

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de
Minas

Tese de Doutorado

“Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de
cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina”

Autora: Marcela Maira Nascimento de Souza Soares
Orientador: Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Cetlin

Setembro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de
Minas

Marcela Maira Nascimento de Souza Soares

“Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de
cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina”

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Ciências dos Materiais
Orientador: Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Cetlin

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2015

S676d	<p>Soares, Marcela Maira Nascimento de Souza. Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina [manuscrito] / Marcela Maira Nascimento de Souza Soares. - 2015. xviii, 98 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Roberto Braga Figueiredo. Coorientador: Paulo Roberto Cetlin.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 90-98.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Bagaço de cana - Teses. 4. Sílica - Teses. I. Figueiredo, Roberto Braga. II. Cetlin, Paulo Roberto, 1946-. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p>CDU: 669(043)</p>
-------	---

Dedico este trabalho
ao meu querido pai, João Lúcio de Souza,
sempre presente na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

Ao Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo pela orientação, dedicação, competência, ensinamentos, paciência, amizade, incentivo e presença constante durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Cetlin e a Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguilhar pela dedicação, competência, e apoio durante a execução do trabalho.

Aos amigos queridos Flávia Spitale, Dayana Garcia, Júnia Stief, Paula Lamezon, Pedro Henrique, Verônica Araújo e Érica Daniela pela ajuda constante.

Aos professores e técnicos da UFMG, pelos ensinamentos e pela realização dos ensaios. Em especial, aos responsáveis pelos laboratórios: de ensaios especiais/DEMC (ensaios de teor fixado de CaO, resistência mecânica e preparação das amostras); de caracterização e análise de materiais e superfícies/LASMAT (ensaios de TGA/DTA e FTIR); de caracterização de sólidos particulados DEMET-UFMG/INCT-ACQUA (ensaios de massa específica, granulometria, superfície específica e DRX).

Aos professores e técnicos do CEFET-MG do campus I – Departamento de Estradas e Transportes (ensaios de resistência mecânica e MEV) e do campus Araxá - Departamento de Engenharia de Minas e Construção (ensaios de variação de condutividade elétrica e preparação das amostras), pelo apoio e auxílio na realização dos ensaios. Em especial, a Delma, Gandra, Genário, Felipe e Fernanda por compreenderem e apoiarem o meu afastamento na reta final do doutorado.

Ao meu querido marido Paulo Henrique pelo carinho e apoio incondicional e ao meu filhote Xodó. A toda minha família, pelo incentivo, em especial, à minha mãe Magali, Gabriela, Álvaro, Rafael, Olga, Edgard e Luana por estarem sempre por perto nos momentos difíceis. À Rena, Kênio, Tio Heuser e Mônica por terem me recebido em BH todo esse tempo.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Hidratação do cimento	4
3.2 Adições minerais.....	8
3.2.1 Quartzo.....	9
3.2.2 Sílica ativa.....	10
3.2.3 Cinza de bagaço de cana-de-açúcar	10
3.3 Adições minerais pozolânicas.....	12
3.3.1 Atividade pozolânica	12
3.3.2 Ensaios de pozolanicidade	13
3.3.3 Influência da temperatura de cura na reação pozolânica	36
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 Materiais	42
4.2 Métodos	42
4.2.1 Preparação de amostras.....	42
4.2.2 Ensaios para avaliação de atividade pozolânica	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Caracterização dos materiais	50
5.1.1 Massa específica	50
5.1.2 Composição química.....	50
5.1.3 Granulometria	51
5.1.4 Superfície específica	52
5.1.5 Estrutura.....	53
5.1.6 Morfologia	54
5.2 Ensaios de variação de condutividade elétrica	56
5.3 Teor fixado de CaO (Método de Chapelle modificado)	64
5.4 Difração de raios X dos resíduos da solução de Ca(OH) ₂	65

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho dos resíduos da solução de Ca(OH)_2	67
5.6 Difrações de raios X em pastas cimentícias.....	69
5.7 Análises térmicas: TGA e DTA em pastas cimentícias	73
5.8 Espectroscopia na região do infravermelho em pastas cimentícias	74
5.9 Microscopia eletrônica de varredura em pastas cimentícias.....	76
5.10 Ensaio de compressão e ensaio de tração na flexão em pastas cimentícias.....	79
5.11 Escala de pozolanicidade	84
5.12 Reatividade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)	85
6 CONCLUSÕES	87
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Difração de raios X do quartzo comercial (CQ) (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008).....	9
Figura 3.2 – Difração de raios X da sílica ativa (adaptado de MOSTAFA <i>et al.</i> , 2001).	10
Figura 3.3 – Condutividade em função do tempo – material (reativo e inerte), massa da amostra 4, 8, 16, 20 e 24 g em 300 mL de solução (LUXÁN <i>et al.</i> , 1989a).....	15
Figura 3.4 – Reatividade pelo método Chappelle (fixação de CaO) em função do tamanho da partícula (Blaine) – Amostras de CBCA moídas em diferentes tempos (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008).....	17
Figura 3.5 – a) Ensaio de Chappelle e b) Ensaio de resistência à compressão (adaptado de PONTES <i>et al.</i> , 2013).....	18
Figura 3.6 – Ensaio de Chappelle e resistência à compressão em resíduos de caulim (RC3) processado em diferentes temperaturas (BARATA <i>et al.</i> , 2011).	20
Figura 3.7 – Consumo de CaO de diversos materiais (cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, cinzas volante, metacaulim e sílica ativa) utilizando ensaio de Chappelle (adaptado de QUARCIONI <i>et al.</i> , 2015).	21
Figura 3.8 – Análises térmicas de pastas com 0, 3, 7, 14 e 28 dias de cura (MOROPOULOU <i>et al.</i> , 2004).....	22
Figura 3.9 – Consumo de Ca(OH) ₂ de diferentes materiais determinados por análises térmicas (ROSZCZYNIANSKI, 2002).	23
Figura 3.10 – Difração de raios X da pasta de cimento (CPI) com a/c = 0,24 nas idades de 3, 7, 28 dias e 1 ano. (1) CH, (2) C ₂ S e (3) C ₃ S (adaptado de SALGUEIRO <i>et al.</i> , 2004).	24
Figura 3.11 – Difrações de raios X de pastas de cimento com substituições de cimento por diferentes teores de CBCA e sílica ativa (adaptado de ANJOS <i>et al.</i> , 2011).....	25
Figura 3.12 –Difração de raios X da amostra de cinza volante com potencial pozolânico; (a) amostra sem solução (pura); (b) amostra na solução aos 7 dias; (c) amostra na solução aos 28 dias (LUXÁN <i>et al.</i> , 1989b).....	26

Figura 3.13 – Difração de raios X da amostra de cinza volante; (a) amostra sem solução (pura); (b) amostra na solução aos 7 dias; (c) amostra na solução aos 28 dias (LUXÁN <i>et al.</i> , 1989b).	27
Figura 3.14 – Difrações de raios X do produto de diversas soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, água e cinza de casca de arroz (CCA) (adaptado de YU <i>et al.</i> , 1999).	28
Figura 3.15 – Difração de raios X da pasta cimentícia com 30% de substituição por CCA, a/c: 0,55 e 91 dias de cura (adaptado de YU <i>et al.</i> , 1999).	28
Figura 3.16 – Espectro de FTIR típico obtido para o cimento CPII-F32 (MANSUR, 2007).	29
Figura 3.17 – Espectro de FTIR de lodo de alumínio calcinado em diversas temperaturas: (a) 600 °C (b) 700 °C (c) 800 °C e (d) 900 °C (TANTAWY, 2015).	30
Figura 3.18 – Histograma em escala de cinza da pasta cimentícia (adaptado de KJELLENSEN <i>et al.</i> , 1991).	31
Figura 3.19 – a) Imagem do MEV de pasta cimentícia e b) segmentação (GARCIA <i>et al.</i> , 2014).	32
Figura 3.20 – Resistência a compressão da argamassa referência e argamassas com substituição de cimento por CBCA (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008).	33
Figura 3.21 – Resistência à compressão de materiais diferentes após 7 e 28 dias. (adaptado de DONATELLO <i>et al.</i> , 2010).	34
Figura 3.22 – Resistência à compressão de argamassas com substituições de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%), nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias (adaptado de APPA RAO, 2003).	35
Figura 3.23 – Resistência à flexão de argamassas com substituições de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%), na idade de 28 dias (adaptado de APPA RAO, 2003).	35
Figura 3.24 – Resistência à compressão de pastas de cimento com substituições de sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20 %), nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 90 dias e fator a/c 0,4 (adaptado de YAJUN e CAHYADI, 2003).	36
Figura 3.25 – Resistência à compressão de concretos com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30%), fator a/c 0,40 e com diferentes processos de cura (TOUTANJI e BAYASI, 1999).	38

Figura 3.26 – Resistência à flexão para concretos com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30%), fator a/c 0,40 e diferentes processos de cura (TOUTANJI e BAYASI, 1999).	39
Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia adotada.	41
Figura 4.2 – Amostra da pasta cimentícia moldada em recipiente de plástico e curada em estufa durante 30 dias a 60 °C.....	44
Figura 5.1 – Curvas granulométricas (massa passante x diâmetro) dos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e CPI-S.....	51
Figura 5.2 – Curvas granulométricas (frequência de distribuição x diâmetro) dos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e CPI-S.	52
Figura 5.3 – Difractogramas de raios X do cimento comum (CPI-S), da sílica ativa, da CBCA e do quartzo (areia).	53
Figura 5.4 – Imagens do MEV da amostra de CBCA com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.....	54
Figura 5.5 – Imagens do MEV da amostra de quartzo com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.....	55
Figura 5.6 – Imagens do MEV da amostra de sílica ativa com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.....	55
Figura 5.7 – Ensaio de variação de condutividade em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 5 g de sílica ativa, com agitação e temperatura de 40 °C.	57
Figura 5.8 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes massas.	58
Figura 5.9 – Ensaio de variação de condutividade com e sem agitação.	59
Figura 5.10 – Ensaio de condutividade com variação de temperatura.	59
Figura 5.11 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes materiais.	60
Figura 5.12 – Correção do ensaio de condutividade elétrica para solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com CBCA.....	61
Figura 5.13 – Ensaio de condutividade elétrica em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com diversos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e misturas de sílica com quartzo.	62
Figura 5.14 – Variação de condutividade observada após 120 segundos de ensaio.....	63
Figura 5.15 – Tempo necessário para atingir uma variação de condutividade de -2 mS/cm.....	64

Figura 5.16 – Ensaio de teor de CaO consumido em meio aquoso com diversos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e misturas de sílica com quartzo.	65
Figura 5.17 – Difrações de raios X do resíduo das soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com diversos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa) e difrações do quartzo e CBCA.	66
Figura 5.18 – Espectros de FTIR por reflectância difusa obtidos dos resíduos filtrados das soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e dos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa).	68
Figura 5.19 – Espectros de FTIR por transmissão direta obtidos dos resíduos filtrados das soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e dos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa).	68
Figura 5.20 – Difrações de raios X das pastas cimentícias com diversos teores de substituições e 30 dias de cura.	69
Figura 5.21 – Difrações de raios X das pastas cimentícias com diversos teores de substituições e 180 dias de cura.	70
Figura 5.22 – Difrações de raios X do intervalo de 28 a 35° das pastas cimentícias com diversos teores de substituições aos 180 dias de cura.	71
Figura 5.23 – Relação do pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com os materiais ensaiados, obtida com análise da DRX de pastas com 180 dias de cura.	72
Figura 5.24 – DTA e TGA de pastas cimentícias com diversos teores de substituições aos 180 dias de cura.	73
Figura 5.25 – Relação da perda de massa por decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%) com os materiais ensaiados, utilizando o ensaio de termogravimetria (TGA).	74
Figura 5.26 – Espectros de FTIR de pastas cimentícias com diversas substituições, utilizando técnica de reflectância difusa.	75
Figura 5.27 – Espectros de FTIR de pastas cimentícias com diversas substituições, utilizando técnica de transmissão direta.	75
Figura 5.28 – Microestrutura das pastas cimentícias: (a) referência, (b) 20% de quartzo, (c) 20% de sílica ativa e (d) 20% de CBCA.	77
Figura 5.29 – Histograma em escala de cinza da amostra (a) referência, (b) 20% de sílica ativa, (c) 20% de quartzo e (d) 20% de CBCA.	78
Figura 5.30 – Imagens segmentadas das amostras (a) referência, (b) 5% de sílica ativa, (c) 10% de sílica ativa, (d) 15% de sílica ativa, (e) 20% de sílica ativa, (f) 20% de quartzo e (g) 20% de CBCA.	79

Figura 5.31 – Ensaio de resistência à compressão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20%) e fator água/aglomerante 0,3.	80
Figura 5.32 – Ensaio de resistência à compressão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de 20% de cimento e fator água/aglomerante 0,3.	81
Figura 5.33 – Ensaio de resistência à flexão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de 0, 5, 10, 15 e 20% de cimento por sílica ativa e fator água/aglomerante 0,3.	82
Figura 5.34 – Ensaio de resistência à flexão aos 90 dias de cura de pasta com 20% de substituição em massa de cimento e fator água/aglomerante 0,3.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais compostos do clínquer (adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	5
Tabela 3.2 – Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil (BATTAGIN, 2011)..	7
Tabela 3.3 – Classificação das adições minerais (cimentante, pozolana e fíler) (adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2008).	8
Tabela 3.4 – Requisitos químicos de acordo com NBR 12653 (adaptado de ABNT, 2014).....	13
Tabela 3.5 – Requisitos físicos de acordo com NBR 12653 (adaptado de ABNT, 2014).	13
Tabela 3.6 – Composição química (%) e Blaine (cm ² /g) de diferentes pozolanas (adaptado de PONTES <i>et al.</i> , 2013).	18
Tabela 3.7 – Ensaio de Chapelle (BARATA <i>et al.</i> , 2011).....	19
Tabela 3.8 – Produtos da reação de Ca(OH) ₂ com água e cinza de casca de arroz (CCA) (adaptado de YU <i>et al.</i> , 1999).....	27
Tabela 3.9 – Número atômico médio e coeficiente de retroespalhamento de alguns compostos presentes nas pastas de cimento (adaptado de ZHAO e DARWIN, 1992). .	32
Tabela 3.10 – Resistência à compressão para concretos com substituições de cimento por sílica, cinzas volantes e escória de alto forno, com 4 tipos de cura diferentes nos dias 1, 3, 7, 28 e 180 (adaptado de RAMEZANIANPOUR <i>et al.</i> , 1995).	37
Tabela 3.11 – Resistência a compressão de concreto (MPa) com substituição de cimento por sílica (10, 15 e 20%), diversos fatores a/c (0,3, 0,4, 0,5 e 0,6), dois processos de cura (65 e 100% de umidade) e 3 quantidades de amostras (350, 400 e 450g) (ATIS <i>et al.</i> , 2005).	40
Tabela 4.1 – Massa (g) de materiais utilizados para confecção das diferentes amostras curadas dentro da estufa.....	44
Tabela 4.2 – Proporção em massa (g) de materiais utilizados para confecção das diferentes amostras prismáticas.	49
Tabela 5.1 – Massa específica da sílica ativa, da CBCA, do quartzo e do cimento.	50
Tabela 5.2 – Composição química do cimento, da sílica ativa, do quartzo e da CBCA.	50
Tabela 5.3 – Superfície específica da sílica ativa, da CBCA, do quartzo e do cimento.	52

Tabela 5.4 – Relação do Ca(OH)_2 (CH) com C-S-H, utilizando difrações de raios X de pastas cimentícias com diversos teores de substituições após 180 dias de cura.	72
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AE – argila expandida
- B.E.T. – superfície específica B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller)
- BSE – backscattered electrons (elétrons retroespalhados)
- Ca(OH)_2 – CH, hidróxido de cálcio
- CaCO_3 – carbonato de cálcio
- CaO – óxido de cálcio
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – gesso
- C_2S – belita, silicato dicálcico
- C_3A – celita, aluminato tricálcico
- C_3S – alita, silicato tricálcico
- C_3AH_6 – aluminato de cálcio
- $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ – sulfoaluminato de cálcio
- C_4AF – ferrita, ferroaluminato tetracálcico
- $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ – etringita
- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ – monosulfato
- CB – cinza de biomassa
- CBCA – cinza de bagaço de cana-de-açúcar
- CCA – cinza de casca de arroz
- CCE – cinza de cavaco de eucalipto
- CCV – cinza de carvão volante
- CP – cimento portland
- C-S-H – silicatos de cálcio hidratados
- CV – cinza volante
- DRIFTS – espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier
- DRX – difração de raios X
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- DTA – análise térmica diferencial
- DTG – termogravimetria derivada
- Fc – é o fator de correção do HCl para concentração de 0,1 M

FTIR – Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

G – pó de vidro

H - hematita

IAP – índice de atividade pozolânica

$I_{Ca(OH)_2}$ – índice de atividade pozolânico Chapelle

IP – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LEQ – lodo de esgoto queimado

LOI – loss on ignition (perda ao fogo)

M – mulita

m_2 – é a massa do material pozolânico utilizado no ensaio teor fixado de CaO

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MK – metacaulim

Q – quartzo

RC – resíduos cauliníticos

SA – sílica ativa

SiO_2 – sílica, quartzo, óxido de silício

TD – transmissão direta

TG – termogravimetria

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

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

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo determinar se é possível estabelecer uma escala de pozolanicidade que correlacione os resultados dos diferentes ensaios diretos e indiretos, utilizando adições muito reativa (sílica ativa) e pouco reativa (quartzo) e determinar em que ponto da escala a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) se encontra. Inicialmente os materiais selecionados foram caracterizados, sendo determinado: a massa específica, a composição química, a granulometria, a superfície específica, a estrutura e a morfologia. Foram utilizados diversos métodos que avaliam a pozolanicidade das amostras puras e de pastas com diversas substituições de cimento por materiais silicosos como: variação de condutividade elétrica, teor fixado de CaO, difração de raios X, infravermelho (FTIR), análises térmicas (TGA e DTA) e resistência à compressão e à tração na flexão. Foi realizada análise da microestrutura das pastas utilizando MEV para complementar os resultados dos métodos de pozolanicidade. Para avaliar a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), foram utilizadas soluções de Ca(OH)_2 , com água e diversas adições (sílica, quartzo e CBCA), e o produto formado foi analisado por técnicas de raios X e FTIR. Os resultados mostraram que a CBCA apresenta atividade pozolânica. Também foi observado que, com exceção dos ensaios de resistência mecânica, todos os métodos apresentaram uma tendência de aumento da reatividade em função do aumento do teor de sílica ativa. Apenas os ensaios de variação de condutividade e de teor fixado de CaO apresentaram tendência linear. As imagens realizadas pelo MEV mostraram que a sílica ativa aglomera, prejudicando a tendência linear esperada nos ensaios, mas não foi possível quantificar as fases das pastas analisando as imagens do MEV. Em uma “escala de pozolanicidade” a CBCA está mais próxima do quartzo na maioria dos métodos, com exceção do ensaio de teor fixado, no qual a CBCA está mais próxima da sílica ativa.

Palavras-chave: adições; pozolanicidade; cinza de bagaço de cana-de-açúcar; ensaios de pozolanicidade.

ABSTRACT

The objective of this study is to determine if it is possible to establish a pozzolanicity scale that correlates the results of different direct and indirect tests using highly reactive additions (silica fume) and less reactive additions (quartz), and to locate the position of sugar cane bagasse ash (SCBA) on the scale. Initially, the materials were selected and characterized, and their density, chemical composition, grain size distribution, specific surface area, structure, and morphology were determined. Multiple testing methods were used to verify pozzolanic activity in pure samples and samples with different levels of substitution of cement by siliceous materials including: difference in electrical conductivity in lime solution, amount of fixed CaO, x ray diffraction, infrared (FTIR), thermal analysis (TGA and DTA) and compressive and flexural strength. Additional analysis were carried out using scanning electron microscopy-SEM in order to complement the pozzolanicity tests. In order to evaluate the development of calcium silicate hydrate (C-S-H), Ca(OH)₂ solution mixed with diverse additions (silica fume, quartz and SCBA) were prepared and the solid products were analysed by x ray and FTIR. The results show that SCBA exhibits pozzolanic activity. It was also observed that the testing methods used display a trend of increasing pozzolanic activity with increasing level of silica fume, except for the mechanical tests. The only tests that result in a linear trend are the electrical conductivity difference and amount of CaO fixed. The SEM images show that the silica fume may agglomerate in cement pastes preventing the expected linear trend of increasing pozzolanic activity with increasing silica fume in some tests. It was found that the SCBA exhibits behavior closer to quartz in a “pozzolanicity grading scale” in the majority of tests, except for the fixed amount of CaO in which it appears to be closer to the silica fume.

Keywords: addition; pozzolanicity; sugar-cane bagasse ash; pozzolanicity tests.

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland comum é um produto composto de clínquer e de sulfato de cálcio. Já o cimento Portland composto é obtido através da adição ou substituição do clínquer por materiais pulverulentos, como fíler calcário, materiais pozolânicos ou materiais cimentantes. Esses materiais, capazes de substituir parcialmente o clínquer, são conhecidos classicamente como adições (COUTINHO e GONÇALVES, 1997; NEVILLE, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2008). As adições são denominadas materiais cimentícios suplementares (SRIVENER e NONAT, 2011; MERAL *et al.*, 2011; LOTHENBACH *et al.*, 2011; THOMAS, 2011) e são constituídas de calcário, de materiais sílico-aluminosos e cálcio.

Os materiais suplementares mais usuais são as escórias de alto forno, as cinzas volantes, o fumo de sílica e as cinzas de casca de arroz (SHANNAG, 2000; TARGAN *et al.*, 2002; POSSAN *et al.*, 2007; MALHOTRA e MEHTA, 1996; FENG *et al.*, 2004; CORDEIRO *et al.*, 2010). Segundo Dal Molin (2011), esses materiais, de acordo com sua ação físico-química, podem ser classificados em três grupos: materiais não reativos (fíler), materiais cimentantes e materiais pozolânicos.

A adição mineral do tipo não reativa é aquela que não possui atividade química, mas que, devido ao seu pequeno diâmetro (menor ou próximo ao do cimento), promove o chamado efeito fíler, efeito físico de empacotamento granulométrico. O material cimentante é aquele que reage com água para formar produtos cimentantes, como o C-S-H (silicato de cálcio hidratado). A adição pozolânica é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, em presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), produto da hidratação do cimento à temperatura ambiente para formar compostos (C-S-H) que possuem propriedades cimentícias. Essa reação é denominada pozolânica (DAL MOLIN, 2011).

Tecnicamente é interessante a incorporação de adições pozolânicas ao material cimentante para melhorar as propriedades do produto final. Essas adições modificam a estrutura interna da pasta de cimento hidratada, promovendo uma redução na

porosidade capilar, além de diminuir o calor de hidratação e, conseqüentemente, as fissuras de origem térmica (DAL MOLIN, 2011).

Há interesse em utilizar resíduos como materiais suplementares, o que proporcionaria uma destinação a eles e diminuiria o impacto causado pela produção do cimento Portland. A fabricação de uma tonelada de cimento resulta em cerca de uma tonelada de CO₂ emitido para atmosfera (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Para atingir esse objetivo, é importante avaliar as características físico-químicas das adições e diferenciá-las entre não reativas, cimentantes ou pozolânicas. Portanto, existe um crescente interesse na avaliação da atividade pozolânica de diversos resíduos industriais. A atividade pozolânica das adições é avaliada por ensaios qualitativos classificados como diretos e indiretos. Os métodos diretos monitoram a presença de Ca(OH)₂ e sua subsequente redução em relação ao tempo (teste Frattini, teste da cal e Chapelle modificado). Nos indiretos mede-se uma propriedade física da amostra que indica a extensão da atividade pozolânica (testes de resistência mecânica, condutividade elétrica, termogravimetria, calor pela condução) (DONATELLO *et al.*, 2010).

Esses métodos não avaliam a ocorrência de reação pozolânica de forma quantitativa em uma escala de pozolanidade. Essa escala seria de grande interesse na avaliação de resíduos como materiais suplementares. Especificamente, essa escala é de importância para a avaliação do uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material suplementar, dado que esse resíduo possui alto teor de sílica; além disso, estudos anteriores sugerem que parte dessa sílica é amorfa e parte cristalina. Dessa forma, este trabalho se propõe a estudar os diversos métodos de ensaios de pozolanidade, utilizando materiais padronizados (quartzo e sílica ativa) em diferentes proporções a fim de criar escalas de resultados em cada um desses ensaios em função da atividade pozolânica do material composto. A sílica ativa (SiO₂ amorfa) é considerada um material pozolânico muito reativo, e a areia (SiO₂ cristalino) é considerada pouco reativo (MEHTA e MONTEIRO, 1998). Portanto, diferentes misturas desses materiais podem ser usadas como escala de pozolanidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem dois objetivos gerais: 1- determinar se é possível estabelecer uma escala de pozolanicidade que correlacione os diferentes ensaios, utilizando materiais padronizados quanto à reatividade em diferentes proporções e 2- determinar se a cinza do bagaço de cana-de-açúcar exibe atividade pozolânica e em que ponto da escala ela se encontra.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos gerais, os seguintes objetivos específicos devem ser atingidos:

- caracterizar os materiais utilizando ensaios químicos e físicos: sílica amorfa, sílica cristalina, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e cimento (CPI-S);
- quantificar a atividade pozolânica, utilizando ensaios com métodos diretos, com diversas proporções de material pouco reativo (sílica cristalina) e muito reativo (sílica amorfa);
- quantificar a atividade pozolânica, utilizando ensaios com métodos indiretos, com diversas proporções de material pouco reativo (sílica cristalina) e muito reativo (sílica amorfa);
- determinar se existe correlação entre os resultados dos ensaios utilizados para avaliar a atividade pozolânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O material de construção mais utilizado é o concreto, devido a diversos fatores, entre eles: excelente resistência do concreto à água, facilidade com que os elementos estruturais do concreto são obtidos e custo baixo. Comparado com o aço, o concreto tem resistência ao fogo, resistência a carregamento cíclico e manutenção mais fácil (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O concreto é um material compósito que consiste, essencialmente, de um meio aglomerante no qual estão aglutinados partículas ou fragmentos de agregados. A mistura do cimento com água forma a pasta de cimento. Adicionando o agregado miúdo, como a areia, obtém-se a argamassa de cimento. Juntando o agregado graúdo, como a pedra britada ou seixos rolados, tem-se o concreto (FUSCO, 2008).

O aglomerante mais utilizado na construção civil é o cimento, conhecido mundialmente como cimento Portland, que é um pó fino acinzentado, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, com inúmeras características, dentre as quais, ser moldável quando misturado com água e ser capaz de desenvolver elevada resistência mecânica ao longo do tempo (RIBEIRO *et al.*, 2011).

3.1 Hidratação do cimento

A matéria prima para fabricação do cimento é constituída de calcário, alumina, sílica e óxido de ferro. A fabricação consiste em moer a matéria prima, misturá-la nas proporções adequadas e queimar a temperatura de ~ 1450 °C. O material sofre fusão formando pelotas, o clínquer. O clínquer é resfriado e moído, adiciona-se gesso à mistura, resultando o cimento Portland comum (ALVES, 1978).

O clínquer é formado por diversos compostos; os principais estão relacionados na Tabela 3.1, juntamente com sua abreviação e composição. A composição do cimento é normalmente designada através de abreviaturas dos óxidos: C (CaO); S (SiO₂); A (Al₂O₃); F (Fe₂O₃); H (H₂O).

Tabela 3.1 – Principais compostos do clínquer (adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2008).

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

Para se tornar um agente ligante ocorrem reações químicas na pasta de cimento e água; chamada de hidratação do cimento, resultando em produtos que possuem características de pega e endurecimento.

A relação entre a massa da água e a massa do cimento é chamada fator água/cimento (a/c). Considerando-se apenas a água quimicamente necessária à hidratação do cimento, seria suficiente um fator a/c ~ 0,25, porém a trabalhabilidade do concreto exige fator a/c maiores que ~ 0,4, valores estes que dependem do tipo de cimento empregado (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Segundo Neville e Brooks (2013) os principais produtos da hidratação do cimento portland são o silicato de cálcio hidratado (C-S-Hgel) e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os silicatos de cálcio hidratados são representados como C-S-H. Como os produtos formados na hidratação são imperfeitos e muito pequenos, a relação molar entre a água e a sílica não é necessariamente um número inteiro. Geralmente, o C-S-H contém pequenas quantidades de Al, Fe, Mg e outros íons (NEVILLE, 1997). Já o hidróxido de cálcio também chamado de portlandita é um composto com estequiometria definida. A hidratação do cimento nos estágios iniciais favorece a formação do trissulfato hidratado, conhecido como etringita, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, esses compostos eventualmente transformam-se em monossulfato hidratado, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

De acordo com Neville (2013) o C-S-H é produzido com a hidratação do C_3S e do C_2S , mas com variações quanto à relação cálcio e sílica e a quantidade de água. Na suposição

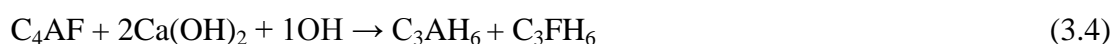
aproximada de que o $C_3S_2H_3$ seja o produto final da hidratação do C_3S e do C_2S , as reações de hidratação podem ser escritas como orientação e não como equações estequiométricas exatas, como segue:



Os dois silicatos necessitam de quantidades de água aproximadas para hidratação, mas o C_3S produz mais que o dobro da quantidade de hidróxido de cálcio, quando comparado com o C_2S .

A quantidade de C_3A presente na maioria dos cimentos é relativamente pequena, formando um material intersticial, com outras substâncias em solução sólida e, muitas vezes, na forma de placas achatadas rodeadas pelos silicatos de cálcio hidratados. A reação do C_3A com água é muito violenta e resulta no enrijecimento imediato da pasta. Para evitar que isso aconteça, adiciona-se gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ao clínquer (NEVILLE, 2013).

A forma estável final do aluminato de cálcio presente na pasta de cimento hidratada é, provavelmente, o cristal cúbico C_3AH_6 . A reação de hidratação do ferroaluminato de cálcio também é apresentada a seguir.



