	Massa inicial (%)	78,66
	Massa final (%)	76,49
	Massa em 600°C (%)	75,62
	a/aglo	0,48
MK	Massa inicial (%)	79,39
	Massa final (%)	78,02
	Massa em 600°C (%)	76,94
	a/aglo	0,48

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE E - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tabela E 1 - Consumo de materiais para os traços de argamassa estudados

Ensaio	Nomenclatura	Tipo de material	Adição mineral (g)	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	Aditivo (%)	Consistência (mm)
NBR 15894:2010	REF_A	REF	120	480	1440	230,4	-	245
	PQ_A	PQ	120	360	1440	230,4	-	255
	CV_A	CV	120	360	1440	230,4	-	250
	RCV_A	RCV	120	360	1440	230,4	0,246	250
	KM_A	KM	120	360	1440	230,4	0,790	241
NBR 5752:2014	REF_B	-	-	624	1872	300	-	245
	PQ_B	PQ	156	468	1872	300	-	256
	CV_B	CV	156	468	1872	300	-	253
	RCV_B	RCV	156	468	1872	300	0,246	252
	MK_B	MK	156	468	1872	300	0,790	244
NBR 15894:2010	REF	REF	-	624	1872	300	-	245
	MK_15%	MK	93,6	530,4	1872	300	0,417	238

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura E 1 - Espalhamento obtido em mesa de consistência pela argamassas REF



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela E 2 - Resistência à compressão das argamassas ensaiadas aos 7, 28 e 63

Idade (dias)	Argamassa	Fc (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação	Desvio relativo máximo (MPa)
7	REF	41,53				
7	REF	41,15	41,27	0,22	0,005	-0,627
7	REF	41,13				
7	PQ	28,61				
7	PQ	27,80	28,33	0,46	0,016	1,865
7	PQ	28,59				
7	CV	38,73				
7	CV	37,92	38,57	0,58	0,015	1,678
7	CV	39,05				
7	RCV	37,41				
7	RCV	38,70	37,84	0,74	0,020	-2,262
7	RCV	37,42				
7	MK	41,18				
7	MK	43,26	41,33	1,86	0,045	-4,676
7	MK	39,55				
28	REF	47,95				
28	REF	47,03	46,97	1,01	0,022	2,222
28	REF	45,92				
28	PQ	31,44				
28	PQ	30,62	30,63	0,80	0,026	-2,635
28	PQ	29,84				
28	CV	47,04				
28	CV	47,63	46,97	0,69	0,015	1,545
28	CV	46,25				
28	RCV	44,34				
28	RCV	45,21	45,19	0,85	0,019	1,894
28	RCV	46,03				
28	MK	47,98				
28	MK	48,37	48,89	1,26	0,026	-2,938
28	MK	50,33				
63	REF	49,37				
63	REF	52,97	50,44	2,20	0,044	-5,025
63	REF	48,97				
63	PQ	30,23				
63	PQ	33,49	31,76	1,64	0,052	-5,439
63	PQ	31,57				
63	CV	57,48				
63	CV	56,46	56,62	0,80	0,014	-1,531
63	CV	55,91				
63	RCV	51,09				
63	RCV	49,17	49,45	1,51	0,031	-3,309
63	RCV	48,11				
63	MK	49,90				
63	MK	53,03	51,55	1,57	0,030	3,199
63	MK	51,73				

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela E 3 - Resistência à compressão das pastas ensaiadas aos 7, 28 e 63

Idade (dias)	Argamassa	Fc (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação
7	REF	37,32			
7	REF	35,62	36,13	1,03	0,028
7	REF	35,46			
7	PQ	21,61			
7	PQ	21,83	22,00	0,49	0,022
7	PQ	22,54			
7	CV	27,78			