Segundo Neville (2013), a evolução da hidratação pode ser determinada por vários métodos: quantidade de $Ca(OH)_2$ na pasta, calor desenvolvido na hidratação, massa específica da pasta, quantidade de água quimicamente desenvolvida na pasta, quantidade de cimento não hidratado presente (análise quantitativa de raios X), indiretamente pela resistência da pasta hidratada. Para estudar as primeiras reações

podem ser usadas técnicas termogravimétricas e difração por varredura contínua com raios X de pastas frescas em processo de hidratação. A microestrutura da pasta hidratada de cimento também pode ser estudada por imagem de elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Segundo Battagin (2011), os tipos de cimento: cimento Portland tipo I (CPI), cimento Portland tipo II (CPII), Cimento Portland tipo III (CPIII), cimento Portland tipo IV (CPIV) e cimento Portland tipo V (CPV) se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer/gesso e de adições (escória, pozolana e fíler calcário) acrescentadas no processo de moagem. A classe dos cimentos (25, 32 e 40) representa a resistência em MPa que o cimento deve apresentar nos ensaios de resistência à compressão aos 28 dias, de acordo com normas brasileiras específicas para cada tipo de cimento. A Tabela 3.2 mostra os tipos de cimento com suas nomenclaturas e conteúdos de constituintes especificados em norma.

Tabela 3.2 – Tipos de cimento Portland normatizados no Brasil (BATTAGIN, 2011).

Nome Técnico do Cimento Portland	Sigla	Classes	Conteúdo dos componentes (%)			
			Clínquer + gesso	Escória	Pozolana	Fíler calcário
Comum	CPI	25, 32, 40	100		0	
Comum com Adição	CPI-S	25, 32, 40	99-95		1-5	
Composto com Escória	CPII-E	25, 32, 40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com Pozolana	CPII-Z	25, 32, 40	94-76	0	6-14	0-10
Composto com Fíler	CPII-F	25, 32, 40	94-90	0	0	6-10
Alto-Forno	CPIII	25, 32, 40	62-25	35-70	0	0-5
Pozolânico	CPIV	25, 32, 40	85-45	0	15-50	0-5
Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	-	100-95	0	0	0-5
Resistente a Sulfatos	RS	25, 32, 40				
Baixo Calor de Hidratação	BC	25, 32, 40			(*)	
Branco Estrutural	CPB	25, 32, 40	-	-	-	-

(*) A composição depende do tipo original do qual é derivado.

3.2 Adições minerais

Segundo Isaia *et al.* (2007), as adições minerais são materiais silicosos finamente divididos, normalmente adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, que variam de 20 a 70% por massa do material cimentício total. As adições podem ser somadas ao concreto ou substituir parcialmente o cimento.

Entre os objetivos da utilização de adições em concretos estão a melhoria da trabalhabilidade, a modificação do tempo de pega, a redução da exsudação, o aumento da resistência final e da impermeabilidade devido ao refinamento dos poros, a melhora da resistência à fissuração térmica devido ao baixo calor de hidratação, e a resistência ao ataque por sulfato e da corrosão das armaduras. A melhoria destas propriedades aumenta a durabilidade do material (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A Tabela 3.3 mostra a classificação das adições minerais mais utilizadas para fins estruturais.

Tabela 3.3 – Classificação das adições minerais (cimentante, pozolana e fíler) (adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Cimentantes	Escória granulada de alto-forno;
Cimentantes e pozolânicas	Cinza volante com alto teor de cálcio (CaO > 10%);
Super-pozolanas	Sílica ativa, metacaulim, cinza de casca de arroz produzida por combustão controlada (predominantemente amorfa);
Pozolanas comuns	Cinza volante com baixo teor de cálcio (CaO < 10%), argilas calcinadas, cinzas vulcânicas;
Pozolanas pouco reativas	Escórias de alto-forno resfriada lentamente, cinza de casca de arroz predominantemente cristalina;
Fíler	Calcáreo, pó de quartzo, pó de pedra.

Os materiais silicosos mais comuns são chamados de sílica (SiO₂), que pode ocorrer tanto na forma cristalina como amorfa. A sílica cristalina apresenta-se em diversas formas com estruturas cristalinas muito diferentes como: quartzo, cristobalita e tridimita, que são estáveis em diferentes temperaturas. A sílica amorfa é metaestável, ou seja, apresenta tendência de voltar a seu estado cristalino, de menor energia (DEER *et al.*, 1992).

3.2.1 Quartzo

O quartzo existe em grande quantidade na natureza, sendo a forma mais estável da sílica abaixo de 870 °C, e predomina em formações como cascalhos, arenitos e areias, que possuem estrutura cristalina. A Figura 3.1 mostra um difratograma do quartzo.

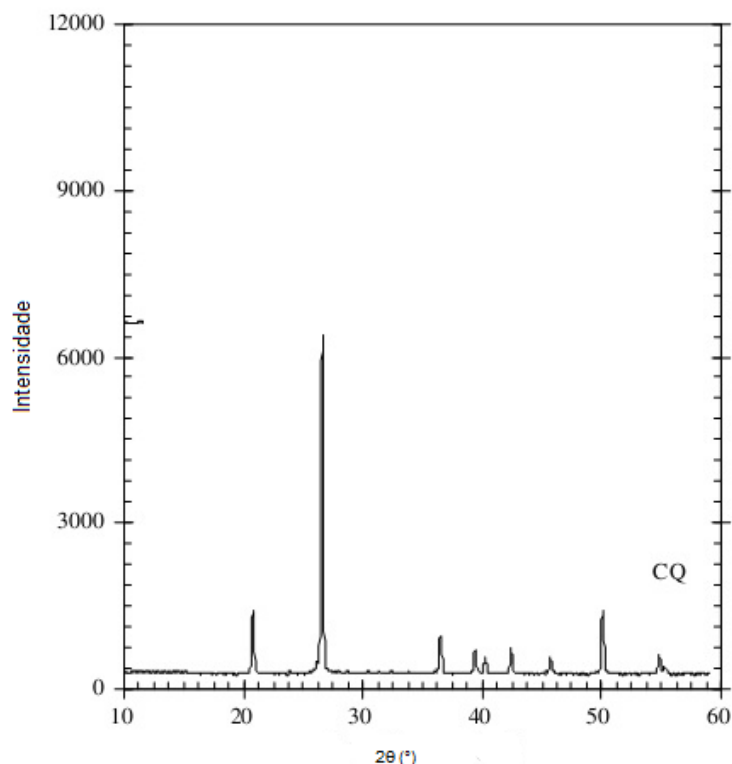


Figura 3.1 – Difração de raios X do quartzo comercial (CQ) (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2008).

A atividade pozolânica está associada com as fases vítreas (amorfais), que podem ser ocasionadas durante o processo de moagem. A falta de reatividade química de materiais cristalinos é atribuída à sua estrutura. Porém, Benezet e Benhassaine (1999a) e Benezet e Benhassaine (1999b) apresentam resultados de reatividade pozolânica (Ensaio de Chappelle) de materiais cristalinos (quartzo), com tamanhos de partículas entre 1 e 20 μm . Os autores afirmam que a finura das partículas é suficiente para explicar a reatividade, e definem um diâmetro crítico de $\sim 5 \mu\text{m}$ associado com a superfície específica de $\sim 10000 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.2 Sílica ativa

A sílica ativa é um subproduto da fabricação de silício a partir de quartzo de elevada pureza. O SiO que se desprende na forma de gás, se oxida e se condensa na forma de partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa (SiO₂). A sílica, na forma de material vítreo (amorfa), é reativa, e o pequeno tamanho das partículas acelera as reações com o Ca(OH)₂ produzido na hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A sílica ativa possui estrutura amorfa e o difratograma da Figura 3.2 demonstra a amorficidade deste material.

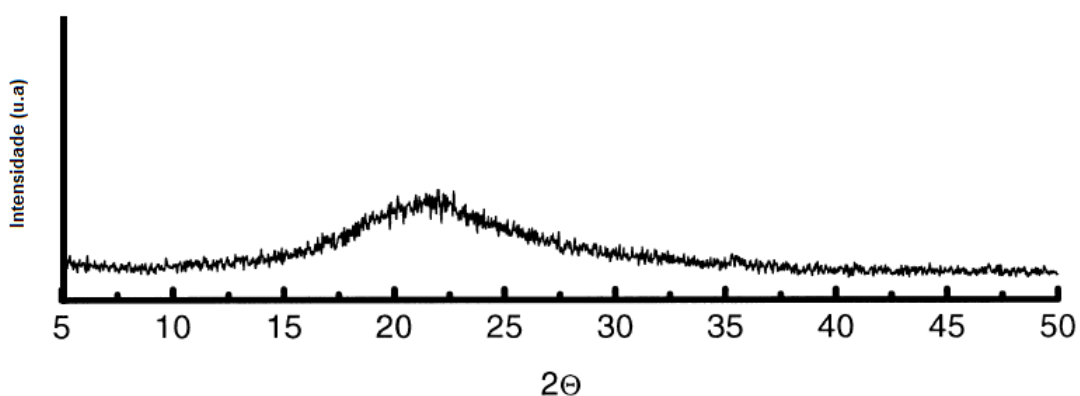


Figura 3.2 – Difração de raios X da sílica ativa (adaptado de MOSTAFA *et al.*, 2001).

3.2.3 Cinza de bagaço de cana-de-açúcar

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) são resíduos do processo de obtenção do açúcar e do álcool. Diversos artigos demonstraram que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta alto teor (> 60%) de SiO₂ (BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CHUSILP *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2009a). A difração de raios X mostra que a CBCA possui quartzo como um dos seus constituintes (BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2009a; RIBEIRO e MORELLI 2014; CORDEIRO *et al.*, 2009b; ANJOS *et al.*, 2011). A presença de quartzo na composição da CBCA foi atribuída à presença de areia proveniente da lavoura (FRÍAS *et al.*, 2011). Esta possibilidade foi avaliada em estudo recente (SOARES *et al.*, 2012), onde amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram queimadas em laboratório, como recebidas, e algumas amostras foram

lavadas e posteriormente queimadas. A difração de raios X apresentou picos de quartzo na amostra não lavada e padrão de difração amorfo para a amostra lavada e queimada em laboratório.

Além disso, a temperatura e o tempo de combustão do bagaço de cana-de-açúcar também determinam o surgimento de fases amorfas e ou cristalinas da sílica presente nas cinzas (RIBEIRO e MORELLI, 2014; CORDEIRO *et al.*, 2009b). Na difração de raios X da CBCA queimada em laboratório até 600 °C observou-se a presença de picos característicos de quartzo, enquanto que as amostras queimadas a 800 °C também apresentaram picos de cristobalita (SOARES *et al.*, 2014). A formação de cristobalita neste caso é atribuída à transformação de SiO₂ amorfo em cristalino, já que o quartzo não transforma em cristobalita nestas condições. Portanto, estes ensaios comprovam a presença de SiO₂ amorfo na CBCA queimada em baixas temperaturas (SOARES *et al.*, 2014).

Apesar da presença de SiO₂ cristalino, na forma de quartzo, na CBCA, diversos autores reportam atividade pozolânica desse material. Por exemplo, Villar-Cociña *et al.* (2003) observaram elevada variação de condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio com a adição de CBCA. Em outros estudos (RIBEIRO e MORELLI, 2014; CORDEIRO *et al.* 2008; GANESAN *et al.*, 2007), observou-se elevada resistência mecânica em ensaio de índice de atividade pozolânica. Foi observado também elevado teor de fixação de CaO em solução aquosa com adição de CBCA (QUARCIONI *et al.*, 2015). Estes resultados sugerem a presença de constituintes com atividade pozolânica na CBCA.

Sabe-se que a CBCA apresenta elevado teor de SiO₂, sendo que parte deste material apresenta-se como cristalino e parte apresenta-se como amorfo. Entretanto, não se sabe se esta mistura de fase cristalina e amorfa da CBCA apresenta caráter mais reativo (pozolânico) ou mais inerte. Além disso, acredita-se que a fração de cada constituinte deve variar de acordo com a origem do bagaço, condições de queima e época do ano (CORDEIRO, 2006). Portanto, é necessário estabelecer um método de avaliação das propriedades da CBCA que quantifique a sua reatividade.

3.3 Adições minerais pozolânicas

Originalmente o termo pozolana foi atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica, com propriedades similares aos da cidade italiana Pozzuoli, que reagem com cal em presença de água, em temperatura ambiente. Com o decorrer do tempo, a definição foi estendida a outros materiais que, embora de origens diversas, exibem comportamento semelhante (MASSAZZA, 1998).

3.3.1 Atividade pozolânica

Segundo Neville (2013), a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio (liberado pela hidratação do cimento) na presença de água formando silicatos estáveis com propriedades cimentícias (C-S-H) é chamada reação pozolânica. Essa reação tem início entre 7 e 15 dias após a mistura, quando a hidratação do cimento já está em estado avançado e é lenta. Portanto, as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência também são lentas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

É importante ressaltar que a pozolana apresenta eficácia até determinados percentuais de substituição, pois o seu efeito químico depende da disponibilidade de hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento. A atividade pozolânica de uma amostra de pozolana depende do tipo, da quantidade de fases amorfas e do tamanho da partícula (NEVILLE, 1997).

Em função da origem, a NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica as pozolanas da seguinte forma: pozolanas naturais (N), pozolanas artificiais (C), cinzas volantes e quaisquer pozolanas que obedecem aos requisitos desta norma (E). A NBR 12653 (ABNT, 2014), define os requisitos físicos e químicos que devem estar em conformidade, os requisitos químicos estabelecidos pela norma são apresentados na Tabela 3.4 e os físicos na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Requisitos químicos de acordo com NBR 12653 (adaptado de ABNT, 2014).

Propriedades	Classe de material pozolânico (%)		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$

Tabela 3.5 – Requisitos físicos de acordo com NBR 12653 (adaptado de ABNT, 2014).

Propriedade	Classe de material pozolânico (%)		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 μm	< 20	< 20	< 20
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90	≥ 90	≥ 90
Atividade pozolânica com a cal aos 7 dias	$\geq 6 \text{ MPa}$	$\geq 6 \text{ MPa}$	$\geq 6 \text{ MPa}$

3.3.2 Ensaios de pozolanicidade

De acordo com Coutinho e Gonçalves (1997), não há um método geral que permita prever o comportamento (cimentante, pozolânico ou efeito fíler) de uma dada adição no concreto de cimento Portland, pois os ensaios são qualitativos, não existe correlação perfeita entre os ensaios e a eficiência da pozolana num dado concreto. No entanto, alguns métodos para a determinação da atividade pozolânica estão descritos em normas e na literatura.

Os ensaios de variação de condutividade, de teor fixado de CaO (Chapelle), as análises térmicas (TGA/DTA), a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), a análise da microestrutura, a difração de raios X (DRX) e ensaios de resistência a compressão e tração na flexão serão analisados a seguir.

Ensaio de variação de condutividade

Uma das formas de avaliar a atividade pozolânica é através do monitoramento da condutividade elétrica em soluções aquosas de hidróxido de cálcio e do material a ser avaliado. Esses ensaios partem do princípio de que a reação pozolânica entre o material e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH) promove um decréscimo da condutividade, pois a quantidade de íons Ca^+ e $(\text{OH})^-$ na solução diminui. Quando a reação pozolânica ocorre, a adição consome os íons Ca^+ e $(\text{OH})^-$ da solução e formam C-S-H.

Um método de avaliação rápida da pozolanicidade de materiais através da variação da condutividade elétrica em soluções de hidróxido de cálcio foi proposto por Luxán *et al.* (1989a). Os autores propuseram adicionar 5 g de amostra do material o qual se desejava avaliar a pozolanicidade em 200 mL de uma solução aquosa de hidróxido de cálcio e medir a variação da condutividade elétrica em 2 minutos de agitação a 40 °C. A variação da condutividade permite classificar o material em: não pozolânico, com pozolanicidade variável e com boa pozolanicidade.

A Figura 3.3 obtida por Luxán *et al.* (1989a), mostra os resultados do ensaio realizado com 300 mL de solução de hidróxido de cálcio com material inerte (areia) e reativo (material pozolânico); a quantidade de material no ensaio foi variada (4, 8, 16, 20 e 24 g). As curvas mostram uma diminuição significativa da condutividade nos 20 minutos para as amostras de materiais reativos (rochas opalinas e pozolanas naturais). Já os materiais inertes não apresentam queda significativa da condutividade. Nos materiais inertes a condutividade diminui de ~ 7 mS/cm para ~ 6,5 mS/cm, quando o ensaio foi realizado com 24 g de material mostrando uma variação baixa de condutividade. Isso classificaria o material como sem atividade pozolânica. Já os materiais reativos apresentam uma variação maior na condutividade de ~ 7 mS/cm para ~ 2 mS/cm, quando 24 g foram ensaiadas. Quando a quantidade de material na solução é aumentada, a variação da condutividade na curva também aumenta, tanto para materiais inertes como para os reativos.

Outros autores utilizaram o princípio de variação da condutividade elétrica em solução aquosa para avaliar a atividade pozolânica de materiais. Entretanto, diversas modificações experimentais foram apresentadas. Payá *et al.* (2001), propuseram uma solução composta de 80 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 100 mL de água a 40 °C e 2000 mg de amostra, e monitorada durante 10.000 segundos. Devido à alta salinidade das cinzas estudadas os autores propuseram também um método de correção, onde o ensaio de condutividade é realizado em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e em água, depois a curva da solução é subtraída da curva com água e o resultado é a curva de condutividade da cinza corrigida. Sinthaworn *et al.* (2011) utilizaram diferentes quantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução e também usaram uma solução aquosa de cimento, afim de avaliar a atividade pozolânica das amostras. Além disso, diferentes temperaturas foram utilizadas para avaliar a cinética da reação.

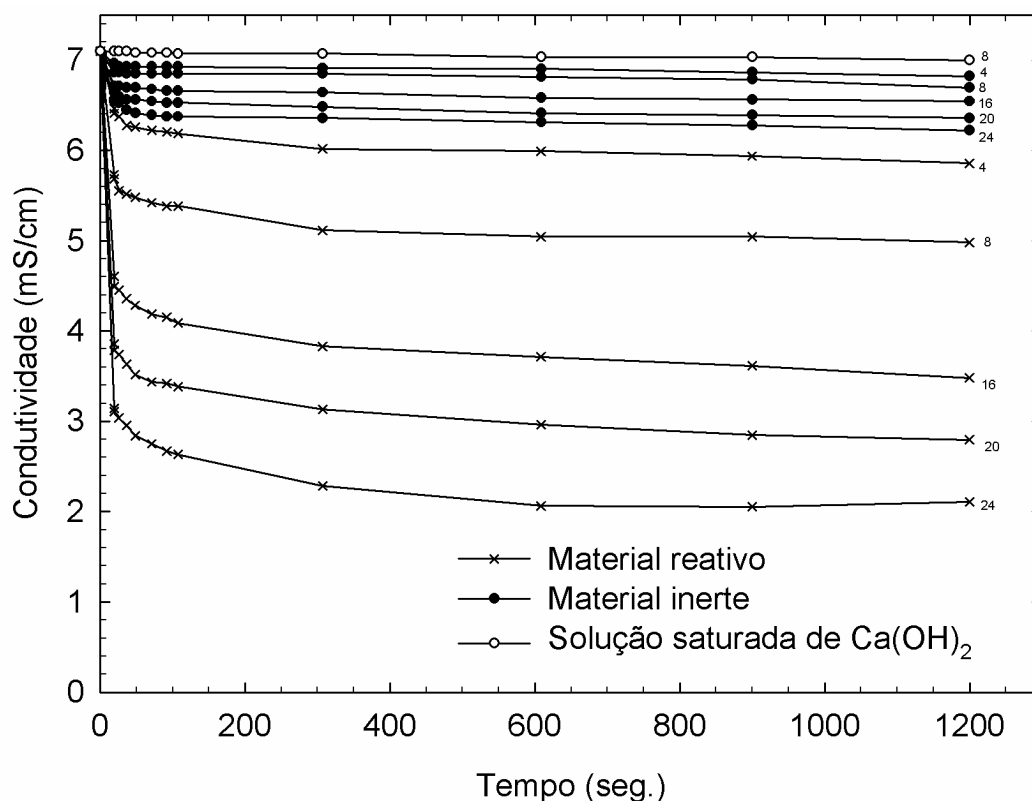


Figura 3.3 – Condutividade em função do tempo – material (reativo e inerte), massa da amostra 4, 8, 16, 20 e 24 g em 300 mL de solução (LUXÁN *et al.*, 1989a).

Villar-Cociña *et al.* (2003), elaboraram um modelo matemático que descreve e quantifica a cinética da reação pozolânica de uma mistura (cal e cinza de bagaço de

cana-de-açúcar), onde a condutividade está relacionada com a concentração de Ca(OH)_2 . Este modelo foi utilizado por Frías *et al.* (2011), para quantificar a atividade pozolânica de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Apesar de ser um método rápido, eficiente e barato de avaliação da atividade pozolânica de materiais, a variação da condutividade elétrica em solução aquosa apresenta dois problemas para generalizar seu uso. Primeiro este método quantifica a redução da concentração de íons, mas não avalia se a redução de íons leva à formação de C-S-H. Com o intuito de complementar o ensaio, Luxán *et al.* (1989b) utilizaram a difração de raios X para avaliar o produto da reação da amostra com a solução aquosa e identificar a formação de material cimentante. O outro problema é a falta de conhecimento claro sobre a influência dos parâmetros experimentais (variação de temperatura, quantidade de massa da amostra, agitação da solução e tempo de ensaio) no resultado do ensaio.

Ensaio de teor fixado de CaO (Método de Chapelle modificado)

É o método utilizado para determinar o índice de atividade pozolânica de materiais por meio da determinação do teor de óxido de cálcio fixado, em miligramas (mg) de CaO por grama (g) de amostra, onde quanto maior o teor de óxido de cálcio fixado, maior será a reatividade do produto avaliado. De acordo com Raverdy *et al.* (1980), o consumo de CaO mínimo necessário para o material apresentar atividade pozolânica é de 330 mg/g.

O quartzo não pode ser considerado inerte quando tiver diâmetro crítico de $\sim 5 \mu\text{m}$ associado com uma superfície específica crítica de $\sim 10000 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. A reatividade pozolânica foi obtida com o ensaio Chapelle, utilizando materiais cristalinos (quartzo), com tamanhos de partículas entre 1 e $35,5 \mu\text{m}$ e concluíram que quanto maior a superfície específica, maior a reatividade pozolânica. (BENEZET E BENHASSAINE, 1999a; BENEZET E BENHASSAINE, 1999b).

Cordeiro *et al.* (2008) utilizaram o ensaio de Chapelle para avaliar atividade pozolânica de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. A Figura 3.4 mostra os resultados do ensaio de

Chapelle (CaO fixado) em função da superfície específica das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar moídas em diferentes tempos. A nomenclatura utilizada por Cordeiro *et al.* (2008) foi CBCA para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar sem nenhum beneficiamento (moagem) e CBCA seguido de uma numeração, onde o número refere-se ao tempo em minutos da moagem das cinzas. Os resultados sugerem que a atividade pozolânica é influenciada pela superfície específica, sendo que quanto maior a superfície maior é a reatividade pozolânica.

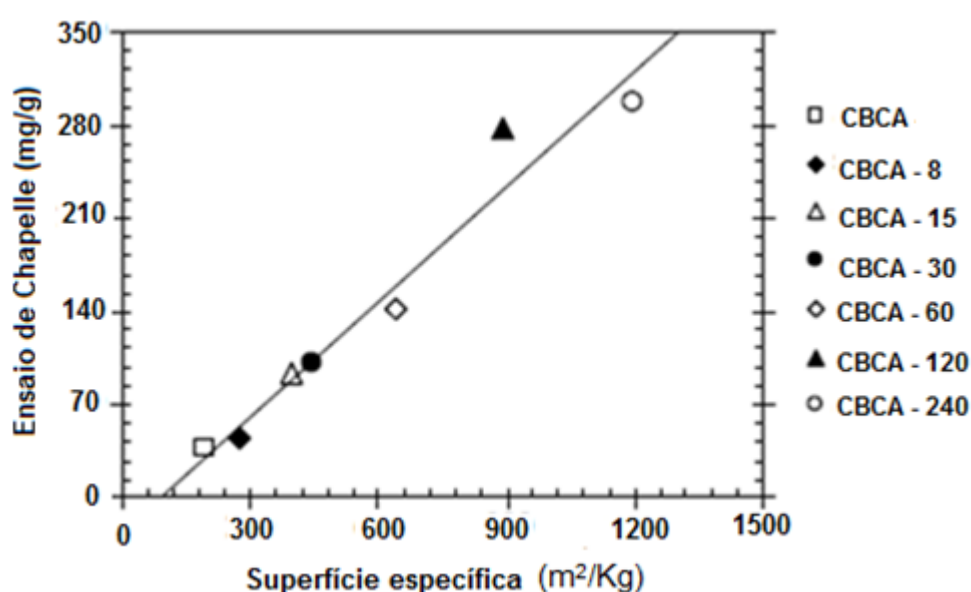


Figura 3.4 – Reatividade pelo método Chapelle (fixação de CaO) em função do tamanho da partícula (Blaine) – Amostras de CBCA moídas em diferentes tempos (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Pontes *et al.* (2013) estudaram a atividade pozolânica de 8 materiais diferentes: três tipos de metacaulim (MK1, MK2 e MK3), argila expandida (AE), cinza de casca de arroz (CCA), cinzas de biomassa (CB), cinzas de cavaco de eucalipto (CCE), cinzas de carvões volantes (CCV) e resíduos de pó de vidro (G); Utilizando ensaios de resistência à compressão e Chapelle. A Tabela 3.6 mostra a composição química, o ensaio de perda ao fogo (LOI) e o tamanho das partículas (Blaine) das pozolanas estudadas.

Tabela 3.6 – Composição química (%) e Blaine (cm^2/g) de diferentes pozolanas (adaptado de PONTES *et al.*, 2013).

Materiais	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO	LOI	Blaine
MK1	55	39	1,8	0,6	0,6	1	1	1,5	1	33760
MK2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6130
MK3	52,17	44,5	0,45	0,01	-	-	0,15	1,42	1,42	-
AE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6010
CCV	53,22	23,2	5,85	5,36	1,63	0,44	1,42	-	5,16	4090
CCA	68,08	1,8	0,11	0,42	10,21	10,21	1,36	-	17,98	-
CB	25,1	0,07	5,18	40,1	6,63	3,61	2,07	2,64	10,35	4820
CCE	17,35	4,53	1,76	26,03	24,14	24,14	1,06	0,25	24,57	12550
G	80	2,01	0,11	9,6	8	8	0,39	-	-	1560

Para realizar os ensaios de compressão foram feitos corpos de prova prismáticos (40x40x160 mm) de argamassas com 25% de substituição de cimento por material pozolânico. Depois de desmoldados foram mantidos em banho-maria de 20 a 28 °C, durante 28 dias. A Figura 3.5 mostra a correlação dos resultados dos ensaios de resistência à compressão e Chapelle das amostras. Os resultados de compressão foram obtidos de acordo com a fórmula: $(A/B) \times 100$, onde: “A” é a resistência da argamassa com 25% de substituição de pozolana e “B” é a argamassa controle. O teste de Chapelle avalia o consumo de CaO, enquanto o ensaio de compressão avalia o ganho de resistência. Fazendo uma correlação entre os resultados dos ensaios de compressão e Chapelle, os dois apresentam resultados aproximados. A ordem decrescente de pozolanicidade do ensaio de compressão foi: MK1 > CCV > MK2 > AE > MK3 > CB > G > CCE.

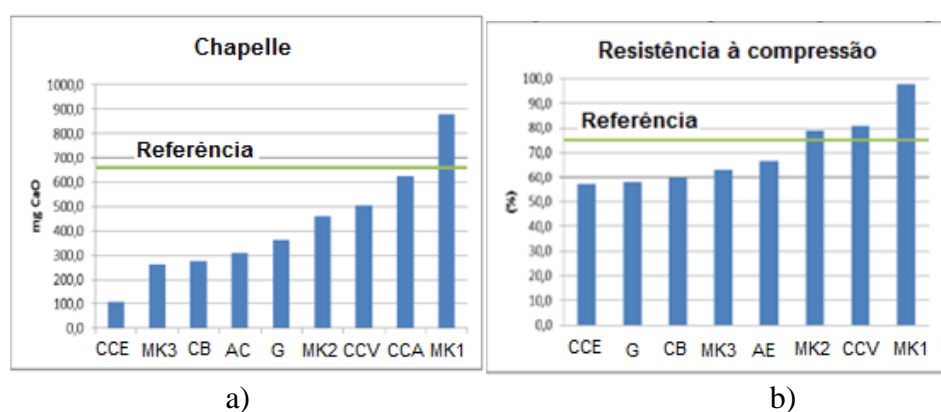


Figura 3.5 – a) Ensaio de Chapelle e b) Ensaio de resistência à compressão (adaptado de PONTES *et al.*, 2013).

Barata *et al.* (2011) estudaram a atividade pozolânica de três tipos de resíduos caulínicos (RC), que foram obtidos em processos de queima nas temperaturas de 750, 850 e 900 °C. O primeiro caulim é procedente do Rio Jari (RC1), o segundo é do Rio Capim (RC2) e o terceiro foi denominado caulim “flint” (RC3). Os números após as siglas representa a temperatura na qual a amostra foi calcinada. A Tabela 3.7 mostra os resultados obtidos no ensaio de Chapelle dos resíduos caulínicos, do metacaulim (MK) e da sílica ativa (SA). Os resultados obtidos com os resíduos caulínicos foram superiores aos obtidos pela sílica ativa e pelo metacaulim.

Tabela 3.7 – Ensaio de Chapelle (BARATA *et al.*, 2011).

Pozolanas	Reatividade "Chapelle" média (mg CaO / g pozolana)	Desvio Padrão (mg CaO / g pozolana)
RC3 - 750	791	
RC3 - 850	804	
RC3 - 900	806	
RC2 - 750	738	
RC2 - 850	827	
RC2 - 900	847	24,80
RC1 - 750	765	
RC1 - 850	845	
RC1 - 900	852	
SA	773	
MK	764	

Barata *et al.* (2011) também realizaram ensaios de resistência a compressão, utilizando o método do índice de atividade pozolânica (I.A.P) com cimento, e ensaios de Chapelle, no resíduo caulim "flint" (RC3), processados em diferentes temperaturas (750, 850 e 900 °C). As curvas do gráfico da Figura 3.6 mostra que os materiais apresentam alta reatividade pozolânica nos dois ensaios, entretanto não existe uma correlação de resultados nos ensaios de compressão e Chapelle.

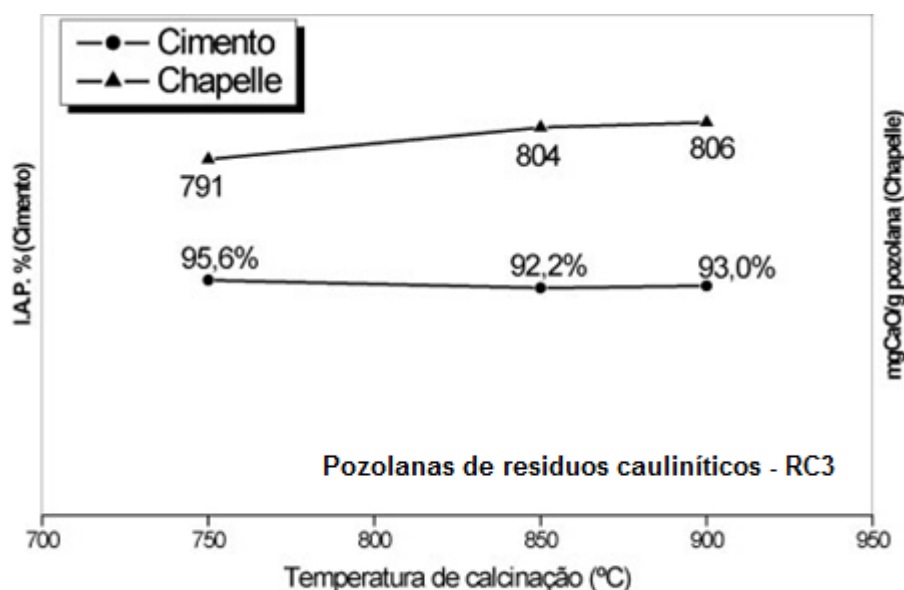


Figura 3.6 – Ensaio de Chapelle e resistência à compressão em resíduos de caulim (RC3) processado em diferentes temperaturas (BARATA *et al.*, 2011).

Quarcioni *et al.* (2015) utilizaram o método de Chapelle para determinar o consumo de CaO de diversos materiais pozolânicos como: cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), cinza da casca de arroz (CCA), sílica ativa (SA), cinzas volantes (CV) e metacaulim (MK). O ensaio apresentou resultados reprodutíveis, pois quantifica o hidróxido de cálcio dos materiais pozolânicos. A Figura 3.7 mostra o consumo de CaO dos materiais utilizados, onde as linhas verticais mostram a dispersão dos resultados e as linhas horizontais mostram os valores médios. Os resultados com linhas verticais preenchidas mostram ensaios realizados com 1 g de CaO e linhas verticais não preenchidas foi utilizado 2 g de CaO. De acordo com os autores foi observado grande variação nos resultados de três materiais: cinza do bagaço de cana-de-açúcar, cinza de casca de arroz e sílica ativa. As cinzas de bagaço de cana e casca de arroz são coletadas no local de produção e calcinadas sob condições de temperatura e tempo de queima específico a cada laboratório de pesquisa. Conseqüentemente, a composição química das cinzas e a fase vítrea podem variar. A sílica ativa é obtida por processos industriais controlados, portanto deveria possuir características homogêneas, o que não justifica a variação no consumo de CaO. No momento, os autores não possuem nenhuma explicação para grande variação observada. As cinzas volantes e os metacaulins também

são obtidos por processos industriais sob condições controladas. No caso destes dois materiais, a variação dos resultados foi pequena como esperado.

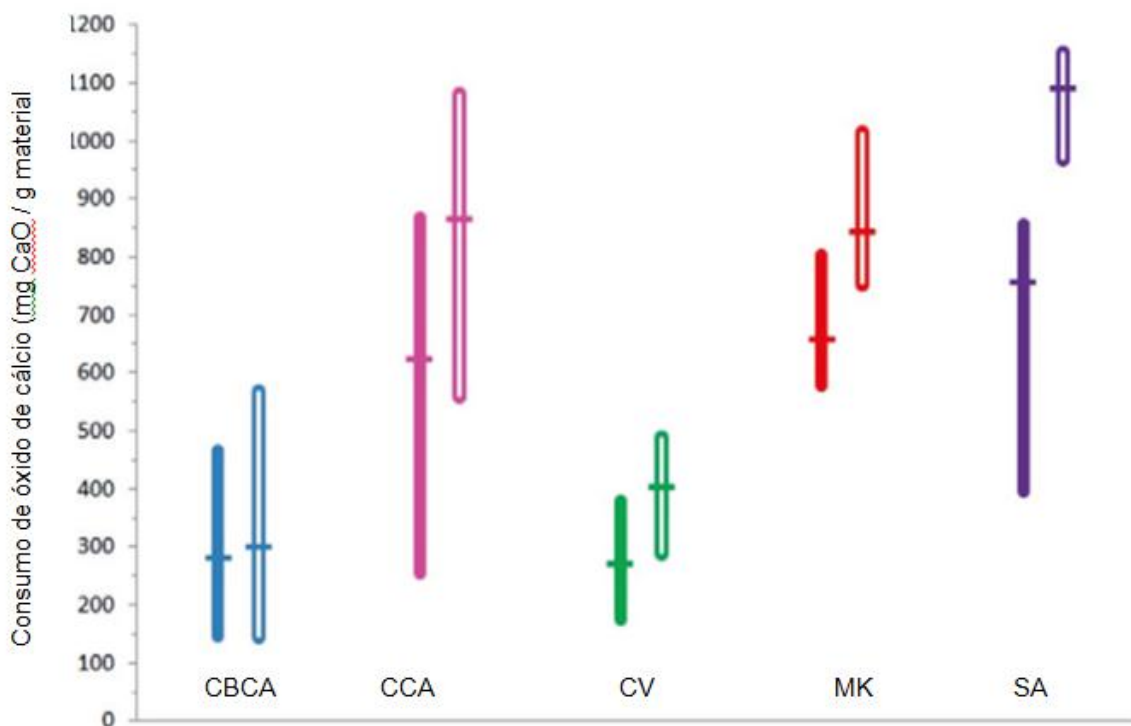


Figura 3.7 – Consumo de CaO de diversos materiais (cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, cinzas volante, metacaulim e sílica ativa) utilizando ensaio de Chapelle (adaptado de QUARCIONI *et al.*, 2015).

Análises térmicas (TGA/DTA)

Outro método muito utilizado para avaliar a atividade pozolânica é a termogravimetria (TGA). Este método baseia-se em medir a variação de massa em função da temperatura da amostra. É usual trabalhar com a derivada da curva TGA, pois tais curvas aperfeiçoam a resolução e permitem a comparação de resultados com maior facilidade.

Outra técnica utilizada é a análise térmica diferencial (DTA), de acordo com Ionashiro (2004) é uma técnica de medição contínua das temperaturas do material referência e da amostra avaliada, à medida que são aquecidos. A análise térmica registra a diferença entre a temperatura do material referência e da amostra analisada, em função do tempo. Ramachandran (1979) mostrou que o diferencial térmico é um método útil para estimar a quantidade de Ca(OH)_2 em cimentos, pois é menos demorado que o método químico, parece ser mais confiável e necessita de pequenas quantidades de amostra.

Moropoulou *et al.* (2004), avaliaram a atividade pozolânica com análises térmicas de três amostras (terra de Milos, pó cerâmico e metacaulim), utilizando pastas de cal hidratada com diferentes traços, nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias. O metacaulim foi o que apresentou maior reatividade. Os autores sugerem correlacionar os resultados com ensaios mecânicos e difração de raios X. A Figura 3.8 mostra análises térmicas realizadas pelos autores em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, que foi obtida para investigar o consumo de Ca(OH)_2 . De acordo com Moropoulou *et al.* (2004) a Figura 3.8 (a) mostra as análises térmicas de pastas de cimento com substituição de metacaulim, nas idades de 0, 3, 7, 14 e 28 dias. E próximo a 100°C ocorre uma reação endotérmica, que se inicia na curva de 0 dia e vai aumentando progressivamente nas idades de 3, 7, 14 e 28 dias, representando o aumento do C-S-H. Já próximo a 500 °C ocorrem reações endotérmicas na idade de 0 dias, que vai diminuindo nas idades de 3 e 7 dias; nas idades de 14 e 28 dias não ocorre reação, mostrando o consumo do Ca(OH)_2 . A Figura 3.8 (b) mostra as análises térmicas de pastas de cimento com substituição de pó cerâmico em diversas idades. Já próximo a 500 °C ocorrem reações endotérmicas em todas as idades, mostrando a formação do Ca(OH)_2 .

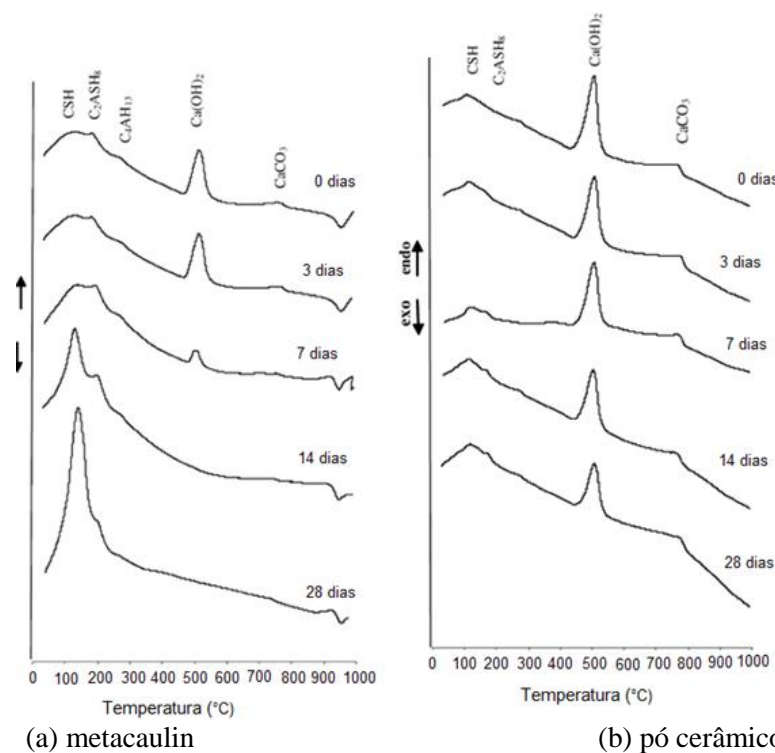


Figura 3.8 – Análises térmicas de pastas com 0, 3, 7, 14 e 28 dias de cura (MOROPOULOU *et al.*, 2004).

Roszczyński (2002) utilizou ensaios de DTA e TGA em pastas cimentícias, com substituições de 45% do cimento por diversos materiais, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias e fator a/c de 0,5. A atividade pozolânica foi medida através da redução do Ca(OH)_2 com o tempo e relacionado com os resultados da pasta referência. A Figura 3.9 mostra o consumo do Ca(OH)_2 das diversas amostras analisadas durante 90 dias. A nomenclatura utilizada pelo autor foi: 1 - Cimento Portland, que é a pasta de cimento referência, 2 – C.P. com 45% de substituição por sílica da terra, 3 – C.P. com 45% de substituição por diatomáceas, 4 – C.P. com 45% de substituição por gaize, 5 – C.P. com 45% de substituição por zeolita, 6 – C.P. com 45% de substituição por cinza volante e 7 – C.P. com 45% de substituição por areia. O gráfico sugere que a pasta referência foi a amostra que apresentou maior quantidade de Ca(OH)_2 e a amostra que apresentou menor quantidade de Ca(OH)_2 foi a amostra 2 C.P sílica da terra.

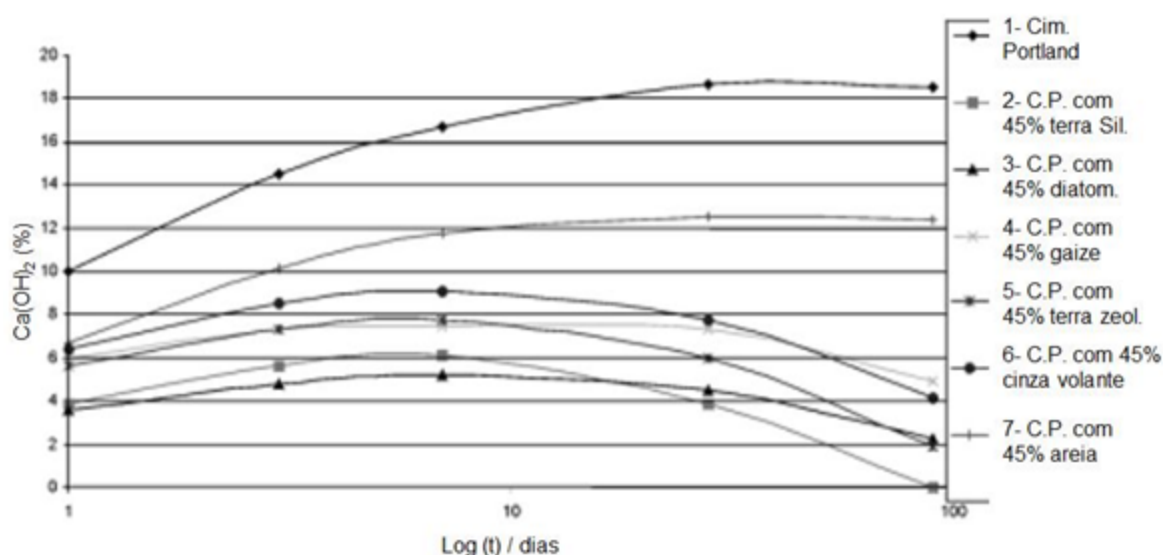


Figura 3.9 – Consumo de Ca(OH)_2 de diferentes materiais determinados por análises térmicas (ROSZCZYŃIAŁSKI, 2002).

Difração de raios X

A difração de raios X também é utilizada para avaliar ocorrência de reação pozolânica. Essa técnica permite a determinação da composição mineralógica das fases cristalinas presentes em um material. A identificação dessas fases é baseada na comparação do perfil determinado pelo ensaio com conjuntos de difração padrão (CORDEIRO, 2006).

SALGUEIRO *et al.* (2004), realizaram difração de raios X de amostras da pasta de cimento com fator a/c de 0,24, nas idades de 3, 7, 28 dias e 1 ano. A Figura 3.10 mostra a difração das pastas de cimento hidratadas nas diferentes idades. A análise mostrou que após 3 dias estão presentes os picos de Ca(OH)_2 (CH) indicados na Figura 3.10 pelo número 1, próximos ao ângulo 18° e 34° , os picos de C_2S indicados pelo número 2 nos ângulos de $\sim 32^\circ$ e $\sim 33^\circ$ e os picos C_3S indicados pelo número 3 próximo aos ângulos de $\sim 29^\circ$, 33° e 34° . Na idade de 7 dias os picos (1), (2) e (3) continuam presentes, sem alterações significativas. Aos 28 dias a Figura 3.10 mostra aumento significativo do pico (1) próximo a 18° e os picos (2) e (3) sem alterações significativas. Na idade de 1 ano, o pico (1) próximo a 18° é semelhante ao pico (1) aos 28 dias. Os picos (2) e (3) diminuem em relação às outras idades 3, 7 e 28 dias. Estes resultados indicam o consumo gradual de C_2S e C_3S e formação de CH, conforme previsto pelas equações 3.1 e 3.2.

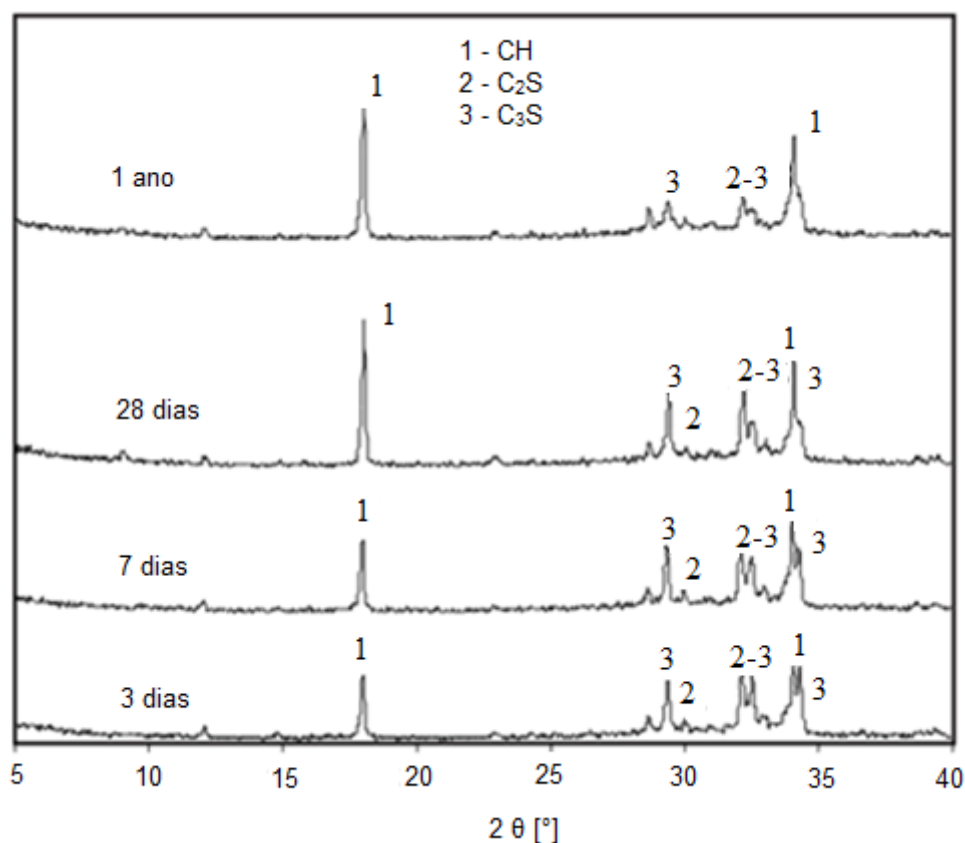


Figura 3.10 – Difração de raios X da pasta de cimento (CPI) com $a/c = 0,24$ nas idades de 3, 7, 28 dias e 1 ano. (1) CH, (2) C_2S e (3) C_3S (adaptado de SALGUEIRO *et al.*, 2004).

Anjos *et al.* (2011) mostram na Figura 3.11 difrações de raios X realizadas em amostras de pastas cimentícias com diversas substituições por sílica ativa (SA) e cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), com 28 dias de cura a 22 °C. A amostra referência apresenta o maior pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a amostra com 40% de substituição de sílica apresenta o menor.

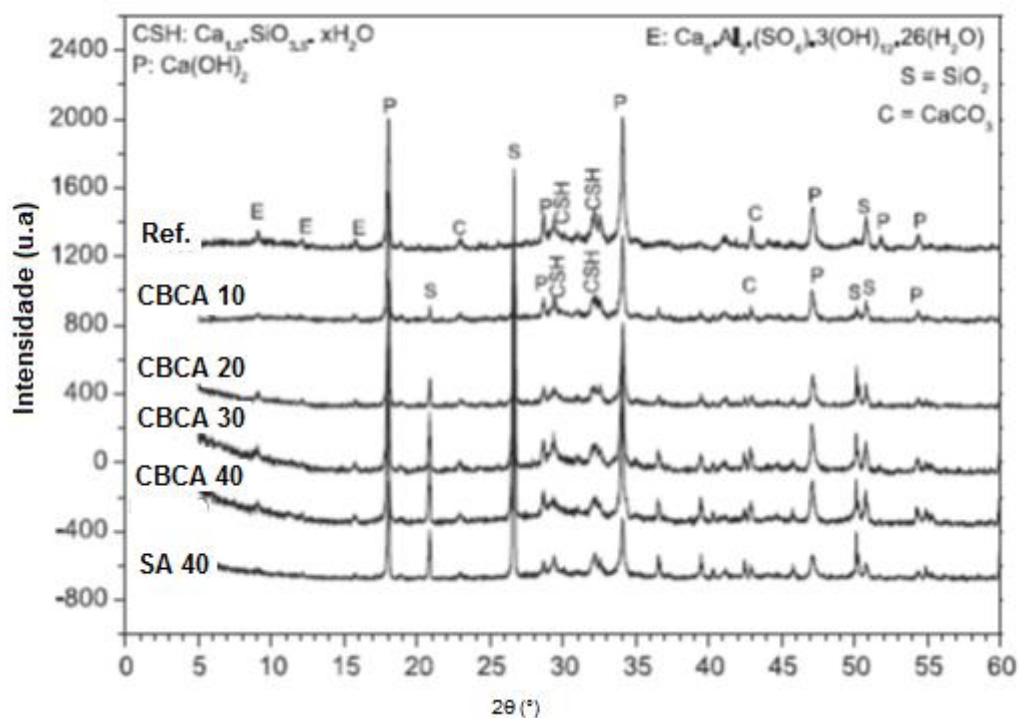


Figura 3.11 – Difrações de raios X de pastas de cimento com substituições de cimento por diferentes teores de CBCA e sílica ativa (adaptado de ANJOS *et al.*, 2011).

A difração de raios X também foi utilizada em conjunto com outros ensaios para avaliar ocorrência de reação pozolânica. Luxán *et al.* (1989b) realizaram um ensaio que consiste em colocar diferentes tipos de cinzas volantes em contato com uma solução de cal a aproximadamente 40 °C, durante 7 e 28 dias, e no final as soluções foram filtradas. Os resíduos sólidos obtidos foram estudados utilizando difração de raios X, e os resultados para um tipo de cinza volante são apresentados na Figura 3.12. A difração da cinza volante pura (sem contato com a solução) é apresentada na parte inferior (a). Ela mostra a presença de quartzo, indicada pela letra Q, de mulita (M) e hematita (H). A Figura 3.10(b) corresponde à amostra de cinza volante na solução aos 7 dias, onde a difração mostra a presença de picos de Q, M e H e não apresenta modificações

significativas em relação à amostra de cinza volante pura (a). No ângulo $\sim 29^\circ$ é visto um pico atribuído a CSHa, a $\sim 22^\circ$ um pico de C_4AC_{11} , e a $\sim 12^\circ$ e $\sim 8^\circ$ verificam-se picos de C_4ASH_{12} . Já na amostra aos 28 dias nota-se um aumento do pico de CSHa próximo a 29° , porém ocorreu o desaparecimento do pico de C_4AC_{11} próximo a 22° , e de C_4ASH_{12} a $\sim 12^\circ$ e $\sim 8^\circ$, picos estes que apareceram na amostra da solução aos 7 dias (b). Os resultados sugerem que cinza volante apresenta potencial pozolânico.

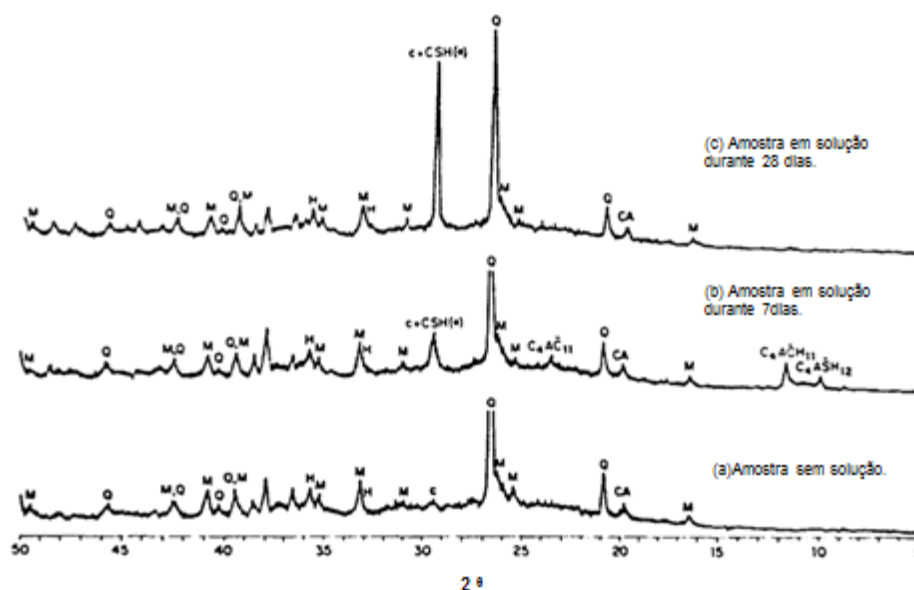


Figura 3.12 –Difração de raios X da amostra de cinza volante com potencial pozolânico; (a) amostra sem solução (pura); (b) amostra na solução aos 7 dias; (c) amostra na solução aos 28 dias (LUXÁN *et al.*, 1989b).

A Figura 3.13 apresenta o resultado de difração de raios X realizado por Luxán *et al.* (1989b), em outro tipo de cinza volante. A difração da cinza volante pura (sem contato com a solução) é apresentada na parte inferior (a). Ela mostra a presença de quartzo, indicada pela letra Q, de mulita (M) e hematita (H). Na Figura 3.13 representada por (b) está à amostra em contato com a solução durante 7 dias, onde os picos de quartzo, mulita e hematita são semelhantes ao da amostra pura, porém próximo a 11° surge um pico mostrando a formação de $C_4AH_{13} + C$. Aos 28 dias os picos de quartzo, mulita e hematita são semelhantes aos resultados anteriores (a e b). Próximo a 11° o pico de $C_4AH_{13} + C$ continua semelhante ao verificado aos 7 dias (b) e próximo a 29° nota-se a formação de um pico pouco pronunciado de C-S-H. Esse resultado indica que essa cinza volante apresenta menor potencial pozolânico.



Figura 3.13 – Difração de raios X da amostra de cinza volante; (a) amostra sem solução (pura); (b) amostra na solução aos 7 dias; (c) amostra na solução aos 28 dias (LUXÁN *et al.*, 1989b).

Para avaliar se a sílica amorfa presente na cinza de casca de arroz (CCA) reage o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em presença de água e forma C-S-H, Yu *et al.*, (1999) prepararam diversas amostras em 6 tipos de soluções de água com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CCA. A Tabela 3.8 mostra a quantidade utilizada de CCA, água em relação à quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e número de dias de cada ensaio. Após o período de cada ensaio, a solução foi filtrada e o resíduo foi colocado em um forno a 65 °C durante 24h. Depois foi realizada a difração de raios X, a tabela também mostra o que foi observado nas difrações.

Tabela 3.8 – Produtos da reação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com água e cinza de casca de arroz (CCA) (adaptado de YU *et al.*, 1999).

Amostra	CCA (g)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)	água/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Idade (dias)	Observado no DRX
1	5	solução saturada	0,4 (dm ³)	12	C-S-H, α -cristobalita
2	50,0	50,0	10,0	6	C-S-H, α -cristobalita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
3	50,0	50,0	10,0	4	C-S-H, α -cristobalita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4	50,0	30,0	12,0	4	C-S-H, α -cristobalita
5	65,0	29,0	10,0	4	C-S-H, α -cristobalita
6	70,0	42,0	9,0	4	C-S-H, α -cristobalita

C-S-H: $\text{Ca}_{1,5} \text{SiO}_{3,5} \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

A Figura 3.14 mostra as difrações da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, da cinza de casca de arroz e dos 6 tipos de resíduos filtrados das soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, água e CCA obtidas por Yu *et al.*, (1999). Os símbolos do gráfico são assim representados: o triângulo o $\text{Ca}(\text{OH})_2$; o quadrado a cristobalita; e o círculo o C-S-H. O C-S-H foi observado em todas soluções com CCA (picos à $2\theta \sim 29^\circ$, 32° e 50° , referentes ao C-S-H).

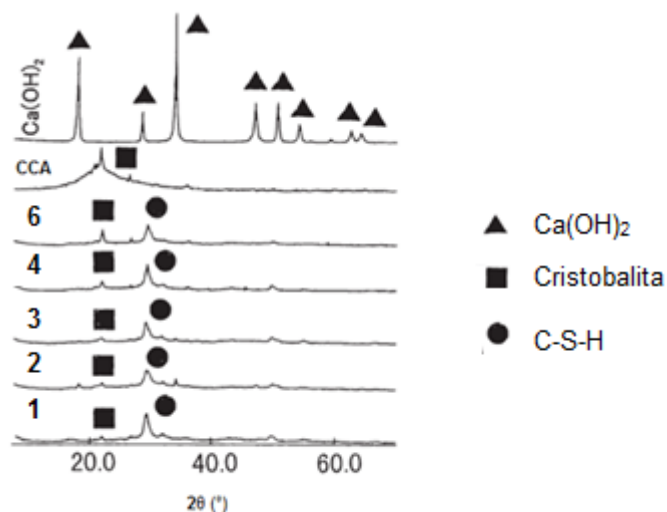


Figura 3.14 – Difrações de raios X do produto de diversas soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, água e cinza de casca de arroz (CCA) (adaptado de YU *et al.*, 1999).

Yu *et al.*, (1999) também estudaram pastas cimentícias, com 30% de substituição de cimento por cinza de casca de arroz (CCA), fator a/c de 0,55 e cura durante 91 dias. A Figura 3.15 mostra a difração da pasta, onde se observa a formação dos picos à $2\theta \sim 29^\circ$, 32° e 50° , referentes ao C-S-H.

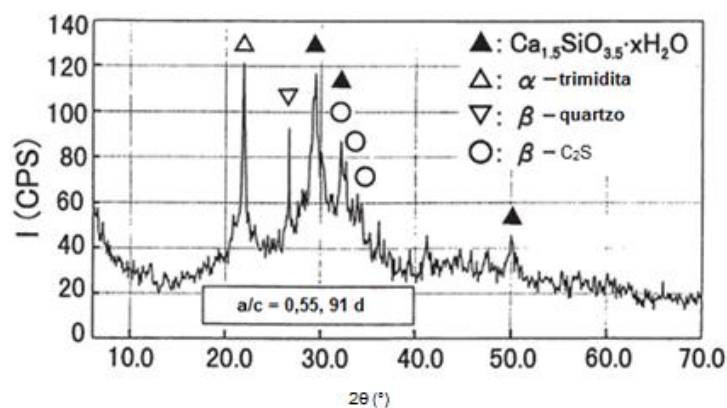


Figura 3.15 – Difração de raios X da pasta cimentícia com 30% de substituição por CCA, a/c : 0,55 e 91 dias de cura (adaptado de YU *et al.*, 1999).

Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho também é utilizada para determinar as ligações presentes em materiais cimentícios permitindo a identificação das fases. A Figura 3.16 mostra os espectros, via espectroscopia de infravermelho, do cimento CP-II, obtidos no trabalho de Mansur (2007). No gráfico foram identificados os principais picos: os de C_3S (922 cm^{-1} , 525 cm^{-1} e 450 cm^{-1}), os do C_3A (745 cm^{-1} e 424 cm^{-1}), os de $CaCO_3$ (2516 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} , $1497\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$, 878 cm^{-1} e 713 cm^{-1}), o de $Ca(OH)_2$ (3641 cm^{-1}), o da água ($3570 - 3200\text{ cm}^{-1}$), o da anidrita (1124 cm^{-1} , 674 cm^{-1} e 600 cm^{-1}), dentre outros. Mansur (2007) também utilizou técnicas de infravermelho no agregado miúdo, e foram identificados os picos de quartzo, esses picos estão localizados em 1188 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 798 cm^{-1} , 779 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 468 cm^{-1} .