7	CV	27,62	27,55	0,27	0,010
7	CV	27,26			
7	REF	29,59			
7	REF	29,40	29,19	0,54	0,018
7	REF	28,58			
7	MK	39,64			
7	MK	38,68	38,86	0,70	0,018
7	MK	38,28			
28	REF	38,44			
28	REF	44,95	43,16	4,12	0,096
28	REF	46,08			
28	PQ	31,34			
28	PQ	31,90	31,55	0,31	0,010
28	PQ	31,41			
28	CV	43,78			
28	CV	44,68	44,25	0,45	0,010
28	CV	44,28			
28	RCV	48,82			
28	RCV	46,53	49,04	2,62	0,053
28	RCV	51,75			
28	MK	54,87			
28	MK	50,67	53,08	2,17	0,041
28	MK	53,70			
63	REF	41,57			
63	REF	51,26	48,19	5,73	0,119
63	REF	51,73			
63	PQ	32,62			
63	PQ	33,54	32,79	0,68	0,021
63	PQ	32,21			
63	CV	42,63			
63	CV	56,44	48,57	7,10	0,146
63	CV	46,66			
63	RCV	52,41			
63	RCV	51,11	50,46	2,34	0,046
63	RCV	47,87			
63	MK	53,96			
63	MK	59,11	55,95	2,77	0,050
63	MK	54,77			

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela E 4 - Test T(Tukey) para resistência à compressão das argamassas

Idades (dias)	Pasta	Diferença entre médias	Probabilidade de ocorrência	Diferenças significativas*
7 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	-2,70	0,040	1
	Pasta RCV em relação a pasta REF	-3,42	0,010	1
	Pasta RCV em relação a pasta CV	-0,72	0,88	0
	Pasta MK em relação a pasta REF	0,06	1,00	0
	Pasta MK em relação a pasta CV	2,76	0,035	1
	Pasta MK em relação a pasta RCV	3,49	0,0085	1
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-12,93	1,616E-8	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-10,23	1,522E-6	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-9,51	2,046E-6	1
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-13,00	1,105E-8	1
28 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	-2,7002	0,03973	0
	Pasta RCV em relação a pasta REF	-3,42591	0,00964	0
	Pasta RCV em relação a pasta CV	-0,7257	0,88118	1
	Pasta MK em relação a pasta REF	0,06299	0,99999	1
	Pasta MK em relação a pasta CV	2,7632	0,03507	1
	Pasta MK em relação a pasta RCV	3,4889	0,00855	1
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-12,9348	1,61617E-8	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-10,23459	1,5224E-6	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-9,50889	2,04556E-6	0
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-12,99779	1,10525E-8	0
63 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	6,18	0,006	1
	Pasta RCV em relação a pasta REF	-0,98	0,939	0
	Pasta RCV em relação a pasta CV	-7,16	0,002	1
	Pasta MK em relação a pasta REF	1,11	0,909	0
	Pasta MK em relação a pasta CV	-5,06	0,021	1
	Pasta MK em relação a pasta RCV	2,099	0,530	0
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-18,68	4,664E-7	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-24,85	0	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-17,69	7,157E-7	1
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-19,79	2,752E-7	1

*1 - indica que a diferença das médias é significativa para um nível de significância de 5%; 0 - indica que a diferença das médias não é significativa para um nível de significância de 5%.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela E 5 - Test T(Tukey) para resistência à compressão das pastas