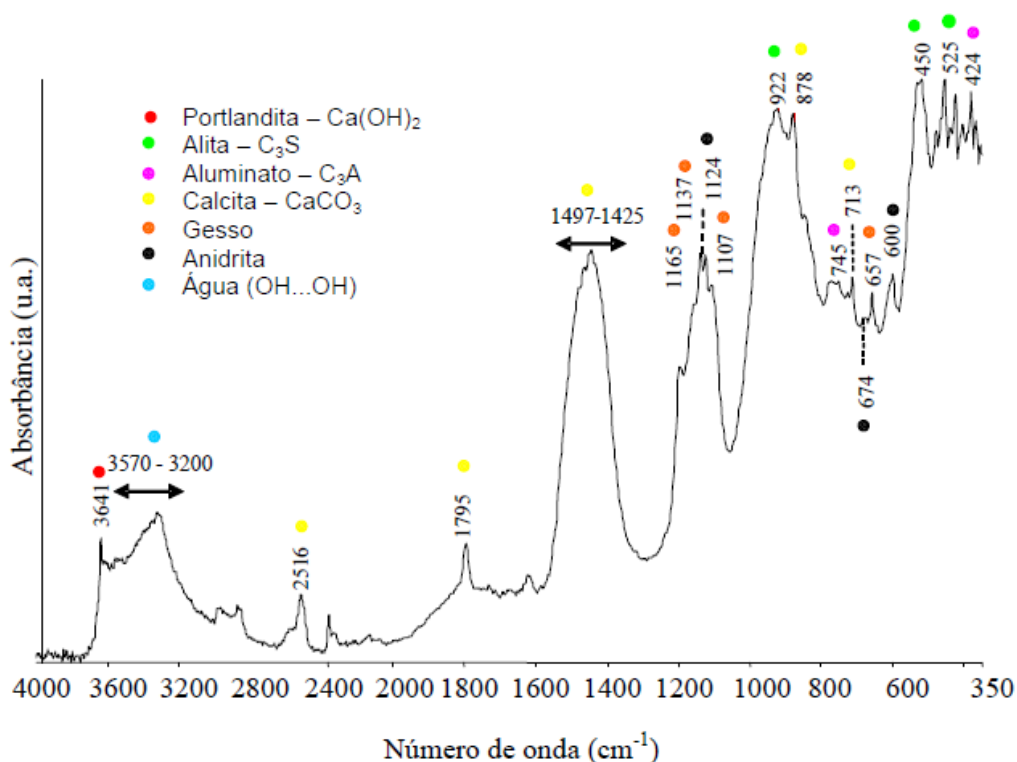


Figura 3.16 – Espectro de FTIR típico obtido para o cimento CPII-F32 (MANSUR, 2007).

Luxán *et al.* (1989b) estudaram a reatividade da cinza volante, utilizando uma solução com cal. Os resíduos dessas soluções foram analisados após 7 e 28 dias. Foram localizados os picos de CaCO_3 (1430 cm^{-1} e 880 cm^{-1}), de quartzo (795 cm^{-1} e 780 cm^{-1}) e anidrita (1160 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 610 cm^{-1} e 610 cm^{-1}). Não foram localizados picos de C-S-H.

Tantawy (2015) avaliou a pozolanicidade de amostras lodo de alumínio tratadas com solução de cal e depois calcinadas em diversas temperaturas (600 , 700 , 800 e 900 °C), utilizando FTIR. A Figura 3.17 mostra os espectros de FTIR das amostras. Foram localizados os picos de sílica (1105 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 474 cm^{-1}), de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (530 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} e 3458 cm^{-1}) e de carbonatos (1463 cm^{-1}), o pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3655 cm^{-1}), os picos de C-S-H ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, 1100 cm^{-1} , 996 cm^{-1}) e o pico de C-A-H ou C_3AH_6 (900 cm^{-1}).

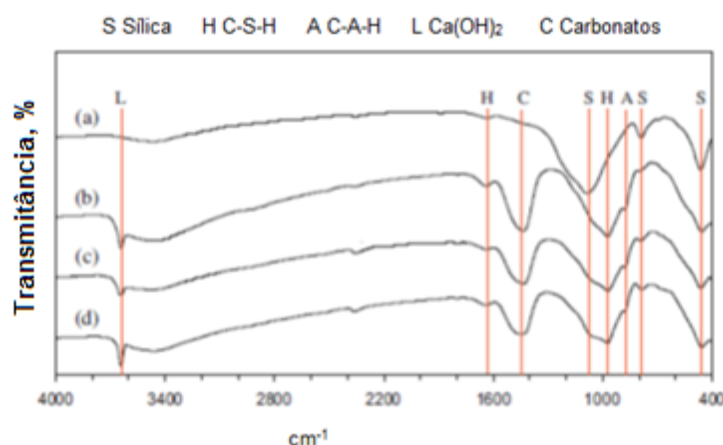


Figura 3.17 – Espectro de FTIR de lodo de alumínio calcinado em diversas temperaturas: (a) 600 °C (b) 700 °C (c) 800 °C e (d) 900 °C (TANTAWY, 2015).

Villa *et al.* (2013), estudaram a atividade pozolânica da zeolita utilizando uma solução com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ após tratamento térmico de 300 °C . Os resíduos dessas soluções foram analisados após 1, 7, 28 e 90 dias. As bandas de 1429 e 875 cm^{-1} foram atribuídas aos carbonatos. A banda de 671 cm^{-1} e a banda de 970 cm^{-1} encontradas no espectro de 90 dias foi atribuída ao C-S-H.

Microscopia eletrônica de varredura

De acordo com Garcia (2015) a microscopia é uma técnica de análise das pastas cimentícias, pois permite a identificação das fases (fase anidra, hidróxido de cálcio, fases hidratadas e poros) e de seus respectivos tamanhos. A análise das seções polidas mostra a morfologia, a quantidade e a distribuição das partículas.

Para realizar a análise das imagens é utilizada a técnica de segmentação. Que divide a imagem em regiões homogêneas. O processo de segmentação é realizado em função do histograma em escala de cinza (COSTER e CHERMANT, 2001). A Figura 3.18 mostra o histograma característico da pasta de cimento, que é composto por três picos, onde as cores mais claras são atribuídas à fase anidra (C_2S , C_3S , C_4AF e C_3A), a parte do meio ao hidróxido de cálcio (CH) e a seção mais escura corresponde à fase hidratada ($C-S-H$, $C_3A \bar{S}H_{12}$ e $C_3A \bar{S}_3H_{32}$) e os poros (KJELLSSEN *et al.*, 1991).

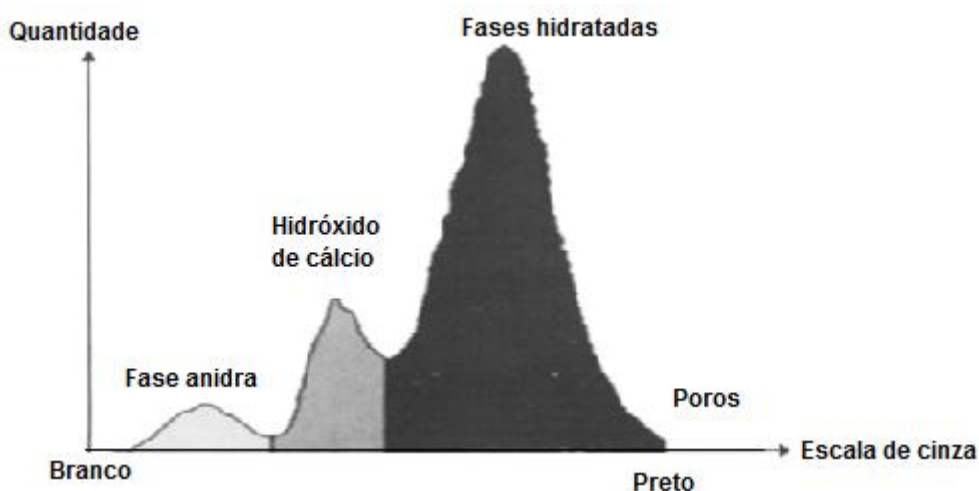


Figura 3.18 – Histograma em escala de cinza da pasta cimentícia (adaptado de KJELLSSEN *et al.*, 1991).

Para realizar a segmentação das imagens das fases de interesse, é necessária a utilização dos elétrons retroespalhados (BSE), pois essas imagens são geradas através da variação do coeficiente dos elétrons retroespalhados (η), que variam de acordo com a composição química dos compostos. A Tabela 3.9 mostra os valores do η de alguns compostos presentes nas pastas de cimento, em função do número atômico médio.

Tabela 3.9 – Número atômico médio e coeficiente de retroespalhamento de alguns compostos presentes nas pastas de cimento (adaptado de ZHAO e DARWIN, 1992).

Fase	Composição	Z	η
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	15,06	0,1716
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	14,56	1,1662
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	14,34	0,1639
C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	16,65	0,1860
CH	Ca(OH) ₂	14,30	0,1618
CSH _{1,5}	C-S-H	12,39	0,1413
C _{1,5} SH ₂	C-S-H	12,78	0,1455
Etringita(C ₃ A \bar{S} ₃ H ₃₂)	Ca ₃ Al ₂ O ₅ .3CaSO ₄ .32H ₂ O	10,76	0,1233
Monossulfato(C ₃ A \bar{S} H ₁₂)	Ca ₃ .Al ₂ O ₅ .CaSO ₄ .18H ₂ O	11,66	0,1328
*Sílica ativa/ quartzo	SiO ₂	10,8	0,1238

* Valores calculados

Um exemplo de segmentação de imagens pode ser visto no trabalho de Garcia *et al.*, 2014. Neste trabalho foram determinadas as diferentes fases da pasta de cimento com tratamento térmico. A Figura 3.19 mostra as imagens da pasta cimentícia realizadas no MEV e (b) mostra a segmentação. Foi realizada a segmentação de três fases (partículas anidras, hidróxido de cálcio e demais produtos hidratados), cada uma das fases com uma cor diferente. Assim, as partículas anidras, hidróxido de cálcio e demais produtos de hidratação do cimento Portland, corresponde às cores vermelha, amarela e verde respectivamente.

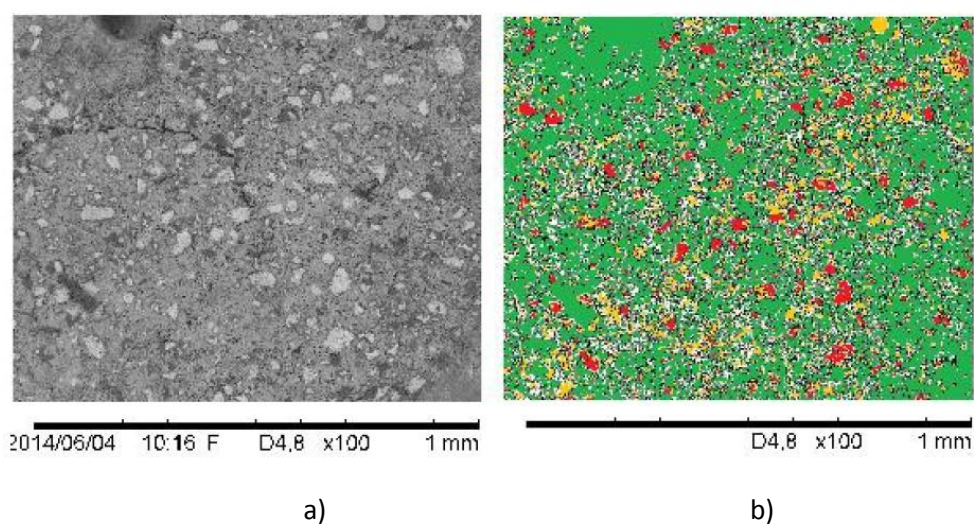


Figura 3.19 – a) Imagem do MEV de pasta cimentícia e b) segmentação (GARCIA *et al.*, 2014).

Ensaio de resistência à compressão e à tração na flexão

A Figura 3.20 mostra o resultado do ensaio de compressão realizado em argamassas de cimento com e sem substituição de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. O ensaio foi realizado aos 7, 14 e 28 dias (CORDEIRO *et al.*, 2008) em amostras de argamassa referência (REF); argamassa com substituição de 35% por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar sem nenhum beneficiamento (CBCA) e amostras com beneficiamento por vibração e moagem. A letra “M” antes da abreviação CBCA significa que a cinza foi moída e a letra “V” significa que a cinza foi vibrada no moinho por “T” minutos, que corresponde ao número seguido da letra “V”. Os resultados sugerem que a atividade pozolânica é influenciada pela finura e tamanho das partículas, quanto maior a superfície específica maior a reatividade. Os resultados do ensaio de Chapelle também realizado por Cordeiro *et al.* (2008) confirmam esse resultados, entretanto o teor fixado de CaO variaram de 36 mg a 298 mg.

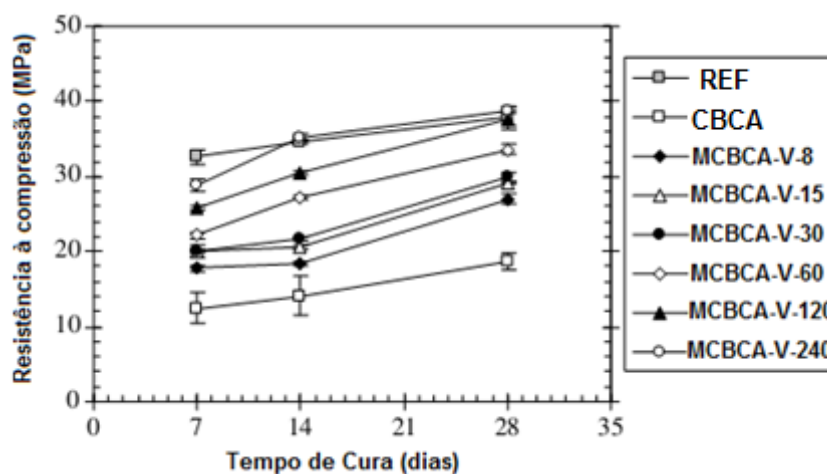


Figura 3.20 – Resistência a compressão da argamassa referência e argamassas com substituição de cimento por CBCA (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2008).

DONATELLO *et al.* (2010) estudaram a resistência à compressão de diversos materiais. A Figura 3.21 mostra os ensaios de compressão realizados em corpos de prova (cubos de 50 mm) de argamassas com substituição de 20% de cimento por cinco materiais diferentes (LEQ – lodo de esgoto queimado, CV – Cinza volante, SA – sílica ativa, MK – metacaulim e Areia – areia peneirada < 150 μ m). O ensaio foi realizado após 7 e 28

dias de cura. O resultado foi obtido a partir da média de três resultados. O corpo de prova referência aos 7 dias obteve resistência de 39,9 MPa e aos 28 dias 49,7 MPa. Os resultados de compressão foram obtidos de acordo com a fórmula: $(A/B) \times 100$, onde: “A” é a resistência da argamassa com 20% de substituição de pozolana e “B” é a argamassa controle. Todas as amostras apresentaram aumento de resistência com aumento do tempo de cura. As amostras com 20% de sílica ativa apresentaram resistências maiores do que a amostra com 20% de areia.

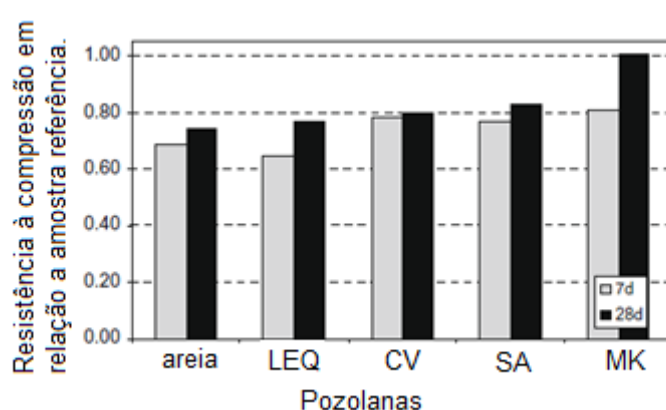


Figura 3.21 – Resistência à compressão de materiais diferentes após 7 e 28 dias. (adaptado de DONATELLO *et al.*, 2010).

Appa Rao (2003) estudou a influência da sílica ativa em pastas e argamassas de cimento. Ele avaliou a resistência à compressão e à flexão de corpos de prova nas dimensões (40x40x160 mm) e (25x25x250 mm) respectivamente, usando ~ 0,50 de fator a/c. A Figura 3.22 mostra o ensaio de compressão nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias variando a porcentagem de substituição de cimento por sílica ativa de 0% a 30%. Já a Figura 3.23 mostra o resultado dos ensaios de flexão na idade de 28 dias. O autor sugere que a quantidade ideal de sílica ativa para aumentar a resistência está compreendida entre 15 e 22% de substituição de cimento.

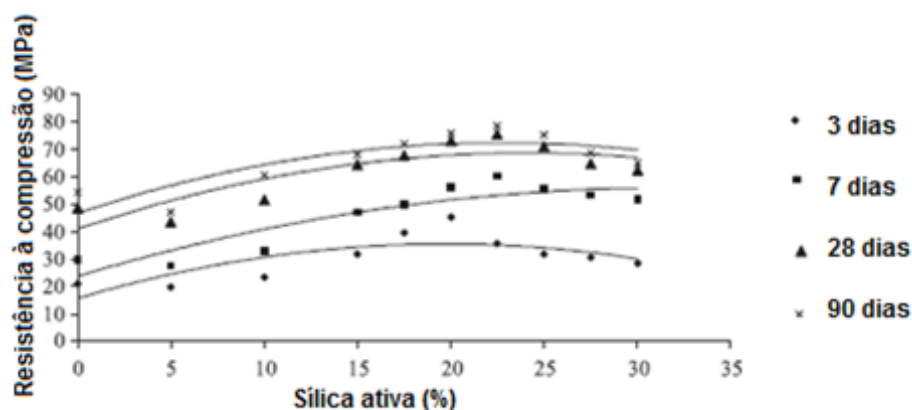


Figura 3.22 – Resistência à compressão de argamassas com substituições de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%), nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias (adaptado de APPA RAO, 2003).

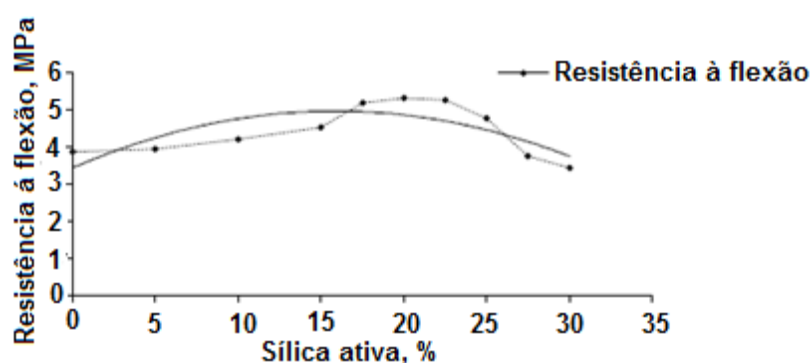


Figura 3.23 – Resistência à flexão de argamassas com substituições de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%), na idade de 28 dias (adaptado de APPA RAO, 2003).

Yajun e Cahyadi (2003) estudaram a diminuição da reatividade da sílica ativa com hidróxido de cálcio, causada pela aglomeração da sílica utilizando ensaio de compressão. A Figura 3.24 mostra as curvas do ensaio de compressão realizadas em corpos de prova de pasta de cimento na dimensão 50x50x50 mm. O cimento foi substituído em peso por sílica ativa em diversas substituições (0, 5, 10, 15 e 20%) e fator a/c de 0,4. A nomenclatura utilizada para designar a pasta de cimento com sílica ativa foi P-SA e o número após P-SA significa a porcentagem de substituição de cimento por sílica ativa. As amostras foram curadas em água e ensaiadas à compressão nos dias 3, 7, 14, 28, 56 e 90. As resistências à compressão de todas as pastas aumentaram com a idade de cura. A reatividade da sílica não foi significativa até os 28 dias, devido à aglomeração da sílica. Já entre os 56 e 90 dias a reatividade tornou-se

evidente. Quanto maior a substituição de sílica na pasta, maior foi a resistência à compressão nos 90 dias.

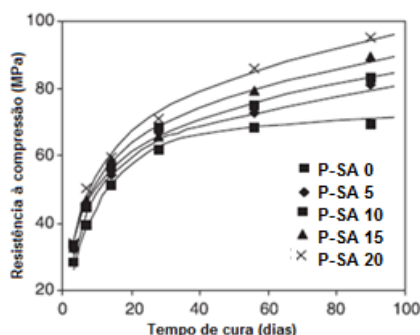


Figura 3.24 – Resistência à compressão de pastas de cimento com substituições de sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20 %), nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 90 dias e fator a/c 0,4 (adaptado de YAJUN e CAHYADI, 2003).

3.3.3 Influência da temperatura de cura na reação pozolânica

Ramezianipour *et al.* (1995) estudaram o desempenho mecânico (resistência a compressão) de concretos com substituições de cimento por sílica ativa, cinzas volantes e escória de alto forno, utilizando quatro tipos de cura (1- cura úmida, 2- cura a temperatura ambiente, 3- cura ambiente após dois dias de cura úmida e 4 - cura a 38 °C com 65% de umidade relativa), durante 1, 3, 7, 28 e 180 dias e utilizando corpos de prova cilíndrico de 102x203 mm. Os autores utilizaram a nomenclatura RA para identificar as misturas e o número para o tipo de substituição: RA1 amostra controle com fator a/c 0,5; RA2 e RA3 substituições de cimento por escória de alto forno em 25 e 50% respectivamente, com fator a/c 0,5; RA4 e RA5 substituições de cimento por cinza volante em 25 e 58% e fator a/c 0,5 e 0,3; e RA6 substituições de cimento por sílica ativa em 10% e com fator a/c 0,5. A Tabela 3.10 mostra os resultados do ensaio de resistência à compressão. Na condição de cura 1 (cura úmida), o concreto com 10% de sílica (RA6) apresentou a maior resistência mecânica de 19,6 MPa. Aos 28 dias a amostra RA6 continua com a maior resistência, de 48,4MPa em relação as outras amostras. Entre os 28 e 180 dias, a amostra RA6 não apresentou aumento significativo de resistência, entretanto os outros concretos apresentaram aumento de resistência considerável aos 180 dias. Na condição de cura 2 (cura em temperatura ambiente), a resistência mecânica aumenta com o número de dias de cura para maioria dos concretos, entretanto o com sílica (RA6) e com 58% de cinza volante (RA5) a resistência diminui entre os dias 28 e 180 dias. Os maiores valores de resistência são para o concreto com

sílica (RA6) e o concreto controle (RA1), 36,2 e 35,8 MPa respectivamente. Na condição de cura 3 (cura ambiente após 2 dias de cura úmida) a resistência à compressão aumentou para todos os tipos de concreto com o aumento de dias de cura. O RA6 e RA1 apresentaram maiores resistências aos 180 dias, 44,3 e 39,8 MPa respectivamente. Na condição de cura 4 (cura a 38 °C e 65% de umidade relativa) a resistência à compressão aumentou para todos os tipos de concreto com o aumento de dias de cura. O RA6 e RA1 apresentaram maiores resistências aos 180 dias, 40,3 e 36,7 MPa respectivamente, entretanto valores menores do que os obtidos na condição 1 (cura úmida).

Tabela 3.10 – Resistência à compressão para concretos com substituições de cimento por sílica, cinzas volantes e escória de alto forno, com 4 tipos de cura diferentes nos dias 1, 3, 7, 28 e 180 (adaptado de RAMEZANIANPOUR *et al.*, 1995).

Misturas	Condições de cura	Resistência à compressão (MPa)				
		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	180 dias
RA1	1	16,9	26	31,6	39,3	49,3
RA2	1	11,6	19,5	27,1	41,1	51,1
RA3	1	4,2	11,3	20,7	35,3	46,1
RA4	1	9,6	17,9	22,7	31,5	44,3
RA5	1	7,4	14,7	20	32,1	44,3
RA6	1	19,6	28,9	37,8	48,4	48,9
RA1	2	16,9	25,6	29,6	32,6	35,8
RA2	2	11,6	18,6	23,1	28,7	32,3
RA3	2	4,2	8,3	13,8	16,4	19,3
RA4	2	9,6	15,3	18,6	23	25
RA5	2	7,4	13,7	17,4	21	19,4
RA6	2	19,6	27,6	32,2	38,7	36,2
RA1	3	16,9	26	32,7	37,3	39,8
RA2	3	11,6	19,5	26,2	36,5	37,2
RA3	3	4,2	11,3	19,4	29,7	30,2
RA4	3	9,6	17,9	21,5	29,9	33,1
RA5	3	7,4	14,7	22,1	27,7	29,3
RA6	3	19,6	28,9	34,9	39,6	44,3
RA1	4	16,9	27,8	32,7	35,2	36,7
RA2	4	11,6	22,8	28,7	31,8	33,7
RA3	4	4,2	15,2	22,7	24,4	27,3
RA4	4	9,6	16,8	21	25,1	26,4
RA5	4	7,4	17,4	26,7	36,1	36,8
RA6	4	19,6	33,7	36,4	38,6	40,3

Toutanji e Bayasi (1999) estudaram a influência de 3 processos de cura (1- cura a vapor a 80 °C; 2- cura convencional a 23 °C; com 100% de umidade; e 3- secagem no ar com 10 a 30% de umidade) na resistência à compressão e à flexão em amostras de concreto aos 35 dias de cura. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão nos corpos de prova cilíndricos (150x300 mm) de concreto com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30%) são mostrados na Figura 3.25. A cura a vapor apresentou maior resistência em todas as misturas, comparado com os outros métodos de cura. Entretanto, as misturas com 20 e 30% de substituição apresentaram resistências menores do que a amostra com 15%. Já as amostras com cura úmida, quanto maior a porcentagem de substituição, maior a resistência mecânica, com exceção da amostra com 20% que apresentou resistência menor que a com 15%. As amostras curadas no ar também apresentaram aumento de resistência com o aumento da porcentagem de substituição, entretanto naquelas com 30% de substituição a resistência foi menor do que as amostras com 10%.

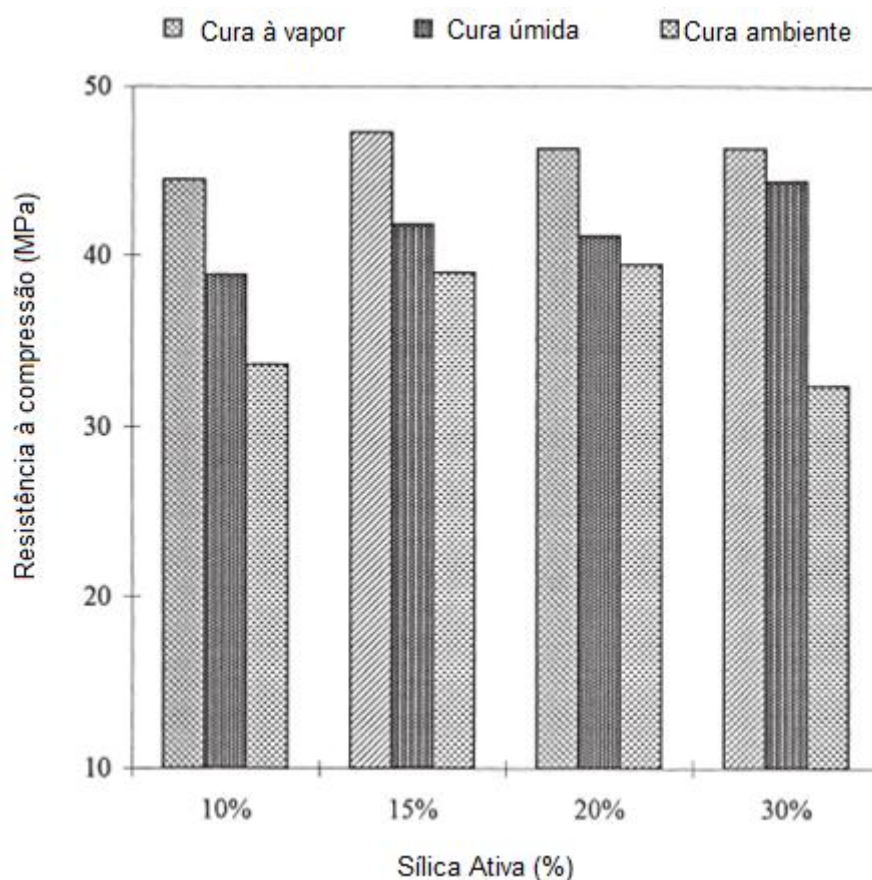


Figura 3.25 – Resistência à compressão de concretos com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30%), fator a/c 0,40 e com diferentes processos de cura (TOUTANJI e BAYASI, 1999).

A Figura 3.26 mostra os resultados dos ensaios de resistência à flexão em corpos de prova prismáticos (100x100x350 mm) de concreto com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30 %), com diferentes processos de cura e rompidos aos 35 dias. Os resultados mostram que substituições por sílica acima de 15% diminuem a resistência à flexão em todas as condições. Amostras com 10% de sílica com cura úmida apresentaram o maior resultado de resistência à flexão. Devido aos resultados dispersos, foi difícil interpretar qual cura (vapor ou úmida) apresentou maior influência na resistência a flexão. Os resultados mostram que o comportamento das amostras com diferentes processos de cura não são os mesmos quando submetidos à compressão e à flexão.

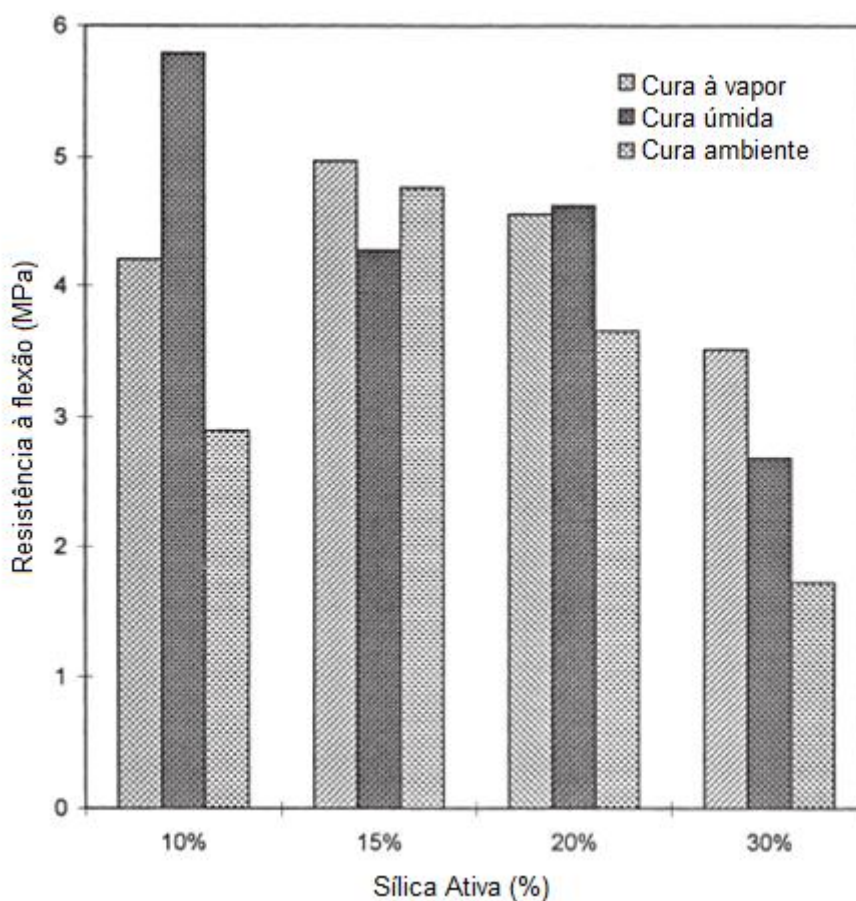


Figura 3.26 – Resistência à flexão para concretos com substituições de cimento por sílica (10, 15, 20 e 30%), fator a/c 0,40 e diferentes processos de cura (TOUTANJI e BAYASI, 1999).

Atis *et al.* (2005) estudaram a resistência à compressão de corpos de prova cúbicos com diferentes substituições de cimento por sílica ativa (10, 15 e 20%), fator a/c variável (0,3, 0,4, 0,5 e 0,6), duas condições de cura (65 e 100% de umidade) durante 28 dias. E foram utilizadas também, três quantidades diferentes de massa (350, 400 e 450 g) para moldar os corpos de prova. A Tabela 3.11 mostra os resultados dos ensaios, onde quanto menor o fator a/c maiores são as resistências à compressão, em todas as situações. As amostras com substituição de sílica ativa apresentam resistência à compressão maior do que a amostra controle. A resistência à compressão aumenta com a porcentagem de sílica ativa até ~ 15% de substituição na maioria das condições, a partir desse valor a resistência à compressão diminui também na maioria das condições. Quanto maior a porcentagem de substituição maior a influência do processo de cura. A cura com 100% de umidade apresentou valores maiores de resistência à compressão. A nomenclatura utilizada pelo autor foi: CP para amostras referência e SA para amostras com substituições de cimento por sílica ativa. Essa sigla seguida de um número referente à quantidade de material utilizado para moldar a amostra (350, 400 ou 450g), e seguido de outro número referente à porcentagem de substituição de cimento por sílica ativa (0, 10, 15 ou 20%).

Tabela 3.11 – Resistência a compressão de concreto (MPa) com substituição de cimento por sílica (10, 15 e 20%), diversos fatores a/c (0,3, 0,4, 0,5 e 0,6), dois processos de cura (65 e 100% de umidade) e 3 quantidades de amostras (350, 400 e 450g) (ATIS *et al.*, 2005).

Amostras	Cura com 65% de umidade				Cura com 100% de umidade			
	a/c				a/c			
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,3	0,4	0,5	0,6
CP-350-00	63,6	57,0	51,3	35,6	64,4	59,7	51,7	37,5
SA-350-10	73,7	77,2	55,1	41,0	83,5	87,8	61,8	48,5
SA-350-15	75,2	85,2	57,8	43,3	82,7	88,7	63,6	48,8
SA-350-20	71,5	84,8	53,0	39,9	85,9	87,9	62,7	46,7
CP-400-00	65,2	61,1	47,0	37,3	65,4	65,3	50,0	41,6
SA-400-10	78,1	72,0	50,4	33,6	86,7	88,0	62,3	44,9
SA-400-15	80,5	71,0	49,8	37,6	90,5	81,5	60,6	49,6
SA-400-20	79,4	69,0	44,5	37,9	94,0	80,3	58,0	45,7
CP-450-00	72,5	54,7	42,6	31,6	73,3	60,5	50,9	38,3
SA-450-10	81,0	76,1	40,3	33,3	90,4	85,0	55,8	41,6
SA-450-15	87,5	76,6	43,7	33,1	91,0	85,7	53,0	43,5
SA-450-20	90,9	67,3	42,7	31,7	101,0	78,4	55,0	42,1

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental do trabalho é apresentado esquematicamente no fluxograma da Figura 4.1. Inicialmente, foi realizada a seleção dos materiais utilizados e sua caracterização e, em seguida, as amostras foram preparadas para a execução dos ensaios. Depois, foi realizada a análise dos resultados.

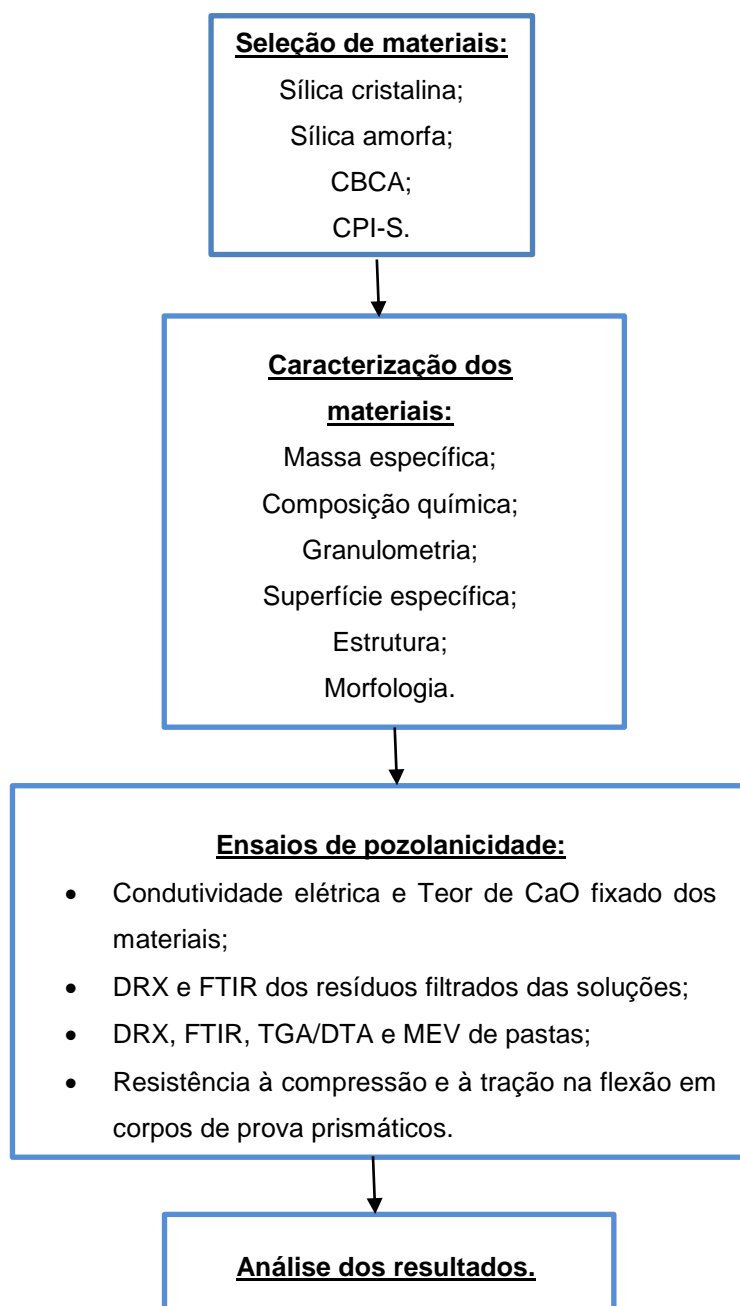


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia adotada.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram: a sílica cristalina (quartzo), a sílica amorfa (sílica ativa), a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e o cimento Portland comum (CPI-S). A sílica cristalina (quartzo) foi obtida moendo a areia normalizada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de #100, até a areia passar nas peneiras de 500 mesh. A sílica ativa foi fornecida pela empresa Tecnosil. O cimento Portland comum (CPI-S – 32) da marca Amazonas foi adquirido em Manaus/AM. Optou-se pelo CPI-S, pois esse cimento apresenta ~ 5% de adições em sua composição, sendo constituído praticamente de clínquer e gesso.

Já as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram coletadas na Usina Caeté S/A, localizada na cidade Delta/MG. As cinzas são produzidas em caldeiras nas quais a temperatura de combustão varia de 600 a 800 °C. Para o estudo, elas foram coletadas nos filtros que tratam a água de lavagem dos gases após o peneiramento. As cinzas *in natura* apresentam alto teor de umidade, por isso foram colocadas em uma estufa marca DeLeo a uma temperatura de ~ 65 °C, durante 5 dias, com a finalidade de reduzir a umidade. Após a secagem das cinzas e os ensaios preliminares de reatividade pozolânica, optou-se por submeter às cinzas ao processo de beneficiamento por moagem em moinho de bolas durante 10 horas. Após a moagem, a cinza foi requemada numa temperatura de 600 °C durante 4 horas, pois apresentava alto teor de perda ao fogo.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação de amostras

Nos ensaios de variação de condutividade elétrica, de determinação do teor fixado de CaO e de avaliação de formação de C-S-H em solução de Ca(OH)₂ foram utilizadas amostras de sílica ativa, quartzo e CBCA e de misturas entre sílica ativa e quartzo.

Para avaliar a formação de C-S-H foi utilizado um procedimento baseado no trabalho de Yu *et al.*, (1999), para preparação de amostras. Foi preparado 0,5 litro de solução com 5 g de Ca(OH)_2 e 5 g de material ensaiado (sílica ativa, quartzo e CBCA). Essas soluções foram colocadas em frascos Erlenmeyer de plástico vedados dentro de uma estufa durante 7 dias e na temperatura de $\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, a solução foi filtrada, o resíduo secou em temperatura ambiente e foram feitas análises que mostraram a presença de carbonato de cálcio. Para evitar essa formação, o procedimento foi repetido e o resíduo permaneceu dentro do dessecador em vácuo até a sua secagem, durante aproximadamente 7 dias, e logo após os resíduos foram submetidos às técnicas de DRX e de FTIR.

Foram moldadas amostras de pastas cimentícias com diversas substituições de cimento por materiais silicosos (sílica ativa, quartzo e CBCA) em recipiente de plástico com tampa. E após o processo de cura foram realizados testes de DRX, TGA, DTA, FTIR e MEV nas amostras. As proporções dos materiais utilizados para moldar as amostras estão descritas na Tabela 4.1. Foi utilizado fator água/aglomerante de 0,4 e, para fazer a substituição do cimento por materiais silicosos, foi utilizada a massa específica. Após a moldagem, as amostras ficaram em processo de cura durante 30 dias, dentro de uma estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$, conforme mostra a Figura 4.2. Recipientes com água foram colocados dentro das caixas de cura com o intuito de evitar a redução da umidade durante a cura. Parte dessas amostras permaneceu em processo de cura ambiente durante 150 dias, totalizando 180 dias de cura. Após a cura, foram retiradas amostras do interior do corpo de prova. Essas amostras foram moídas, peneiradas na peneira de # 200 e colocadas em recipientes de plástico.

Tabela 4.1 – Massa (g) de materiais utilizados para confecção das diferentes amostras curadas dentro da estufa.

Amostras	Cimento	Sílica ativa	Quartzo moído	CBCA	Água
Referência	400	0	0	0	160
Sílica ativa	5%	380	13,5	0	160
	10%	360	25,5	0	160
	15%	340	38,5	0	160
	20%	320	51,0	0	160
Quartzo 20%	320	62,0	0	0	160
CBCA 20%	320	0	0	43,5	160



Figura 4.2 – Amostra da pasta cimentícia moldada em recipiente de plástico e curada em estufa durante 30 dias a 60 °C.

4.2.2 Ensaios para avaliação de atividade pozolânica

Os métodos utilizados para avaliar a atividade pozolânica foram: os ensaios de variação da condutividade elétrica, os ensaios de teor fixado de CaO, DRX, TGA/DTA, FTIR, MEV, os ensaios de resistência à compressão e os de resistência à tração na flexão. A metodologia dos ensaios será descrita a seguir.

Variação da condutividade elétrica

Para a realização dos ensaios de variação de condutividade foi utilizado um medidor de condutividade em soluções aquosas, da marca Digimed, com compensação de temperatura onde o medidor converte a corrente em qualquer temperatura para uma corrente medida a 25 °C. Foram realizados diversos ensaios de variação de condutividade elétrica para a estimativa da pozolanicidade, de acordo com o método proposto por Luxán *et al.* (1989a). Nestes ensaios, um frasco Erlemeyer de plástico com solução de hidróxido de cálcio é mantido sob agitação em um prato com aquecimento. Um termômetro é utilizado para controlar a variação da temperatura da solução. O medidor de condutividade é inserido no frasco com a solução. Os ensaios foram realizados com uma solução de Ca(OH)₂, conseguida a partir da adição de 2 g de Ca(OH)₂ em 200 mL de água destilada. Após esta dissolução, adiciona-se água destilada até completar 1 L e, posteriormente, a solução passa por um processo de filtragem. O ensaio é realizado com 200 ml da solução filtrada, mantidos em agitação e aquecidos a 40 °C. Nesses ensaios de variação de condutividade elétrica, foram analisados os efeitos da temperatura (40, 60 e 80 °C), da agitação da solução (com e sem agitação), da quantidade de massa de amostra adicionado à solução (1, 2 e 5 g) e do tipo de material (sílica ativa, quartzo moído e cinza de bagaço de cana-de-açúcar), avaliados em diversos tempos. Depois desses ensaios preliminares, os testes de variação de condutividade foram realizados na temperatura de 80 °C, utilizando 5 g de amostra (CBCA, sílica ativa, quartzo e diversas misturas de sílica ativa com quartzo) e com agitação. Esses parâmetros foram adotados, pois os materiais apresentam reatividade mais rápida nessas condições. Foi realizado também o ensaio com CBCA e água, no qual foi feita a subtração dos resultados da solução de Ca(OH)₂ + CBCA pela solução

de água + CBCA, obtendo a curva “CBCA corrigida”, de acordo com o procedimento adotado na literatura (PAYÁ *et al.*, 2001), para minimizar o efeito dos íons presentes na CBCA no valor de condutividade medida. Não foram realizados ensaios de correção para as amostras de sílica ativa e de quartzo.

Teor fixado de CaO (Método Chapelle modificado)

Os ensaios de teor fixado de CaO em meio aquoso foram realizados de acordo com a NBR 15895 (ABNT, 2010). Foi utilizado em cada ensaio 1 g de material a ser avaliado (CBCA, sílica ativa, quartzo e misturas de sílica com quartzo) e 2 g de CaO. Esse composto foi transferido para um frasco Erlenmeyer de 500 ml de plástico com tampa e 250 ml de água isenta de CO₂. Esse frasco foi colocado em um banho-maria com agitação a uma temperatura de 90 °C durante 16 h. Após este procedimento, a solução foi titulada com HCl usando fenolftaleína como indicador. Foram realizados diversos ensaios na UFMG e três ensaios no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland).

Para calcular o teor fixado de CaO também é realizado o ensaio com a amostra em branco, onde não se adiciona material a ser testado na mistura de água e CaO. Os resultados dessa amostra são utilizados para comparar com os resultados da amostra a ser testada. O cálculo do índice de atividade pozolânica é referente ao teor de hidróxido de cálcio fixado, em miligramas (mg) de Ca(OH)₂ por grama (g) de material e calculado utilizando a fórmula a seguir:

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c\} / m_2 \cdot 1,32 \quad (4.1)$$

Onde $I_{\text{Ca(OH)}_2}$ é o índice de atividade pozolânico Chapelle obtido no ensaio, m_2 é a massa do material pozolânico utilizado no ensaio (nesse trabalho foi utilizado 1 g). V_3 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco, expresso em mililitros (mL); V_2 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com a amostra ensaiada, expresso em mililitros (mL); F_c é o fator de correção do HCl para concentração de 0,1 M. Para corrigir o HCl utiliza-se 25 mL de solução de carbonato de sódio e alaranjado de metila como indicador e calcula-se o fator de correção utilizando a seguinte fórmula:

$F_c = 25 / V_s$, onde V_s é o volume real da solução de HCl gasto na titulação, expresso em mililitros (mL); 1,32 é a relação molecular $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$. Quanto maior o volume de HCl gasto para titular a solução, menor é o teor fixado de CaO obtido pela amostra.

Difração de raios X

As determinações do padrão de difração de raios X das amostras foram realizadas em um Difratorômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Foi utilizado um software de distribuição livre, M.A.U.D., para remoção do ruído de fundo das difrações e para conferir a localização dos picos de intensidade de difração.

Análises térmicas: TGA/DTA

As análises térmicas TGA e DTA foram realizadas no equipamento SDT Q 600, TAInstruments (TG/DSC simultâneo). Foi utilizada taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de N_2 ultra puro com vazão de $75 \text{ mL}/\text{min}$ e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada análise foi utilizado $\sim 15 \text{ mg}$ de amostra de pasta de cimento com diferentes teores de substituição. A quantificação das fases, em especial do hidróxido de cálcio, foi feita pela quantificação da perda de massa em intervalos de temperatura característicos de decomposição de cada constituinte.

Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada utilizando o equipamento Nicolet 6700 – Thermo Scientific. As análises foram realizadas nos resíduos secos da solução de Ca(OH)_2 e nas pastas cimentícias moídas. As amostras foram misturadas com KBr na proporção de 1:100 (amostra: KBr). Foram utilizadas duas técnicas: a de reflectância difusa (DRIFTS) e a de transmissão direta (TD). As varreduras ocorreram entre 4000 e 500 cm^{-1} para transmissão difusa e entre 4000 e 600 cm^{-1} para transmissão direta, e com resolução de 4 cm^{-1} para as duas técnicas.

Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da microestrutura das pastas cimentícias com diversas substituições de cimento por materiais silicosos (sílica ativa, quartzo moído e CBCA) na idade de 30 dias de cura, as amostras foram cortadas com serra diamantada e embutidas em resina acrílica. As superfícies das amostras foram lixadas (# 1200, # 2500 e # 4000) e depois foram polidas com solução de alumina (1,0 μm). Após o polimento, as amostras foram colocadas no banho de ultrassom para a retirada das partículas soltas.

As imagens foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM3000, com elétrons retroespalhados (BSE), tensão de aceleração de 15 kV e ampliação de 250x. Para poder analisar uma área maior da amostra, foi escolhida a baixa ampliação. Para a realização da segmentação das imagens, foi utilizado o software ImageJ e o histograma em escala de cinza.

Ensaio de resistência mecânica

Para realizar os ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão, foram moldados corpos de prova prismáticos (25x25x120 mm^3) de pastas cimentícias com diversas substituições em massa de cimento por materiais silicosos (sílica ativa, quartzo moído e CBCA), nas quais as proporções dos materiais utilizados para moldar as amostras estão descritas na Tabela 4.2. Foi utilizado fator água/aglomerante de 0,3 e as amostras ficaram em processo de cura úmida durante 90 dias. Foram realizados ensaios para a determinação da tensão de tração na flexão utilizando-se equipamento INSTRON, modelo 5582. O espaçamento entre os apoios foi de 100 mm e foi utilizada velocidade constante do cabeçote da máquina de 1 mm/min. O valor da tensão máxima antes da ruptura foi determinado automaticamente. Foram realizados 6 ensaios para cada condição e foi desconsiderado o menor valor de resistência para cada condição com o intuito de minimizar o efeito de problemas de moldagem dos corpos de prova.

Os ensaios de compressão foram realizados em máquina EMIC utilizando-se dispositivo específico para compressão. As amostras utilizadas nos ensaios de compressão foram as amostras rompidas nos ensaios de flexão. Dessa forma, a seção das amostras foi

mantida constante ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) e o comprimento útil para os ensaios de compressão foi limitado pelo dispositivo de compressão em 40 mm. Assim, a região próxima da fratura em flexão (meio) não sofre compressão, apenas o volume das extremidades das amostras. Foram realizados 12 ensaios para cada condição.

Tabela 4.2 – Proporção em massa (g) de materiais utilizados para confecção das diferentes amostras prismáticas.

Amostras	Cimento	Sílica ativa	Quartzo moído	CBCA	Água
Referência	1200	0	0	0	360
Sílica ativa	5%	1140	60	0	360
	10%	1080	120	0	360
	15%	1020	180	0	360
	20%	960	240	0	360
Quartzo 20%	960	0	240	0	360
Mistura 1 (20%)	960	40	200	0	360
Mistura 2 (20%)	960	80	160	0	360
CBCA 20%	960	0	0	240	360

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Massa específica

A massa específica do cimento Portland (CPI-S), da sílica ativa, do quartzo e da cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi medida com picnômetro a hélio. Os resultados da massa específica dos materiais são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Massa específica da sílica ativa, da CBCA, do quartzo e do cimento.

Amostras	Massa específica
Cimento	3,73 g/cm ³
Sílica ativa	2,40 g/cm ³
Quartzo	2,895 g/cm ³
CBCA	2,051 g/cm ³

5.1.2 Composição química

O cimento, a sílica ativa e a CBCA foram submetidos à caracterização química quantitativa dos seus constituintes por fluorescência de raios X e pelo ensaio de perda ao fogo (LOI), para determinação do teor de carbono. A caracterização do quartzo foi realizada por digestão multiácida – ICP OES/ICP MS. Os resultados da composição química quantitativa dos materiais utilizados são mostrados na Tabela 5.2. Observa-se que o quartzo e a sílica ativa são compostos basicamente por SiO₂. A sílica também é o principal composto da CBCA, porém há um teor significativo de Fe₂O₃ e de Al₂O₃.

Tabela 5.2 – Composição química do cimento, da sílica ativa, do quartzo e da CBCA.

AMOSTRAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
CIMENTO CPI - S	19,6	4,77	3,05	61,4	2,23	0,25	0,12	19,6
SÍLICA ATIVA	94,7	0,24	0,07	0,97	1,29	0,03	0,09	2,81
QUARTZO	96	-	-	-	-	-	-	-
CBCA	72,3	5,52	10,8	1,57	1,13	3,68	1,11	1,52

5.1.3 Granulometria

A distribuição granulométrica dos materiais foi obtida utilizando-se um granulômetro a laser CILAS 1064, utilizando teoria de Fraunhofer. Os resultados da análise granulométrica dos materiais utilizados são apresentados na Figura 5.1 e na Figura 5.2. São apresentadas as curvas de massa cumulativa em função do diâmetro das partículas (Figura 5.1) e a frequência em função do diâmetro (Figura 5.2). Observa-se que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta partículas menores do que os outros materiais. A maior parte da massa da CBCA é constituída por partículas menores que 10 μm . A sílica ativa e o quartzo moído apresentam 50% da massa passante menor que $\sim 12 \mu\text{m}$. Entretanto, o quartzo apresenta distribuição de partículas ao longo de uma faixa de diâmetros maior que a sílica ativa. Já o cimento apresenta 50% da massa passante menor que 16,3 μm . Os diâmetros médios das partículas são $\sim 4,3 \mu\text{m}$ para a CBCA, $\sim 12,2 \mu\text{m}$ para a sílica ativa, $\sim 12,8 \mu\text{m}$ para o quartzo e $\sim 20,5 \mu\text{m}$ para o cimento CPI-S.

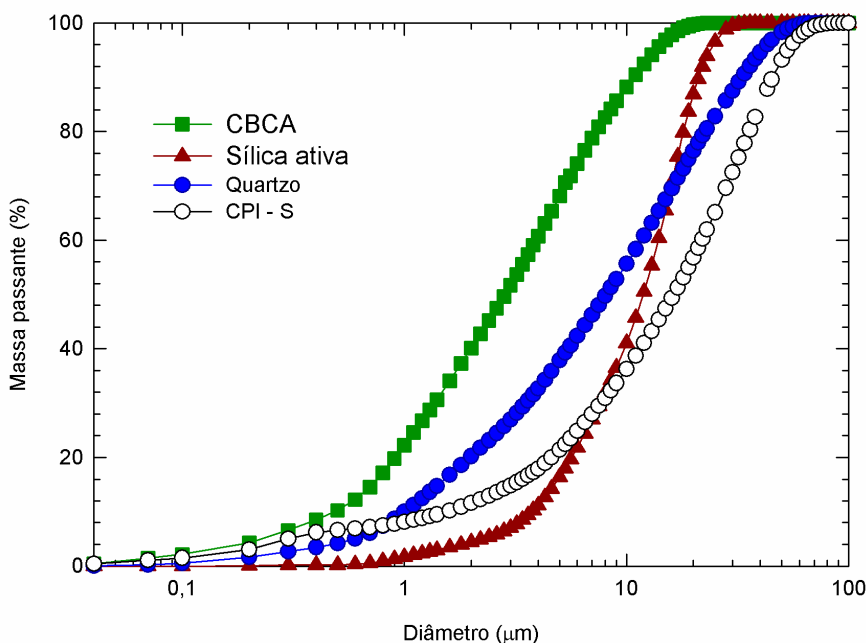


Figura 5.1 – Curvas granulométricas (massa passante x diâmetro) dos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e CPI-S.

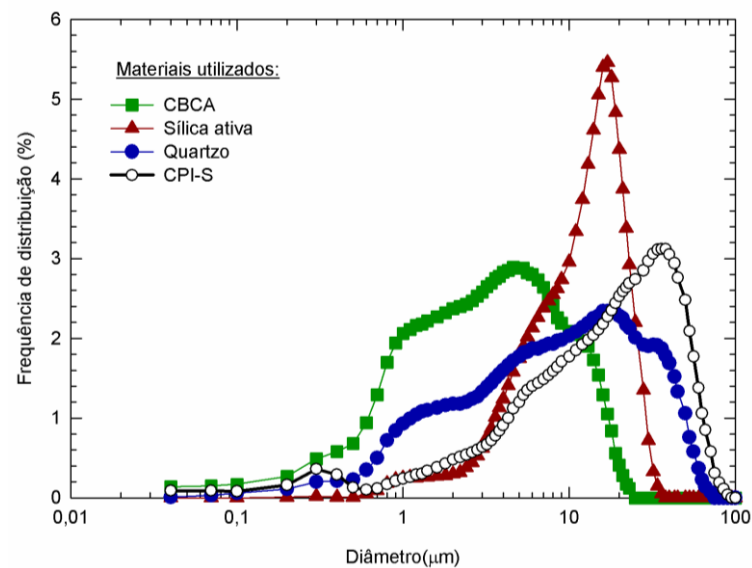


Figura 5.2 – Curvas granulométricas (frequência de distribuição x diâmetro) dos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e CPI-S.

5.1.4 Superfície específica

A superfície específica dos materiais foi determinada pelo método B.E.T.. Foi utilizado o equipamento Quantachrome instruments (Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer) e temperatura de até 200 °C. Os resultados da superfície específica da sílica ativa, do quartzo e da CBCA são mostrados na Tabela 5.3. Quanto maior a superfície específica maior a reatividade do material. A sílica ativa apresentou a maior superfície específica e a amostra de quartzo a menor. Já no ensaio de granulometria os diâmetros médios obtidos das partículas foram ~ 4,3 μm para a CBCA, ~ 12,2 μm para a sílica ativa e ~12,8 μm para o quartzo. Conforme Cordeiro (2006), materiais com granulometrias próximas podem apresentar superfícies específicas diferentes, devido a vazios internos e a morfologia das partículas (CORDEIRO, 2006).

Tabela 5.3 – Superfície específica da sílica ativa, da CBCA, do quartzo e do cimento.

Amostras	Superfície específica
Sílica ativa	18,857 m ² /g
Quartzo	1,998 m ² /g
CBCA	7,575 m ² /g

5.1.5 Estrutura

As difrações de raios X dos materiais foram realizadas utilizando um Difratorômetro Philips, modelo PW1710, e foi utilizado radiação $\text{CuK}\alpha$; foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 4° até $90^\circ 2\theta$.

A Figura 5.3 mostra o difratograma do cimento comum (CPI-S) com seus principais constituintes identificados, da areia do IPT (quartzo), da CBCA e da sílica ativa. Observa-se que a sílica ativa apresenta padrão de difração amorfo, enquanto o quartzo apresenta o padrão de difração característico dessa fase. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar também apresenta padrão de difração cristalino e os picos observados coincidem com os verificados na difração do quartzo.