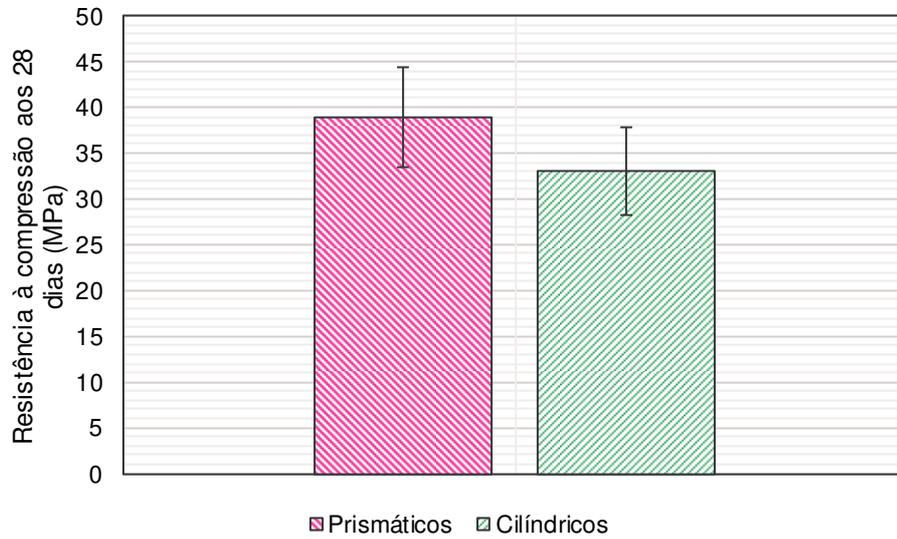
Idades (dias)	Pasta	Diferença entre médias	Probabilidade de ocorrência	Diferenças significativas*
7 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	-8,57742	4,917E-8	1
	Pasta RCV em relação a pasta REF	-6,94169	1,563E-6	1
	Pasta RCV em relação a pasta CV	1,63574	0,0716	0
	Pasta MK em relação a pasta REF	2,73313	0,00324	1
	Pasta MK em relação a pasta CV	11,31056	0	1
	Pasta MK em relação a pasta RCV	9,67482	0	1
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-14,13432	0	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-5,55689	8,618E-6	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-7,19263	7,273E-7	1
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-16,86745	0	1
28 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	1,0905	0,97861	0
	Pasta RCV em relação a pasta REF	5,87856	0,07865	0
	Pasta RCV em relação a pasta CV	4,78806	0,18105	0
	Pasta MK em relação a pasta REF	9,92436	0,00348	1
	Pasta MK em relação a pasta CV	8,83387	0,0078	1
	Pasta MK em relação a pasta RCV	4,04581	0,3055	0
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-11,60315	0,00108	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-12,69365	5,27965E-4	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-17,48171	3,44387E-5	1
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-21,52751	5,17395E-6	1
63 dias	Pasta CV em relação a pasta REF	0,38816	0,99996	0
	Pasta RCV em relação a pasta REF	2,27682	0,96597	0
	Pasta RCV em relação a pasta CV	1,88866	0,98261	0
	Pasta MK em relação a pasta REF	7,76328	0,26876	0
	Pasta MK em relação a pasta CV	7,37512	0,31018	0
	Pasta MK em relação a pasta RCV	5,48646	0,56978	0
	Pasta PQ em relação a pasta REF	-15,39637	0,01087	1
	Pasta PQ em relação a pasta CV	-15,78452	0,00925	1
	Pasta PQ em relação a pasta RCV	-17,67318	0,00428	1
	Pasta PQ em relação a pasta MK	-23,15965	5,48732E-4	1

*1 - indica que a diferença das médias é significativa para um nível de significância de 5%; 0 - indica que a diferença das médias não é significativa para um nível de significância de 5%.

Fonte: Elaborada pela autora.

Quanto a moldagem dos CP's, na Figura E2 pode-se observar que o estudo dos MCS ao longo do tempo foi realizado apenas para a EN196-1:2016, esta decisão foi baseada nos resultados obtidos a partir da realização de estudo comparativo entre CP's prismáticos e cilíndricos a fim de avaliar o desempenho em função da geometria dos corpos de prova. Para tal estudo foi realizada uma moldagem experimental, onde um mesmo traço de argamassa foi moldado em formas cilíndricas (5x10 cm) e prismáticas (4x4x16cm). O resultado é apresentado no gráfico da Figura E 2.

Figura E 2 - Estudo comparativo entre CP's cilíndricos e prismáticos para ensaio de resistência à compressão axial realizado de acordo com a EN196-1:2016 e NBR 7215 (ABNT, 1996)



Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO A

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E MECÂNICAS DOS CIMENTOS EMPREGADOS NA PESQUISA

Tabela AA 1 - Características físicas e mecânicas do CP V-ARI e CP II-F-32

Características físicas e mecânicas			
Características Avaliadas	Resultados		Limites da NBR 5737:1992
	CP V-ARI	CP II-F-32	
Blaine (cm ² /g)	4.720	3.274	≥ 3000
Finura #200 (%)	0,2	3,04	≤ 6,0
Finura #325 (%)	1,4	14,06	Não aplicável
Início de pega (h:min)	4:76	3:38	≥ 60
Fim de pega (h:min)	5:92	4:23	≤ 600
Resistência à compressão (Mpa) 1 dia	20,6	14,7	≥ 11,0
Resistência à compressão (Mpa) 3 dia	37,0	26,4	≥ 24,0
Resistência à compressão (Mpa) 7 dia	41,8	34,3	≥ 34,0
Resistência à compressão (Mpa) 28 dia	47,9	42,1	Não aplicável

Fonte: Fabricante (2017).