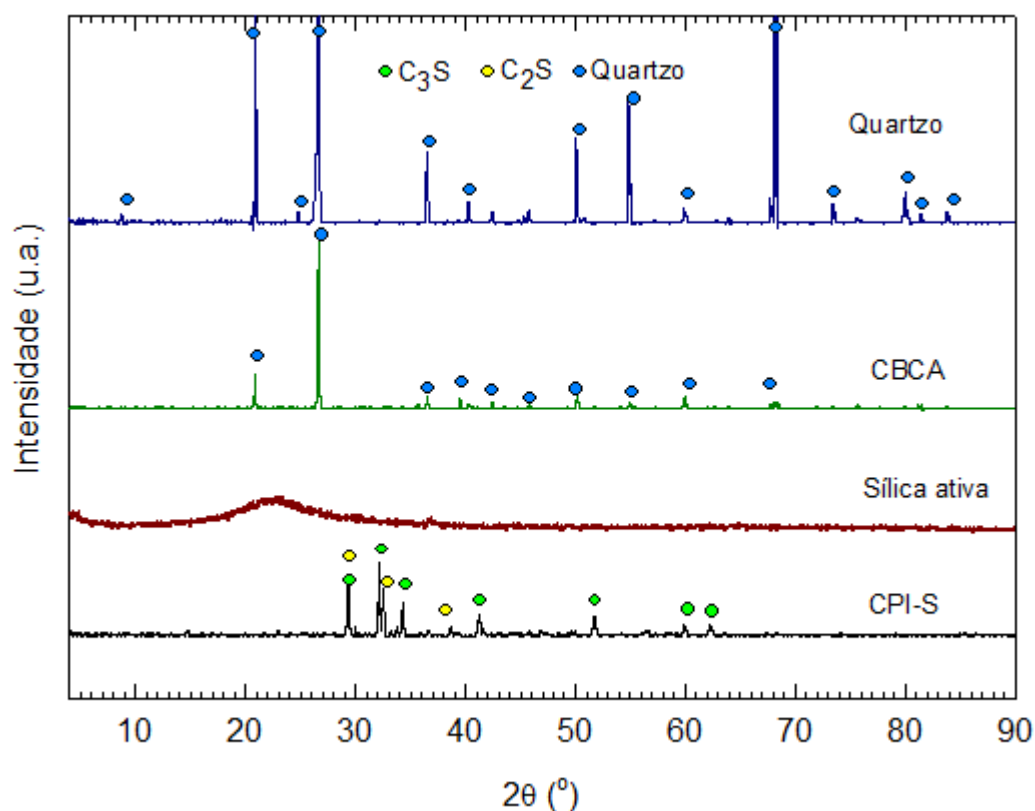
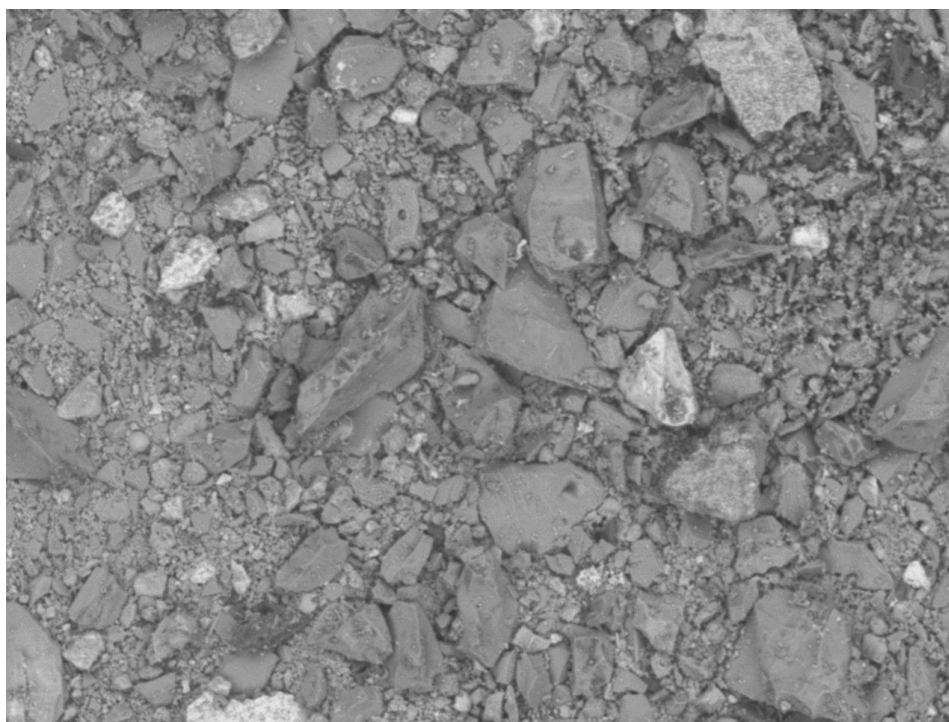


Figura 5.3 – Difratogramas de raios X do cimento comum (CPI-S), da sílica ativa, da CBCA e do quartzo (areia).

5.1.6 Morfologia

Foram realizadas imagens utilizando MEV nas amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (Figura 5.4), de quartzo moído (Figura 5.5) e de sílica ativa (Figura 5.6). Essas imagens foram geradas por elétrons retroespalhados e foi utilizado aumento de 1000x. Nas imagens do quartzo e da sílica ativa é possível observar que o tom de cinza é uniforme em toda a amostra, enquanto que a cinza de bagaço de cana-de-açúcar apresenta diferentes contrastes, indicando heterogeneidade da composição química. Além disso, a morfologia das partículas da amostra de CBCA e da amostra de quartzo é similar, apresentando formato prismático. Já a amostra de sílica ativa apresenta partículas com formato arredondado e com dimensões inferiores a dos outros materiais (CBCA e quartzo).



TM3000_3909 2015/10/05 14:25 F D5,6 x1,0k 100 um
CEFET-MG - DET

Figura 5.4 – Imagens do MEV da amostra de CBCA com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.

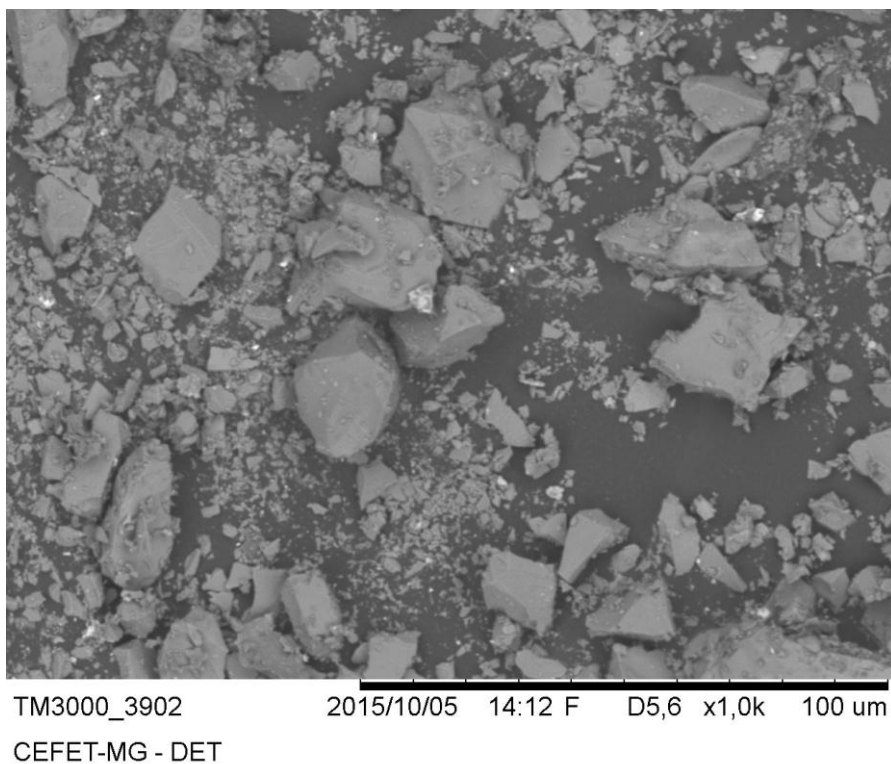


Figura 5.5 – Imagens do MEV da amostra de quartzo com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.

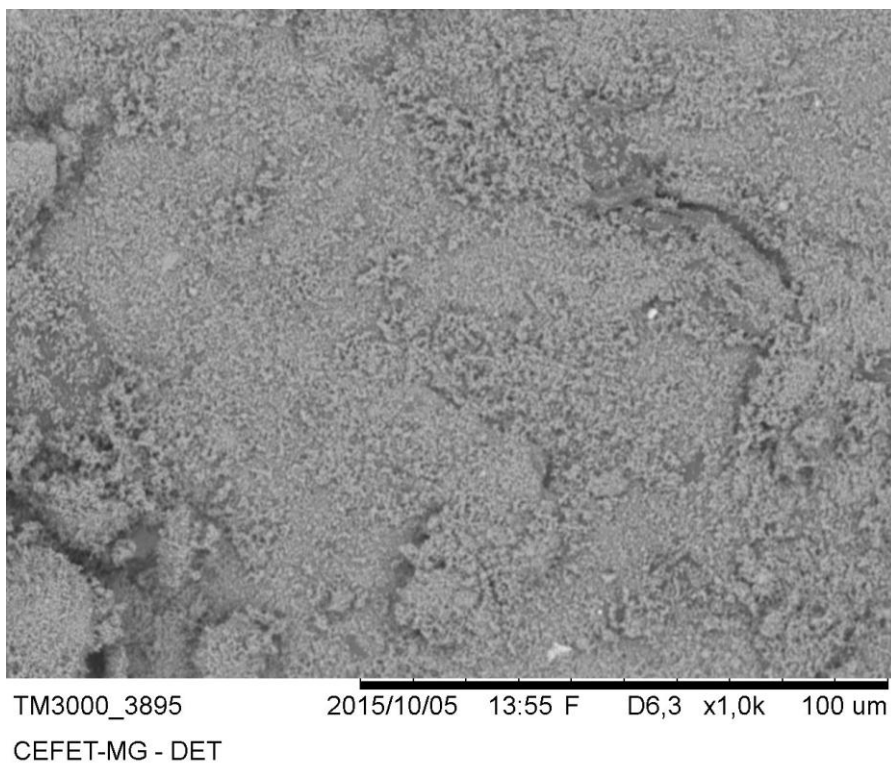


Figura 5.6 – Imagens do MEV da amostra de sílica ativa com elétrons retroespalhados e aumento de 1000x.

5.2 Ensaio de variação de condutividade elétrica

A Figura 5.7 apresenta os resultados de diversos ensaios de variação de condutividade em uma amostra de 5 g de sílica ativa, temperatura de 40 °C, com agitação e durante ~ 6 horas. Observa-se uma pequena dispersão dos pontos experimentais em diversos ensaios, mas a curva de tendência é observada em todos os ensaios. De acordo com Luxan *et al.* (1989a), pode-se utilizar esse ensaio para avaliar a pozolanicidade dos materiais, medindo a variação de condutividade antes e após dois minutos de ensaio. Quando a variação é menor que 0,4 mS/cm, o material não apresenta pozolanicidade; quando a variação de condutividade está entre 0,4 e 1,2 mS/cm, a pozolanicidade é variável; e quando a variação for maior ou igual a 1,2 mS/cm, o material apresenta boa pozolanicidade. O resultado mostra que a sílica ativa, composta por ~ 95% de SiO₂ amorfo e com tamanho médio de partícula de ~ 12 µm, apresenta uma variação de condutividade de ~ -0,9 mS/cm. Isso classificaria este material como material de pozolanicidade variável (LUXAN *et al.*, 1989a). Entretanto, este material apresenta variação de condutividade de ~ 1,2 mS/cm após 1200 s. Este valor de variação de condutividade é indicado como de boa pozolana (LUXAN *et al.*, 1989a). Além do mais, variações maiores do que 6 mS/cm são observadas após longos períodos de tempo (> 20.000 s) sugerindo que a reação continua ocorrendo.

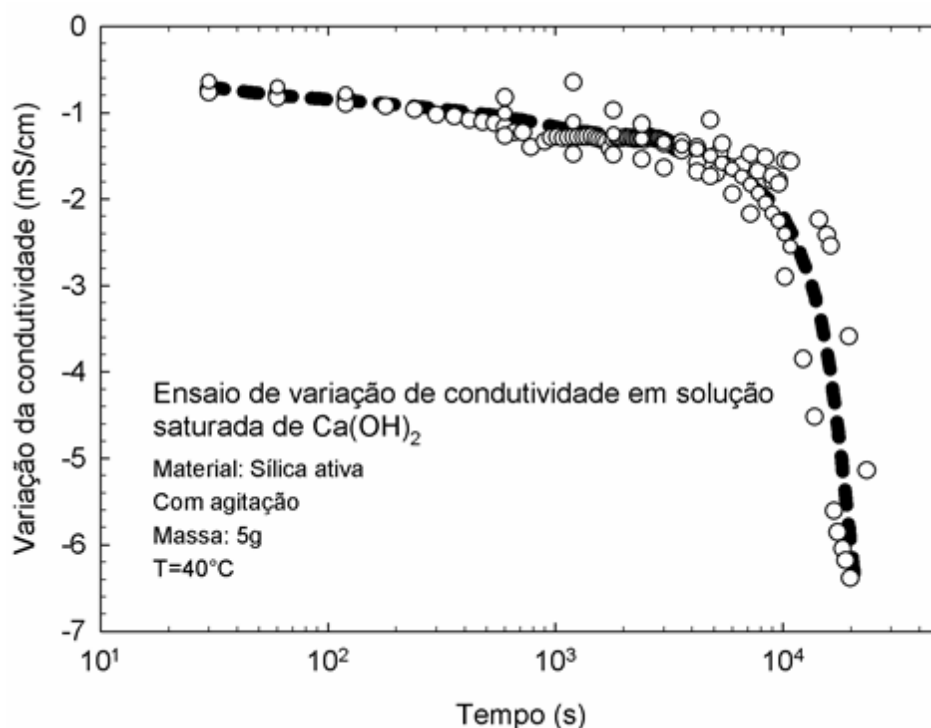


Figura 5.7 – Ensaio de variação de condutividade em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 5 g de sílica ativa, com agitação e temperatura de 40 °C.

A Figura 5.8 apresenta os dados de variação de condutividade em ensaios realizados com diferentes quantidades de amostra (1, 2 e 5 g) de sílica ativa. Os resultados mostram aumento da variação da condutividade com o aumento da massa da amostra. O efeito da massa da amostra na variação da condutividade foi avaliado por Luxan *et al.* (1989a). Esses pesquisadores observaram que a variação da condutividade é diretamente proporcional à massa da amostra. Os resultados confirmam essa tendência. A variação da condutividade observada no ensaio com 2 g de amostra foi ~ 2,5 vezes menor do que a observada na amostra de 5 g. A variação da condutividade com amostra de 1 g foi menor do que o previsto até ~ 5000 s e maior do que o previsto após ~ 6000 s. Esta oscilação é atribuída a incertezas experimentais.

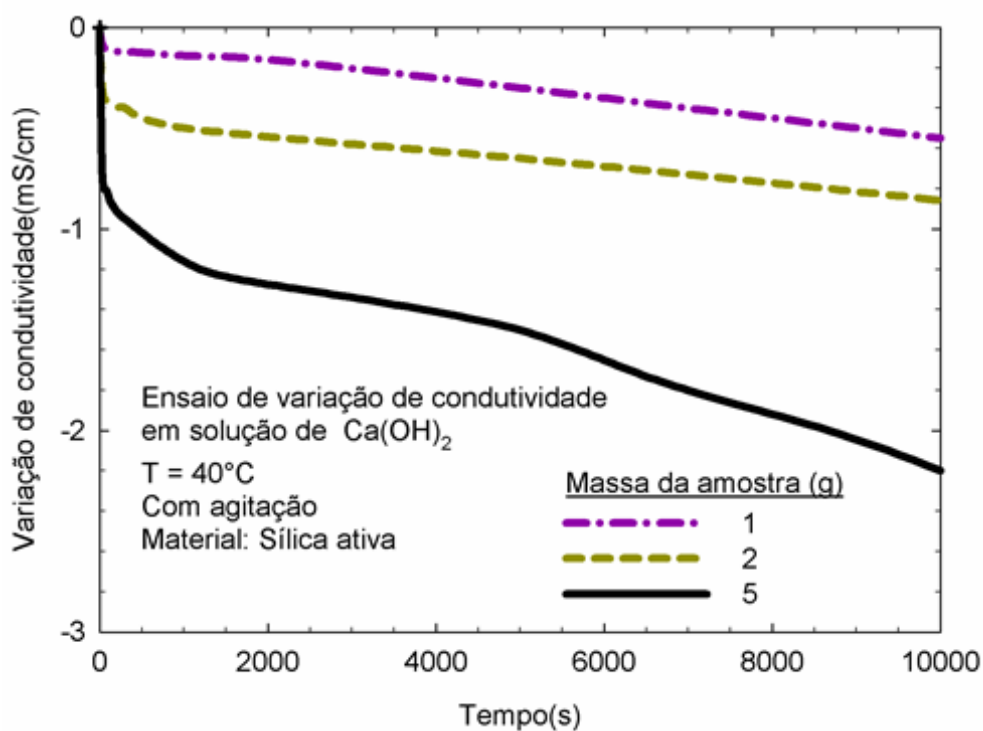


Figura 5.8 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes massas.

A Figura 5.9 mostra os dados de variação de condutividade em ensaios realizados com ou sem agitação da solução. Observa-se que a ausência de agitação diminui a cinética até ~ 5000 s. Entretanto, as variações da condutividade em ensaios com e sem agitação tendem a aproximar-se após 5000 s. A agitação da solução influencia na velocidade da reação. Essa influência pode estar relacionada a uma quebra da camada de produto da reação que envolve as partículas da amostra por meio da agitação.

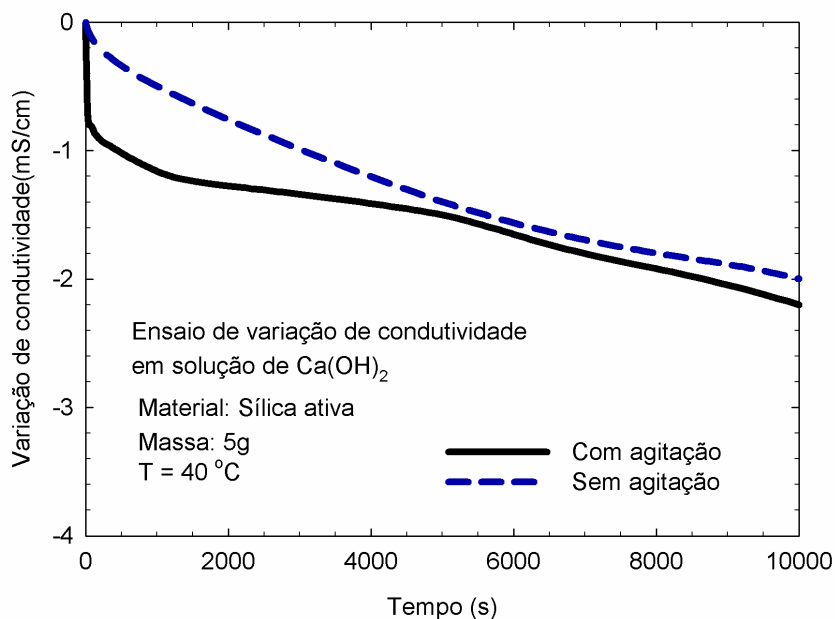


Figura 5.9 – Ensaio de variação de condutividade com e sem agitação.

A Figura 5.10 mostra os dados de condutividade em ensaios realizados em diferentes temperaturas (40, 60 e 80 °C). Observa-se que o aumento da temperatura diminui o valor da condutividade inicial da solução e aumenta a velocidade da reação. O ensaio realizado a 80 °C apresentou saturação na condutividade em ~ 1500 s, enquanto o ensaio a 40 °C não saturou até ~ 20000 s.

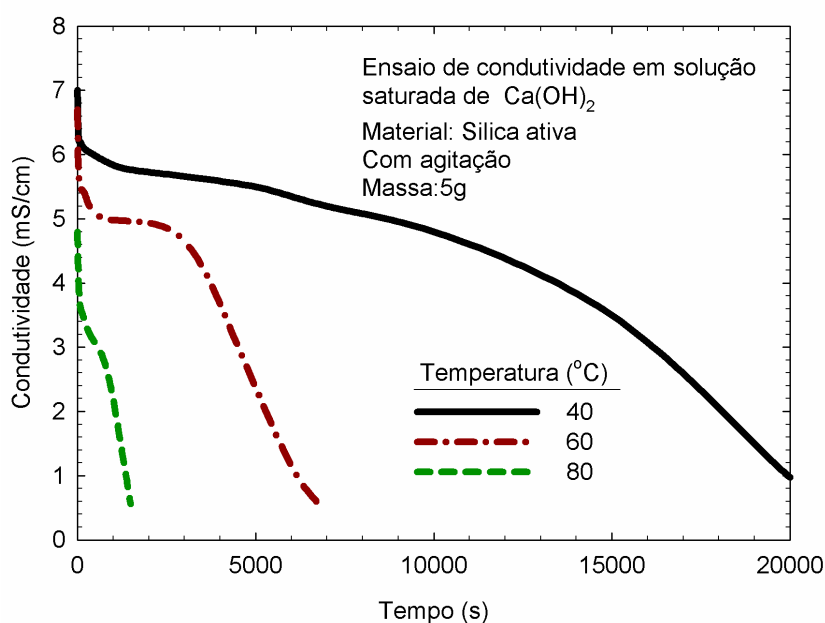


Figura 5.10 – Ensaio de condutividade com variação de temperatura.

A Figura 5.11 apresenta as curvas obtidas no ensaio de variação de condutividade em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para diferentes materiais (sílica ativa, CBCA e quartzo). O ensaio de variação da condutividade elétrica em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mostra que a CBCA é mais reativa do que o quartzo, porém menos reativa do que a sílica ativa.

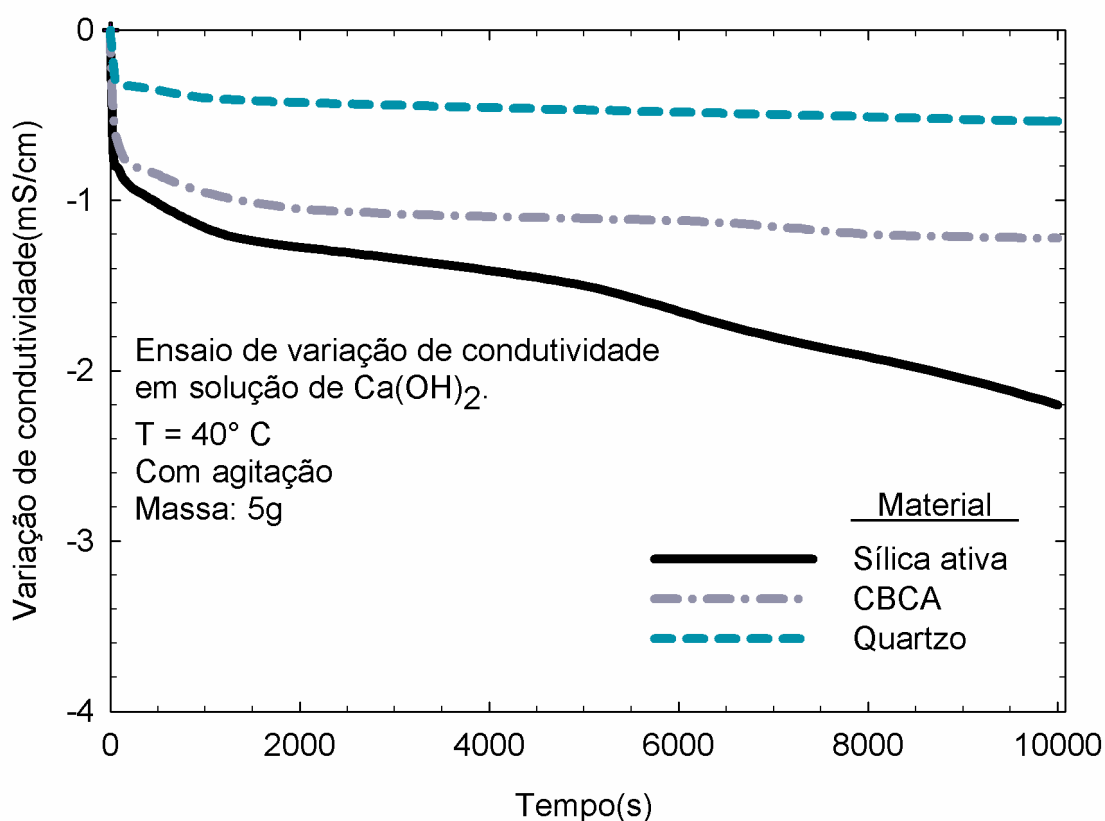


Figura 5.11 – Ensaio de variação de condutividade com diferentes materiais.

A partir destes resultados, foram realizados vários ensaios de variação de condutividade em 200 mL de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com agitação, temperatura de 80°C e 5 g de amostra (CBCA, quartzo, sílica ativa e misturas de quartzo com sílica). Foi necessário realizar ensaio de correção para amostra de CBCA, de acordo com o método descrito na literatura (PAYÁ *et al.*, 2001) para levar em consideração os íons presentes no material. A Figura 5.12 mostra as curvas obtidas nos ensaios de condutividade em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CBCA}$ e água + CBCA. A curva CBCA corrigida (vermelha) foi obtida a partir da subtração da curva CBCA + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (marrom) da curva CBCA + H_2O (verde). Os resultados mostram que a curva CBCA corrigida apresenta um decréscimo de condutividade maior que a curva CBCA + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ relacionada com o tempo. Pode-

se dizer que os outros constituintes da CBCA (Fe_2O_3 e Al_2O_3) podem alterar a condutividade da solução. Não foi necessário realizar ensaios de correção para as amostras de sílica ativa e de quartzo.

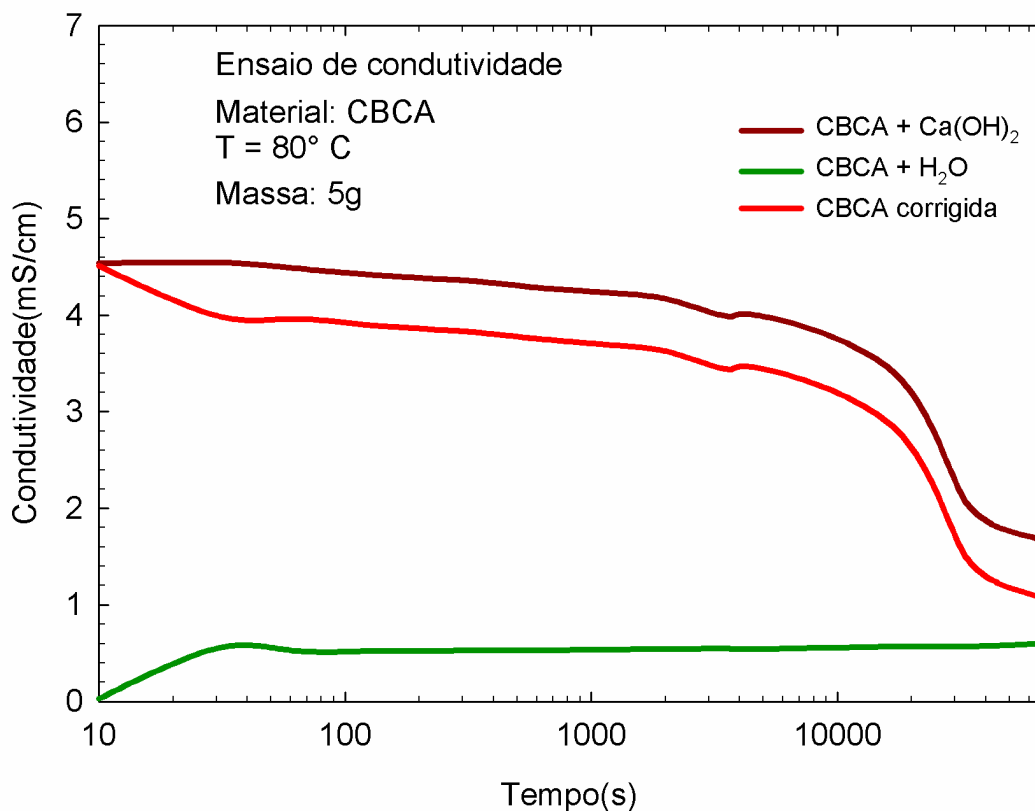


Figura 5.12 – Correção do ensaio de condutividade elétrica para solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com CBCA.

A Figura 5.13 mostra as curvas obtidas nos ensaios de variação de condutividade (mS/cm) até ~ 125 horas, realizados em amostras de CBCA corrigida, sílica ativa, quartzo e misturas de quartzo (Q) com sílica (SA). Todos os materiais apresentam atividade pozolânica após algum tempo. Entretanto, a velocidade da reação varia com o tempo. A sílica ativa apresenta reatividade mais rápida a partir de 8 minutos. Já o quartzo demanda maior tempo para que ocorra a reação pozolânica, ~ 17 horas. Observa-se que a reatividade da CBCA está entre a do quartzo e a da mistura de quartzo com sílica (4 g Q e 1 g S). Pode-se observar, ainda, na Figura 5.13, que foram marcadas duas linhas no gráfico, uma linha vertical marcando os 120 segundos (tempo) e outra horizontal marcando -2 mS/cm (variação de condutividade).

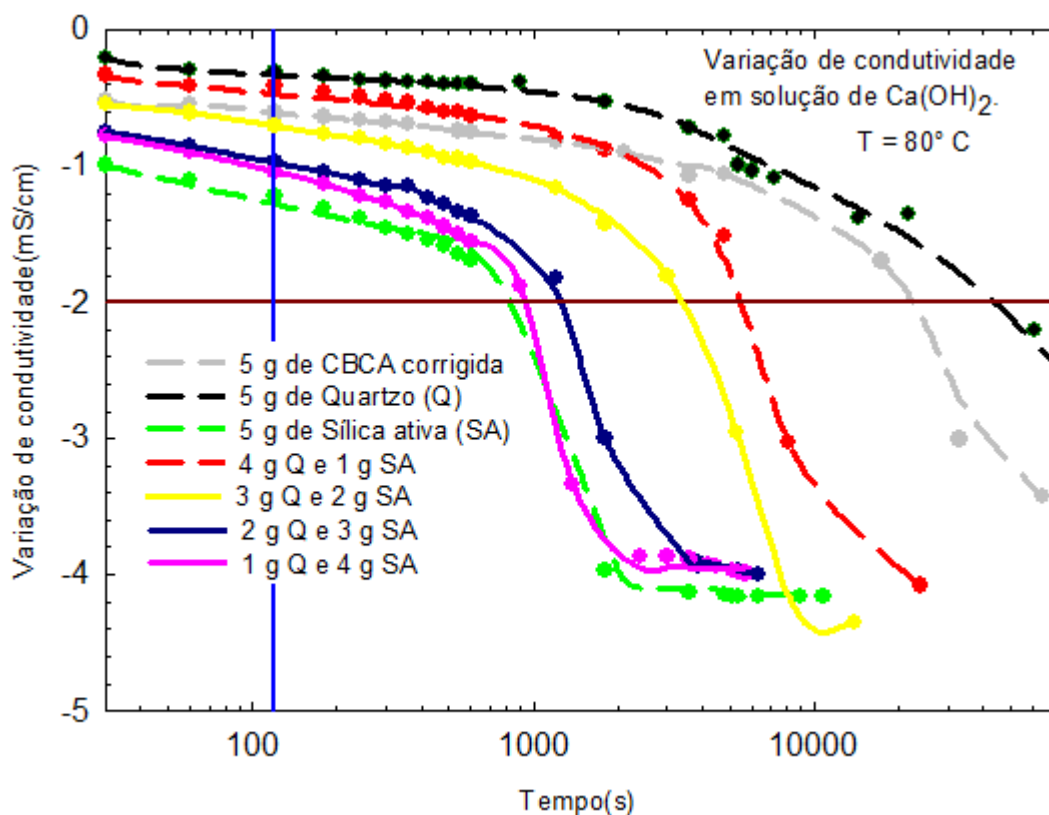


Figura 5.13 – Ensaio de condutividade elétrica em solução de Ca(OH)_2 com diversos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e misturas de sílica com quartzo.

A Figura 5.14 mostra o gráfico de variação de condutividade após 120 segundos de ensaio. Esse gráfico corresponde aos pontos determinados pela linha vertical a 120 segundos marcada na figura anterior. A linha de tendência mostra que quanto maior a porcentagem de sílica ativa, maior é a variação de condutividade. De acordo com Luxan *et al.* (1989a), esse tempo (120 s) é o necessário para avaliar e classificar a pozolanicidade do material.

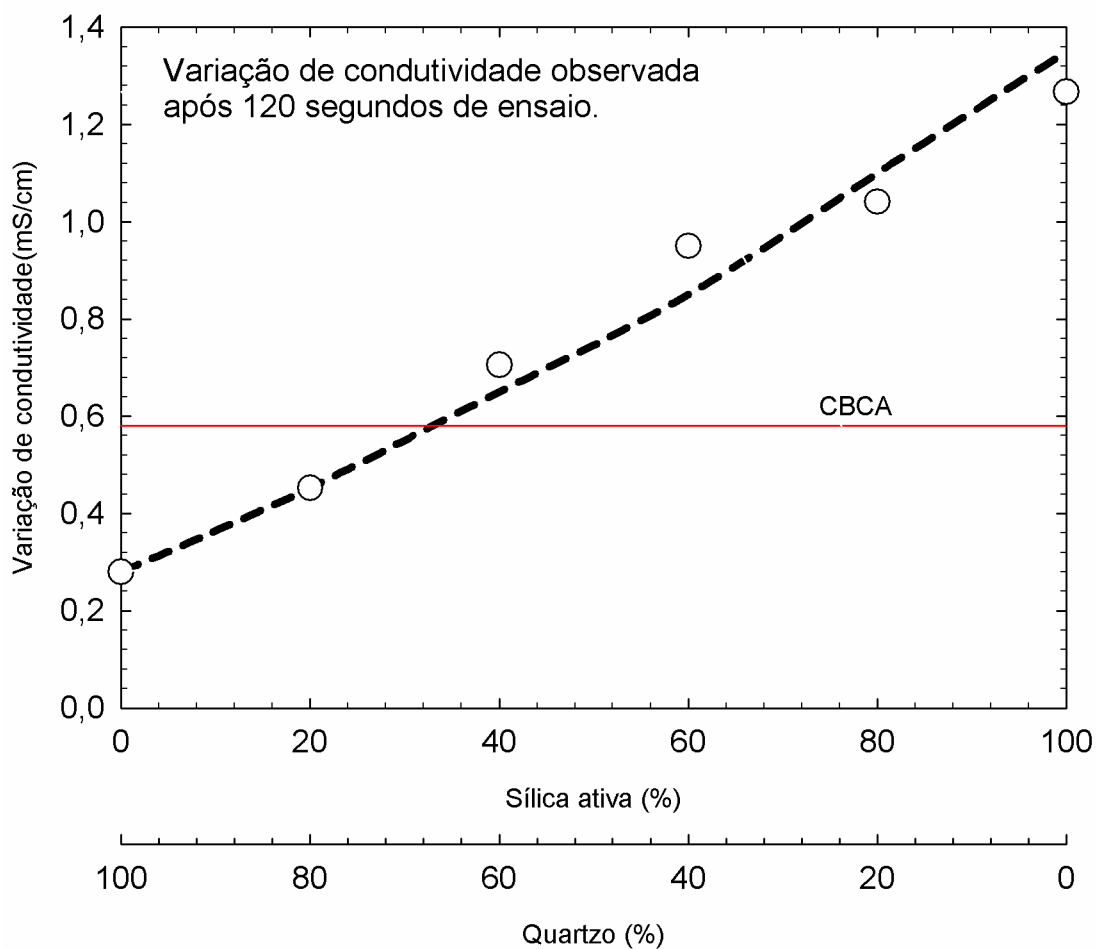


Figura 5.14 – Variação de condutividade observada após 120 segundos de ensaio.

A Figura 5.15 mostra o tempo necessário para as amostras analisadas apresentarem variação de condutividade de -2 mS/cm. A curva de tendência mostra que quanto maior a proporção de sílica, menor o tempo para chegar nessa variação de condutividade. Com o passar do tempo, todos os materiais analisados apresentam variação de condutividade de -2 mS/cm. A CBCA gasta ~ 23000 segundos para apresentar essa variação de condutividade. Em uma escala de tempo gasto para os materiais avaliados atingirem a condutividade, a amostra de CBCA está entre a com 20% de sílica e a com 0% de sílica.

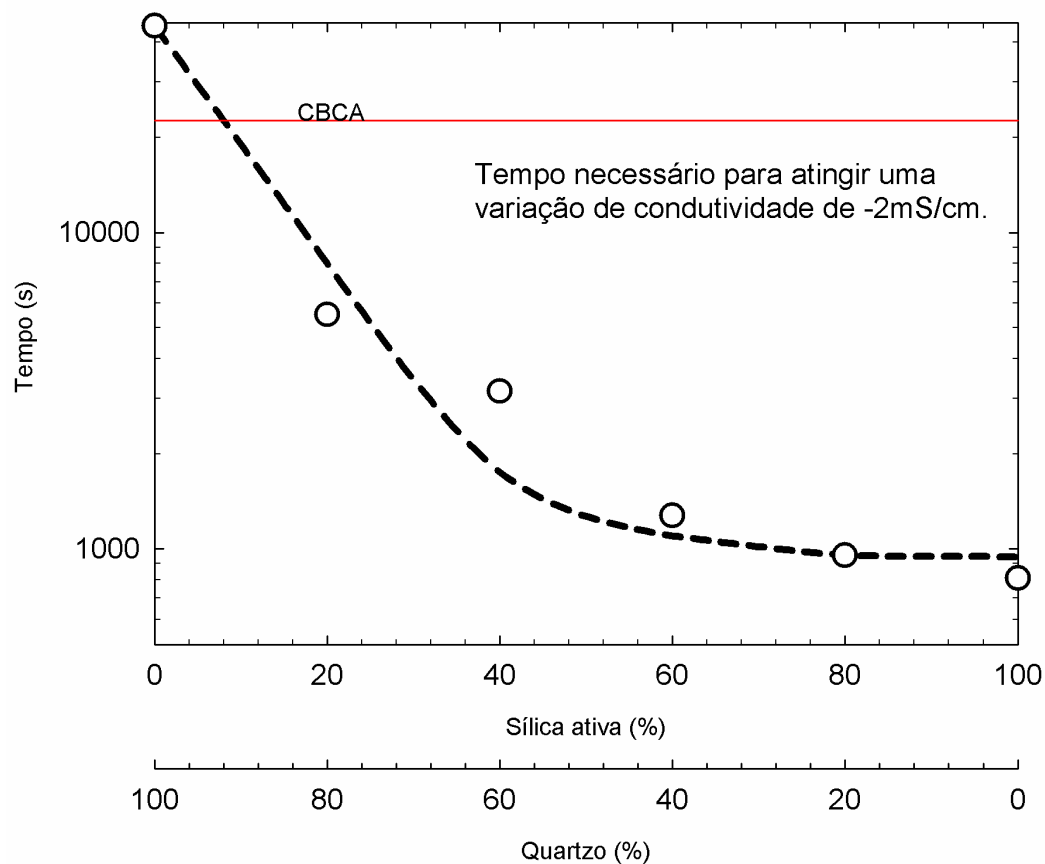


Figura 5.15 – Tempo necessário para atingir uma variação de condutividade de -2 mS/cm.

5.3 Teor fixado de CaO (Método de Chapelle modificado)

A Figura 5.16 mostra os resultados do teor de óxido de cálcio (CaO) consumido em mg por grama de material ensaiado (CBCA, sílica ativa, quartzo e diferentes misturas de sílica com quartzo). Inicialmente, foi traçada uma curva de tendência dos resultados obtidos e, depois, foi traçadas outras duas curvas paralelas, englobando os valores mínimos e máximos. Os ensaios da CBCA apresentaram uma grande variação nos resultados entre os valores de ~ 550 e ~ 1150 mg de CaO consumido/g. Entretanto os resultados encontrados na literatura de teor fixado de CaO para CBCA são diversificados, por exemplo Cordeiro *et al.*, 2008 estudaram diversas cinzas com diferentes superfícies específicas e encontrou valores de teor fixado de CaO que variam de 36 a 298 mg. Já Quarcione *et al.*, 2015 estudaram uma cinza de bagaço de cana-de-açúcar realizando vários ensaios e obteve valores variando de 143 a 568 mg os autores

sugeriram que os resultados dispersos obtidos está relacionado com a composição química heterogênea da CBCA.

Observa-se que a região de interseção entre os resultados dos ensaios com CBCA e a tendência para diferentes composições de sílica amorfa e cristalina localiza-se em região de maior concentração de sílica amorfa. Este resultado sugere que a CBCA apresenta comportamento mais próximo da sílica ativa do que do quartzo.

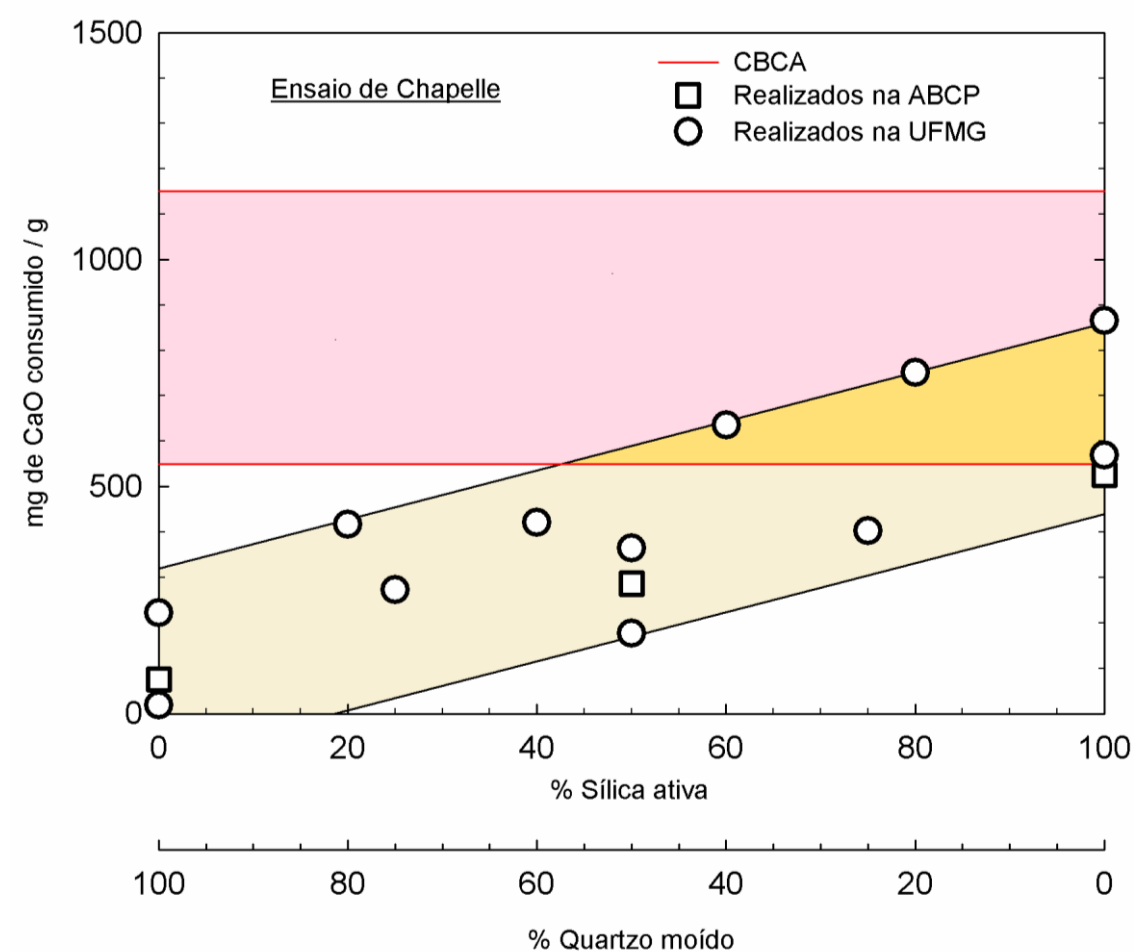


Figura 5.16 – Ensaio de teor de CaO consumido em meio aquoso com diversos materiais: CBCA, sílica ativa, quartzo e misturas de sílica com quartzo.

5.4 Difração de raios X dos resíduos da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A Figura 5.17 mostra as difrações de raios X obtidas dos materiais (CBCA e quartzo) e dos resíduos das amostras em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O quartzo apresenta o padrão de difração característico. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar também apresenta padrão

de difração cristalino, e os picos observados coincidem com os picos do quartzo. Nas difrações das soluções, os picos de Ca(OH)_2 , do quartzo e do C-S-H foram identificados nas difrações. Comparando a amostra de quartzo com a solução com quartzo, observa-se a formação dos picos de Ca(OH)_2 a $\sim 18^\circ$, 28° , 34° e 47° e os picos de C-S-H a $\sim 29^\circ$. Comparando a amostra de CBCA com a solução com CBCA, observa-se a formação dos picos do Ca(OH)_2 a $\sim 18^\circ$, 28° , 34° e 47° e o pico do C-S-H a $\sim 29^\circ$. A amostra com sílica só apresentou o pico de C-S-H a $\sim 29^\circ$. Todas as amostras formaram o pico de 29° , citado na literatura (LUXÁN *et al.*, 1989; QIJUN *et al.*, 1999), como sendo do C-S-H. Entretanto, não se pode identificar um composto com apenas um pico, e os outros picos principais do C-S-H estão coincidindo com outros compostos como o de Quartzo a $\sim 26^\circ$ e o do Ca(OH)_2 a $\sim 34^\circ$. Outro ponto a ser considerado, é que o pico a $\sim 29^\circ$ poderia ser de outro constituinte como o CaCO_3 que também apresenta pico característico a $\sim 29^\circ$.

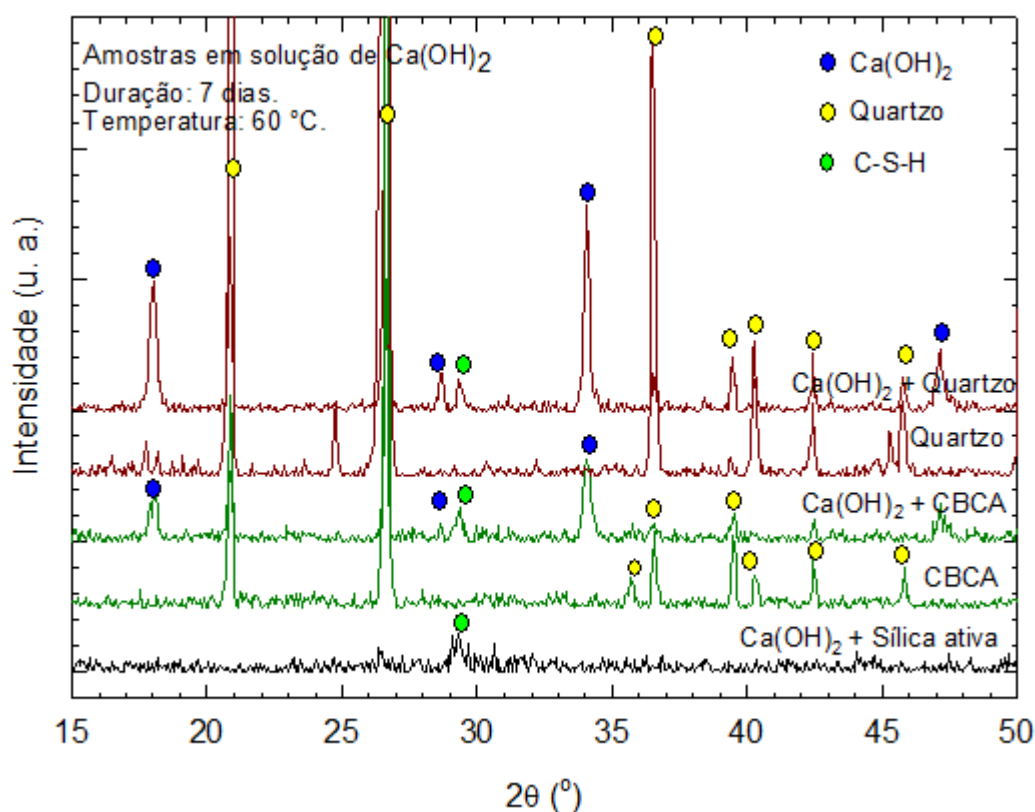


Figura 5.17 – Difrações de raios X do resíduo das soluções de Ca(OH)_2 com diversos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa) e difrações do quartzo e CBCA.

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho dos resíduos da solução de Ca(OH)_2

A Figura 5.18 mostra espectros de FTIR realizado por reflectância difusa (DRIFTS) e a Figura 5.19 mostra espectros de FTIR por transmissão direta (TD) dos resíduos filtrados das soluções de Ca(OH)_2 com diversos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa) e das amostras dos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa) via espectroscopia de infravermelho.

Nesses espectros, é possível verificar os picos correspondentes ao Ca(OH)_2 (3641 cm^{-1}), os picos de H_2O (entre 3570 e 3200 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}), os picos de Quartzo (1874 cm^{-1} , 1788 cm^{-1} , entre 1082 a 1172 cm^{-1} entre 778 a 798 cm^{-1}), os picos de CaCO_3 (entre 1497 a 1425 cm^{-1} e 878 cm^{-1}) e o pico de C-S-H (970 cm^{-1}). A amostra com sílica ativa não apresenta o pico de Ca(OH)_2 e nem os picos atribuídos ao Quartzo em nenhuma das técnicas. Entretanto, as amostras com quartzo e com CBCA apresentam esses picos, sendo o pico de Ca(OH)_2 maior para amostra de quartzo. Na DRIFTS todas as amostras apresentam o pico de C-S-H. E na técnica TD a amostra com quartzo não apresenta o pico C-S-H. Os ensaios de FTIR confirmaram a presença do pico característico do C-S-H (970 cm^{-1}) (Tantawy, 2015 e Villa *et al*, 2013) nas amostras com sílica ativa e CBCA nas duas técnicas utilizadas.

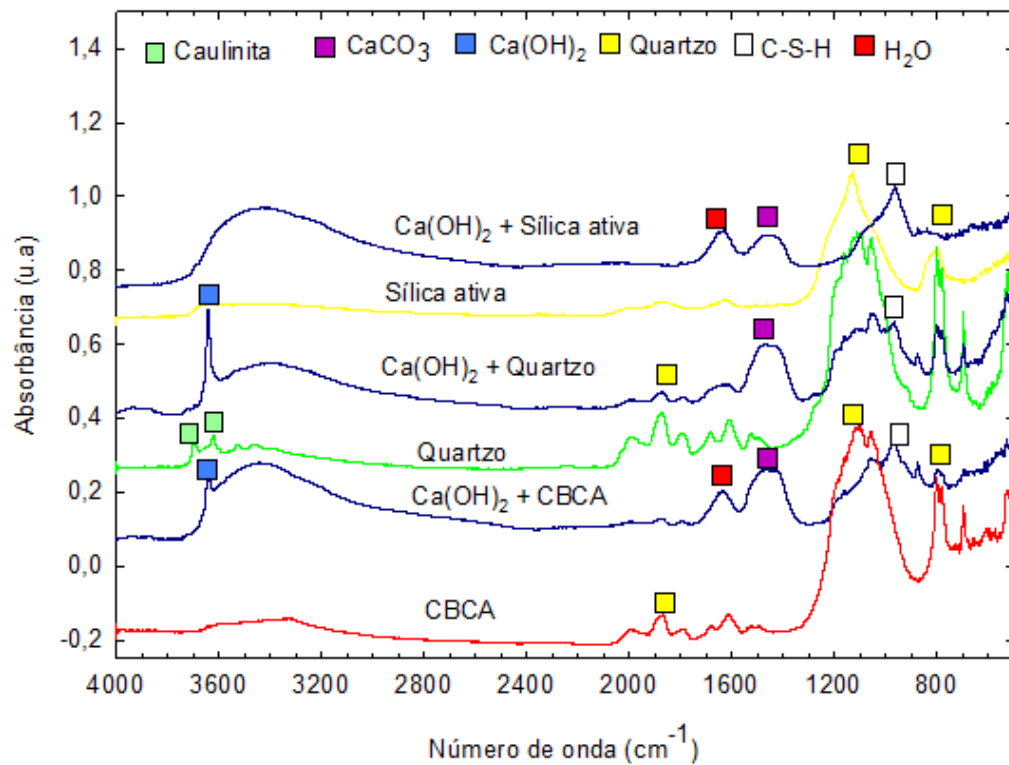


Figura 5.18 – Espectros de FTIR por refletância difusa obtidos dos resíduos filtrados das soluções de Ca(OH)₂ e dos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa).

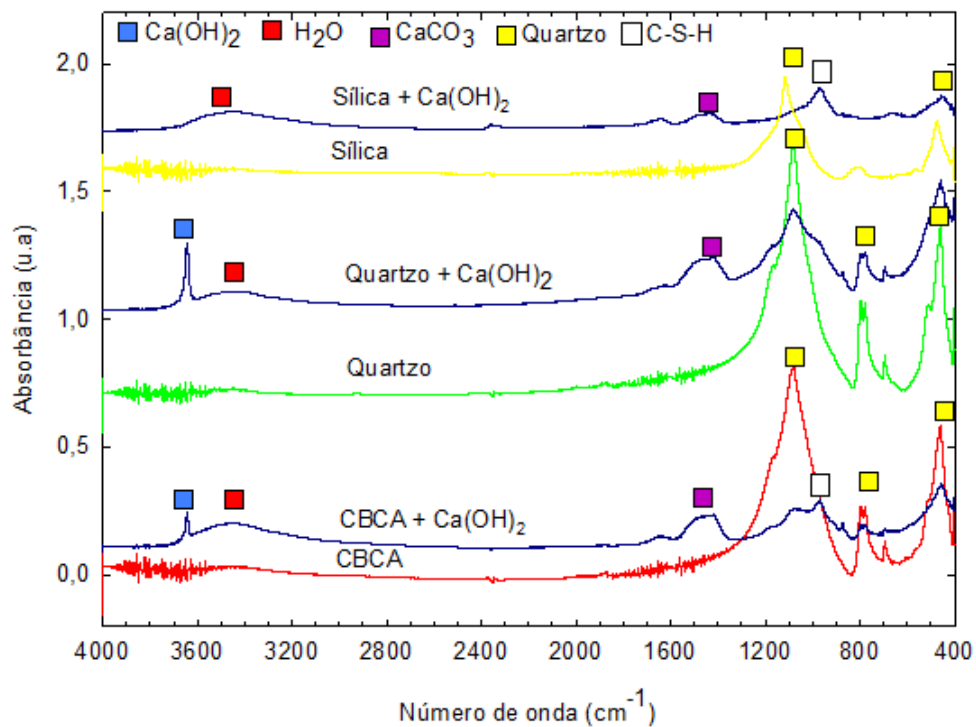


Figura 5.19 – Espectros de FTIR por transmissão direta obtidos dos resíduos filtrados das soluções de Ca(OH)₂ e dos materiais (quartzo, CBCA e sílica ativa).

5.6 Difrações de raios X em pastas cimentícias

A Figura 5.20 mostra as difrações de raios X realizadas nas pastas cimentícias com diversos teores de substituições (0, 5, 10, 15 e 20%) de cimento por sílica ativa, com 20% de substituição por quartzo e com 20% por CBCA. Os principais picos (Quartzo, Ca(OH)_2 , C-S-H e etringita) foram identificados nas difrações. Os picos de Quartzo foram identificados nas amostras com 20% de substituição por quartzo e por CBCA. Estes picos estão a $\sim 20^\circ$, 26° e 39° . Todas as amostras apresentaram picos de Ca(OH)_2 a $\sim 18^\circ$, 34° e 47° e picos de C-S-H a $\sim 29^\circ$ e 32° .

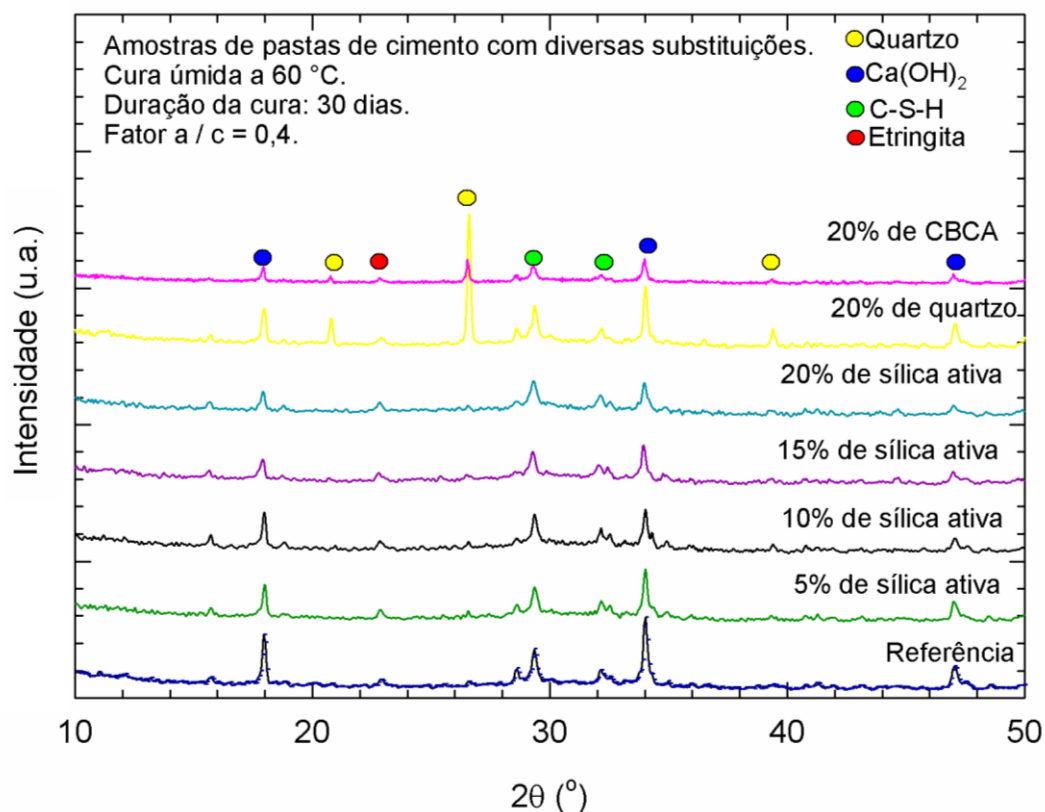


Figura 5.20 – Difrações de raios X das pastas cimentícias com diversos teores de substituições e 30 dias de cura.

A Figura 5.21 mostra as difrações de raios X realizadas nas pastas cimentícias com diversos teores de substituições (0, 5, 10, 15 e 20%) de cimento por sílica ativa, com 20% de substituição por quartzo e com 20% por CBCA, com 180 dias de cura. Os principais picos (Quartzo, Ca(OH)_2 , C-S-H e etringita) foram identificados nas

difrações. Os picos de Quartzo foram identificados nas amostras com 20% de substituição por quartzo e por CBCA. Estes picos estão a $\sim 20^\circ$, 26° e 39° . Todas as amostras apresentaram picos de Ca(OH)_2 a $\sim 18^\circ$, 34° e 47° e picos de C-S-H a $\sim 29^\circ$ e 32° .

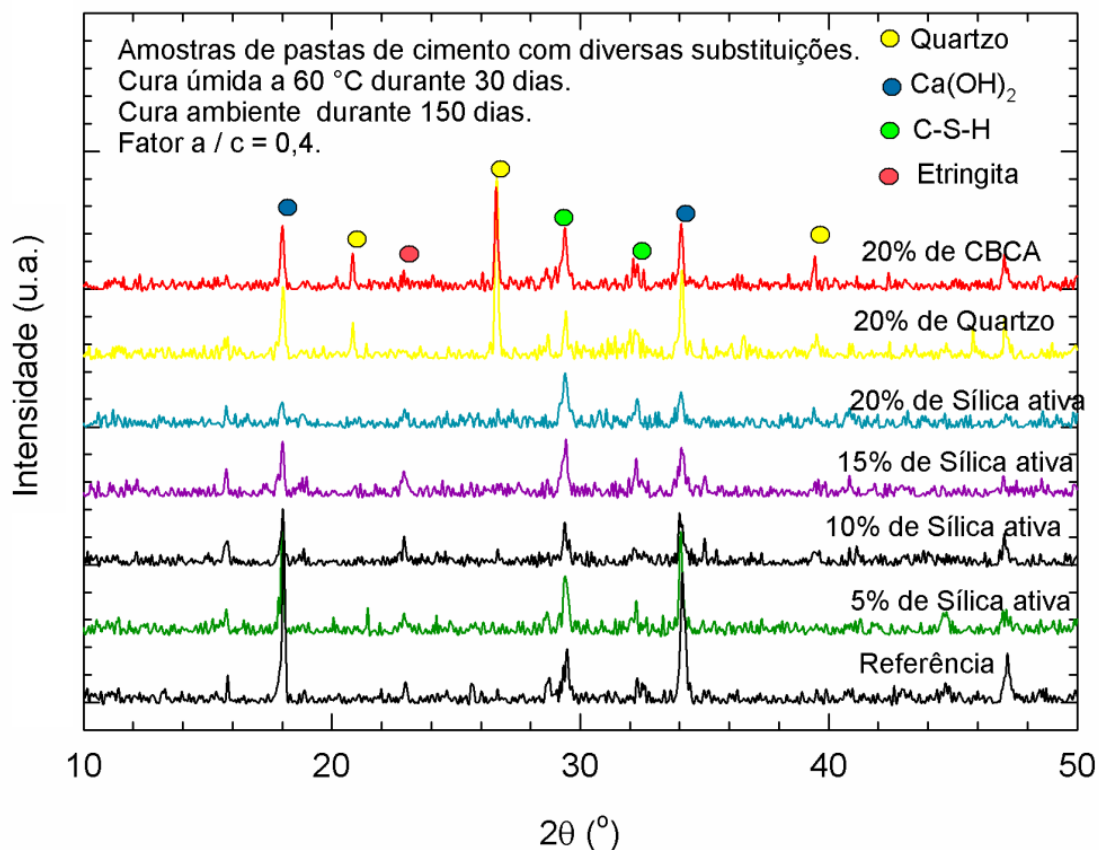


Figura 5.21 – Difrações de raios X das pastas cimentícias com diversos teores de substituições e 180 dias de cura.

A Figura 5.22 mostra as difrações de raios X no intervalo de 28° e 35° das pastas cimentícias com diversos teores de substituições. Todas as amostras apresentaram picos de Ca(OH)_2 e picos de C-S-H nesse intervalo. Analisando a intensidade do pico de Ca(OH)_2 a $\sim 34^\circ$, pode-se notar que a intensidade varia de acordo com a amostra analisada.

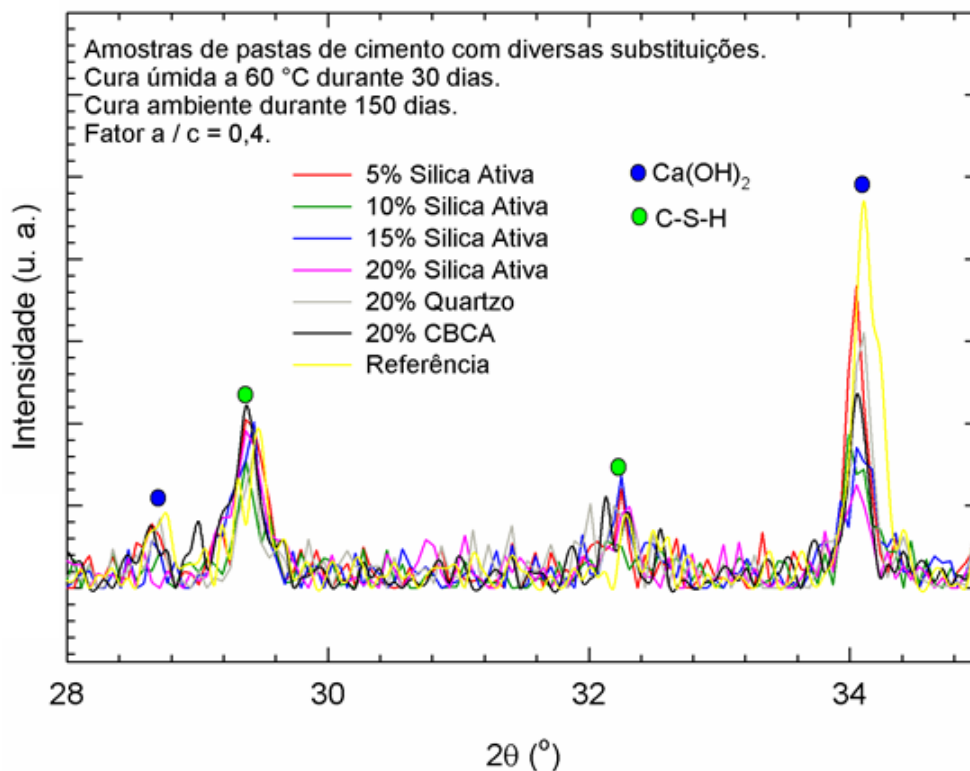


Figura 5.22 – Difrações de raios X do intervalo de 28 a 35° das pastas cimentícias com diversos teores de substituições aos 180 dias de cura.

A Figura 5.23 mostra a relação da intensidade dos picos associados ao Ca(OH)_2 em função do teor de sílica ativa nas amostras com 180 dias de cura. Apesar dos resultados de difração de raios X serem dados em unidade arbitraria, acredita-se que a intensidade dos picos será proporcional a quantidade de uma fase em amostras de massa igual submetidas a condições iguais de varredura. A curva de tendência mostra que quanto maior a porcentagem de substituição por sílica, menor a intensidade dos picos de Ca(OH)_2 . As amostras com 20% de CBCA e 20% de quartzo estão localizadas entre as amostras com 5 e 10% de sílica, entretanto a amostra com CBCA está próxima da amostra com 10% de sílica e a amostra com quartzo está próxima da amostra com 5% de sílica.

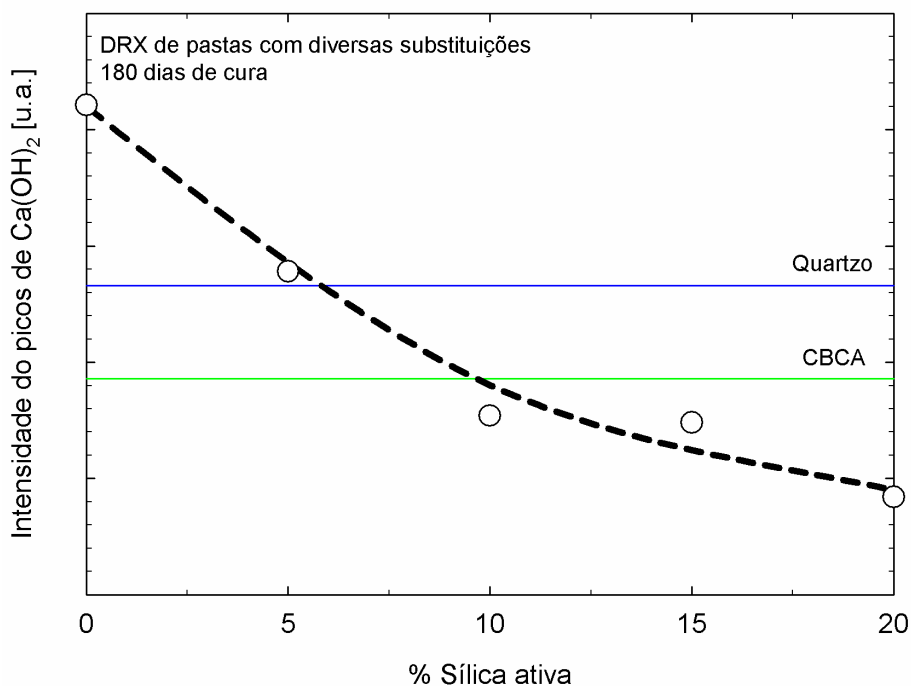


Figura 5.23 – Relação do pico de Ca(OH)_2 com os materiais ensaiados, obtida com análise da DRX de pastas com 180 dias de cura.

Na Tabela 5.4 foi analisada a relação do Ca(OH)_2 (CH) com C-S-H aos 180 dias de cura. A amostra referência foi a que apresentou maior valor. Já a amostra com 20% de sílica foi a que apresentou o menor valor. A amostra com CBCA (~1,46) apresentou um valor menor do que a amostra de quartzo (~2,64) e apresentou um valor próximo do valor da amostra com 5% de sílica ativa (~1,56).

Tabela 5.4 – Relação do Ca(OH)_2 (CH) com C-S-H, utilizando difrações de raios X de pastas cimentícias com diversos teores de substituições após 180 dias de cura.

Amostras	CH / C-S-H
Referência	3,55
5% de sílica ativa	1,56
10% de sílica ativa	1,11
15% de sílica ativa	1,14
20% de sílica ativa	0,59
20% de quartzo	2,64
20% de CBCA	1,46

5.7 Análises térmicas: TGA e DTA em pastas cimentícias

A Figura 5.24 mostra as curvas de DTA (Temperatura [°C] x [°C /mg]) e TGA (Temperatura [°C] x Massa [%]) das pastas cimentícias com diversos teores de substituições (0, 5, 10, 15 e 20%) de cimento por sílica ativa, 20% de substituição por quartzo e 20% por CBCA aos 180 dias de cura. Os principais picos foram localizados nas curvas do DTA. O pico de decomposição do Ca(OH)_2 está próximo da temperatura de 400 °C e o pico de decomposição do CaCO_3 está próximo da temperatura de 600 °C. A amostra referência apresenta o pico de Ca(OH)_2 maior. Quanto maior a porcentagem de substituição de sílica, menor é o pico de Ca(OH)_2 , mas esses valores não são proporcionais. O tamanho do pico de Ca(OH)_2 da amostra de CBCA está entre as amostras de 20% de quartzo e 5% de sílica ativa.

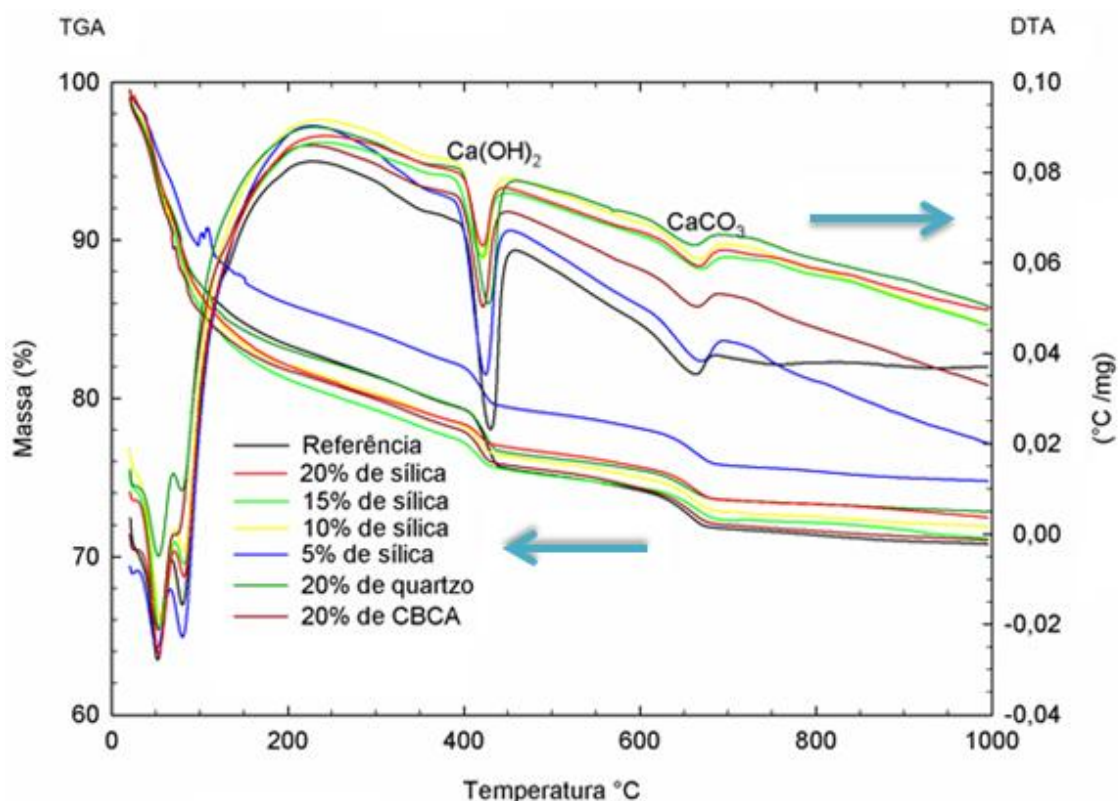


Figura 5.24 – DTA e TGA de pastas cimentícias com diversos teores de substituições aos 180 dias de cura.

A Figura 5.25 mostra a porcentagem da perda de massa das amostras ensaiadas para decomposição do Ca(OH)_2 , obtida no ensaio de TGA. A curva de tendência mostra que

quanto maior a porcentagem de substituição por sílica ativa, menor é a perda de massa em porcentagem para decomposição do Ca(OH)_2 , entretanto esses valores não são lineares. As amostras com 20% de CBCA e 20% de quartzo estão localizadas entre as amostras com 5 e 10% de sílica. Entretanto, a amostra com CBCA está próxima da amostra com 10% de sílica e a com quartzo está próxima da amostra com 5% de sílica.

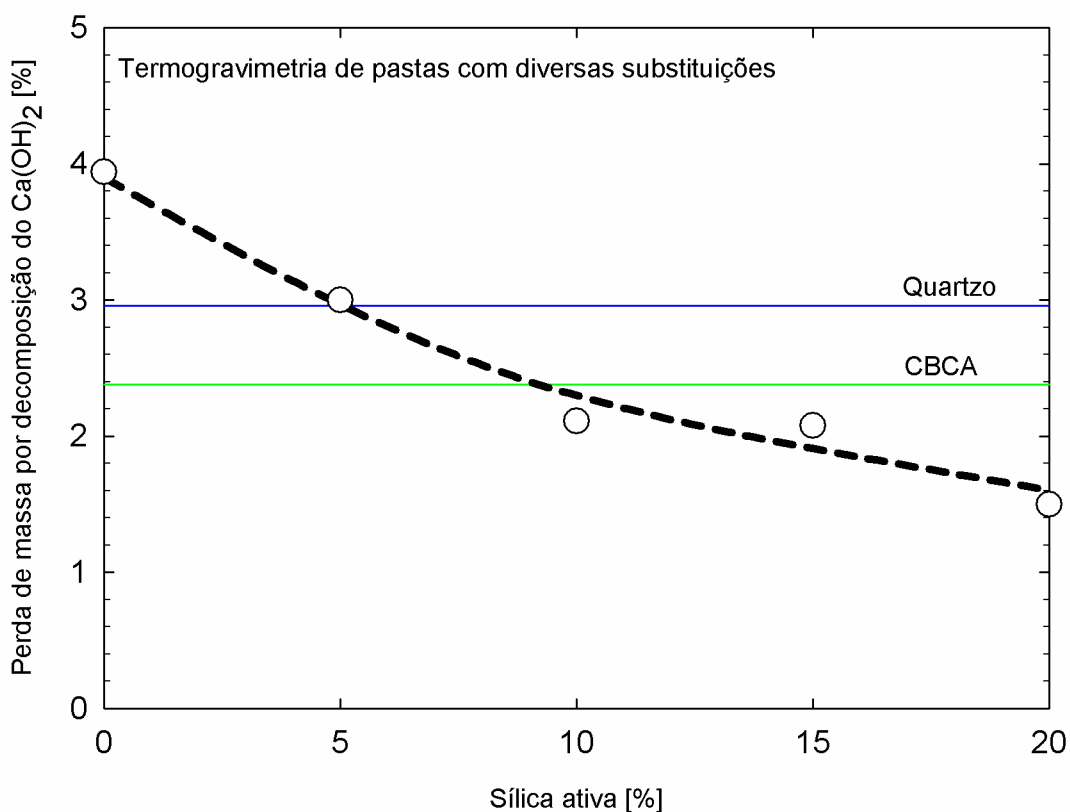


Figura 5.25 – Relação da perda de massa por decomposição do Ca(OH)_2 (%) com os materiais ensaiados, utilizando o ensaio de termogravimetria (TGA).

5.8 Espectroscopia na região do infravermelho em pastas cimentícias

A Figura 5.26 e a Figura 5.27 mostram os espectros de FTIR, obtidos pela técnica de reflectância difusa e transmissão direta respectivamente, das pastas cimentícias com diversos teores de substituições (quartzo, CBCA e sílica ativa) e cura de 180 dias. Nestes espectros, é possível verificar os picos correspondentes ao Ca(OH)_2 (3641 cm^{-1}), os picos de H_2O (entre 3570 e 3200 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}), os picos de CaCO_3 (1795 cm^{-1} , entre 1497 a 1425 cm^{-1} e 878 cm^{-1}), o pico de etringita (1111 cm^{-1}) e o pico de C-S-H

(970 cm^{-1}). Não houve diferenças significativas nos resultados obtidos com as duas técnicas de infravermelho.

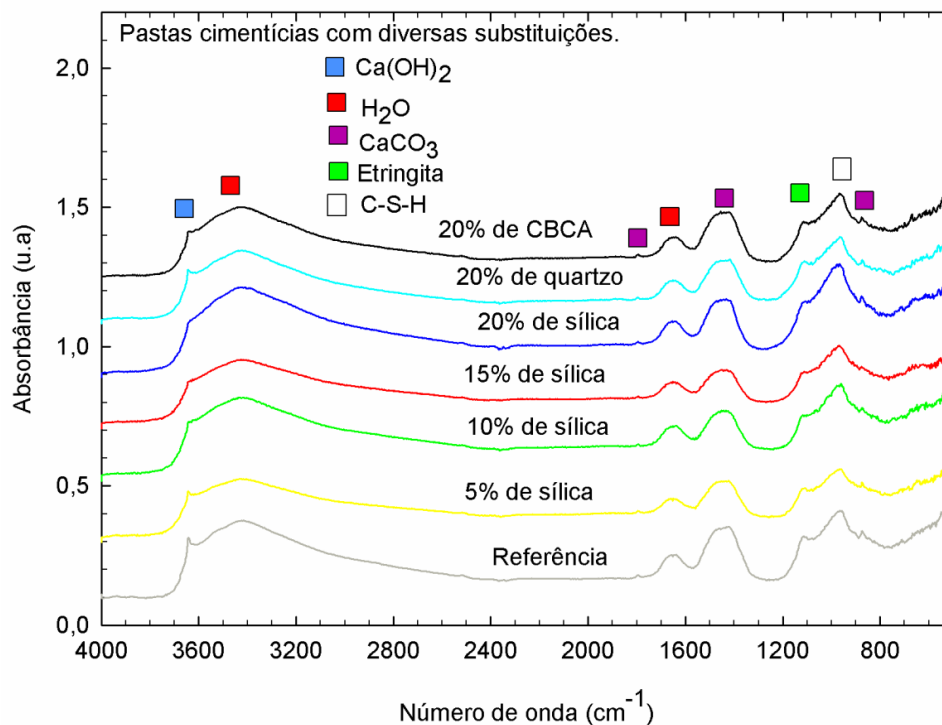


Figura 5.26 – Espectros de FTIR de pastas cimentícias com diversas substituições, utilizando técnica de reflectância difusa.

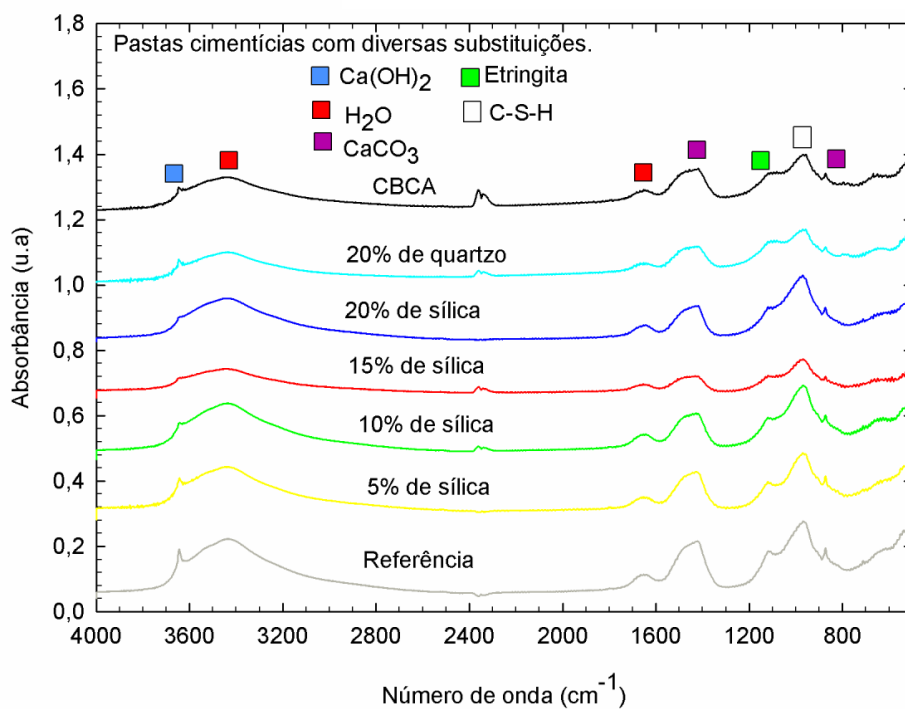


Figura 5.27 – Espectros de FTIR de pastas cimentícias com diversas substituições, utilizando técnica de transmissão direta.

5.9 Microscopia eletrônica de varredura em pastas cimentícias

A Figura 5.28 mostra as imagens da microestrutura das pastas cimentícias com diversas substituições: (a) pasta referência, (b) com 20% de quartzo, (c) com 20% de sílica ativa e (d) com 20% de CBCA. Observa-se a presença de partículas anidras e do hidróxido de cálcio. A região cinza escuro corresponde aos demais produtos hidratados (C-S-H, monossulfato e etringita).

Nas amostras com 20% de quartzo e 20% de CBCA, observa-se a presença de compostos prismáticos, que apresentam coloração mais escura do que a do hidróxido de cálcio, acredita-se que essas partículas sejam de quartzo. Pois, esses compostos não foram vistos na amostra referência e na com 20% de sílica ativa.

Além disso, na amostra com 20% de sílica ativa, observa-se compostos com formato arredondado, que apresentam morfologia parecida às partículas de sílica ativa vistas nos trabalhos de Diamond *et al.* (2004) e Maas *et al.* (2007). Na Figura 5.28 (c), observa-se que a partícula de sílica ativa está com tamanho de $\sim 180 \mu\text{m}$. Entretanto, de acordo com a curva granulométrica obtida na caracterização da sílica, o tamanho da partícula da sílica é menor, sugerindo a aglomeração da sílica ativa.

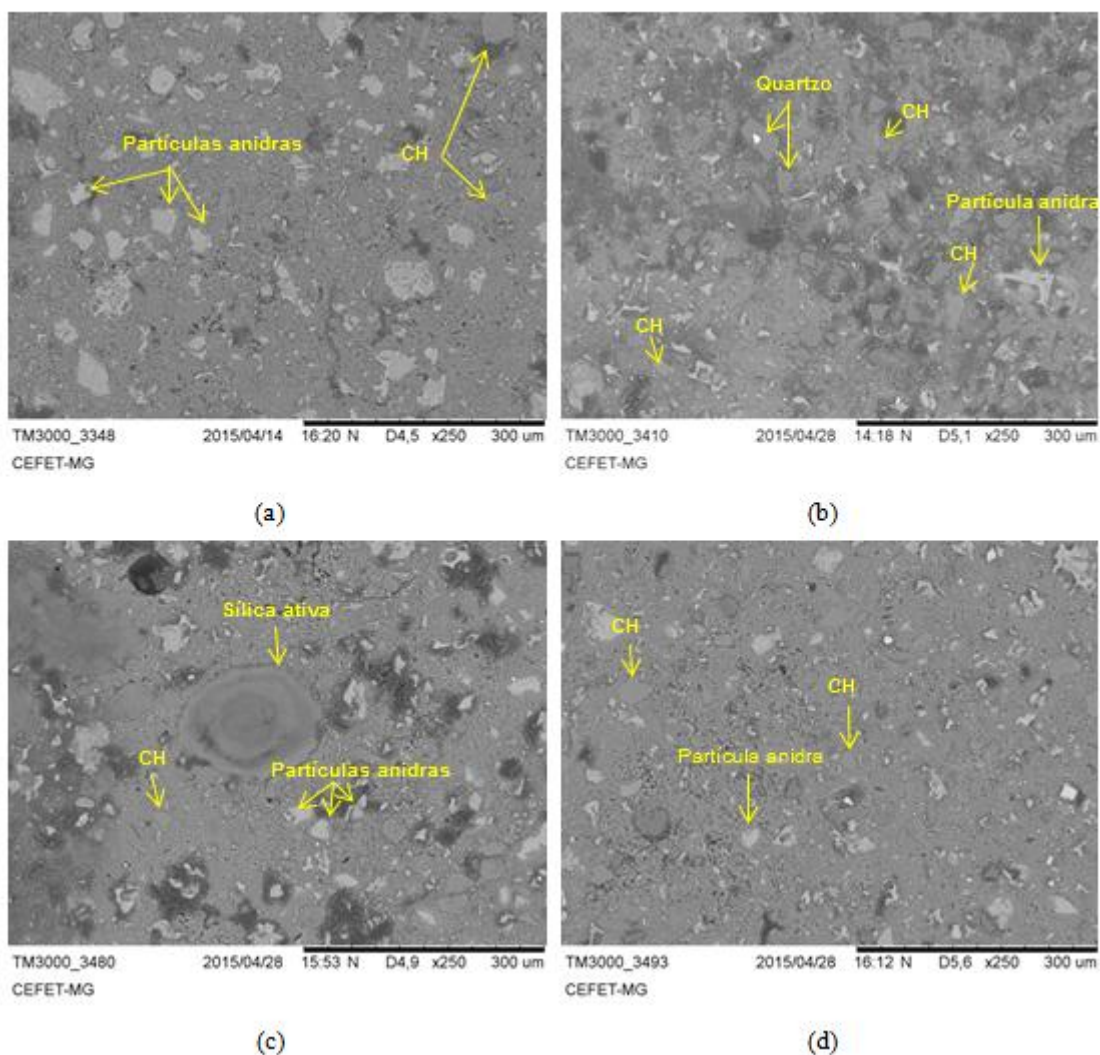


Figura 5.28 – Microestrutura das pastas cimentícias: (a) referência, (b) 20% de quartzo, (c) 20% de sílica ativa e (d) 20% de CBCA.

Para a realização da segmentação das imagens, foi necessário fazer o histograma em escala de cinza de cada amostra. A Figura 5.29 mostra o histograma das amostras: (a) referência, (b) com 20% de sílica ativa, (c) com 20% de quartzo e (d) com 20% de CBCA. Observa-se a presença de um pico central característico e um pico menor localizado do lado dos valores mais altos da escala. Entretanto, não é encontrado o pico intermediário que corresponderia ao hidróxido de cálcio. Portanto, os histogramas encontrados nas amostras diferem do histograma típico da literatura (KJELLEN *et al.*, 1991; DIAMOND *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2013). A ausência do pico de hidróxido de cálcio pode ser explicada devido à baixa ampliação utilizada para a realização das imagens. De acordo com Feng *et al.* (2013), a ampliação utilizada influencia os tons de cinza da imagem de BSE. Em ampliações baixas, em torno de 250x, o pico de hidróxido

de cálcio não é visto com facilidade, sendo sua visualização facilitada com ampliações maiores que 1000x.

Além disso, os picos das amostras com 20% de sílica ativa e com 20% de quartzo apresentam uma “corcunda” do lado esquerdo do pico central, mas a “corcunda” da amostra com 20% de quartzo é maior, pois apresenta maior frequência de pixels nessa região. Analisando os valores do coeficiente de retroespalhamento da Tabela 3.9, o valor de η para o SiO_2 apresenta valores que estão entre os das fases hidratadas (C-S-H, etringita e monossulfato). Isso poderia explicar esta curvatura no gráfico, pois o histograma em escala de cinza simplesmente apresenta o nível de cinza variando de 0 a 255 e a quantidade de pixels de cada um dos tons de cinza (BENTZ e STUTZMAN, 1994).

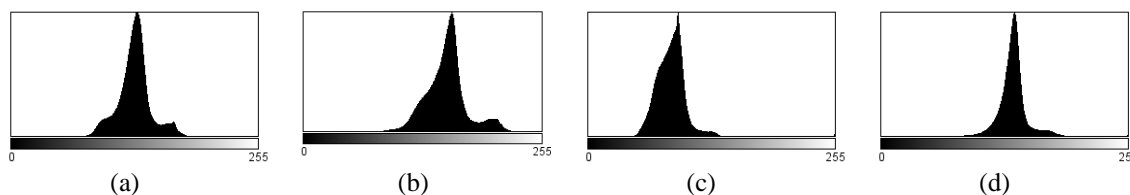


Figura 5.29 – Histograma em escala de cinza da amostra (a) referência, (b) 20% de sílica ativa, (c) 20% de quartzo e (d) 20% de CBCA.

A Figura 5.30 mostra a segmentação de imagens das pastas: (a) amostra referência, (b) 5% de sílica ativa, (c) 10% de sílica ativa, (d) 15% de sílica ativa, (e) 20% de sílica ativa, (f) 20% de quartzo e (g) 20% de CBCA. É possível observar a presença de partículas anidras em todas as amostras. O hidróxido de cálcio também está presente em todas as amostras, inclusive na amostra com adição de 20% de sílica ativa. Ainda em relação ao hidróxido de cálcio, nota-se que sua concentração foi praticamente a mesma em todas as amostras. De acordo com Famy *et al.* (2002) a elevada reatividade da sílica ativa acontece devido ao seu tamanho reduzido e por apresentar estrutura amorfa. Portanto, partículas aglomeradas de sílica ativa comprometem a atividade pozolânica. Essa afirmação pode ser uma das explicações para a amostra com 20% de sílica apresentar hidróxido de cálcio nas imagens geradas por BSE.

Contudo, não foi possível realizar uma análise quantitativa do hidróxido de cálcio, pois, de acordo com Feng *et al.* (2013), a ampliação utilizada nesse caso foi muito pequena, o que prejudica a identificação do hidróxido de cálcio.

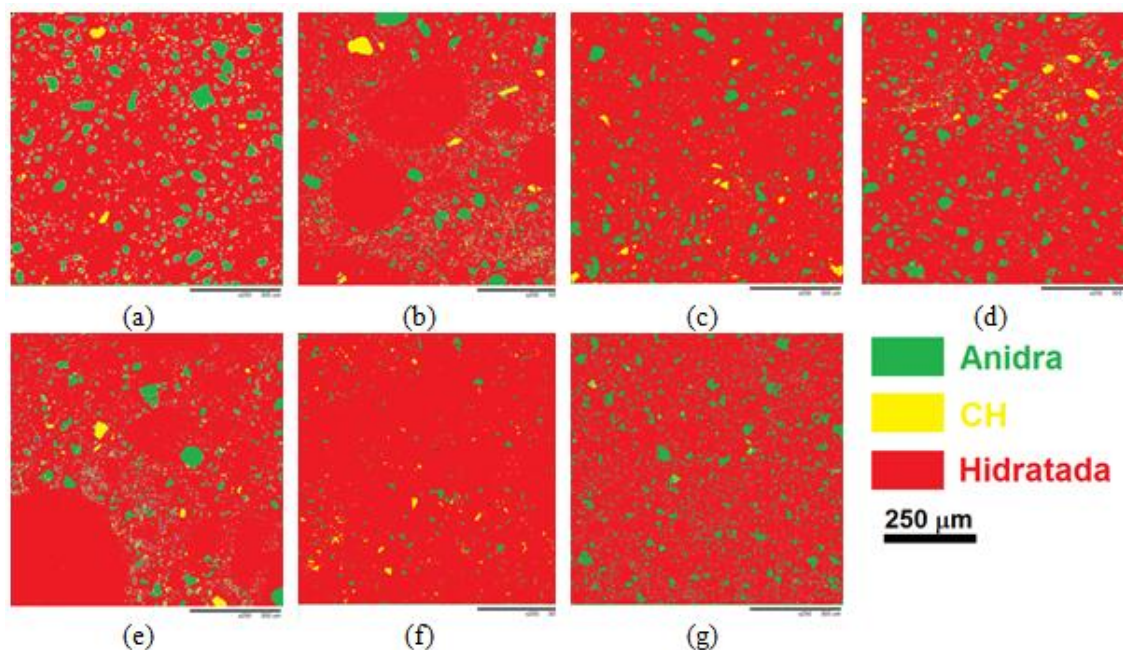


Figura 5.30 – Imagens segmentadas das amostras (a) referência, (b) 5% de sílica ativa, (c) 10% de sílica ativa, (d) 15% de sílica ativa, (e) 20% de sílica ativa, (f) 20% de quartzo e (g) 20% de CBCA.

5.10 Ensaios de compressão e ensaios de tração na flexão em pastas cimentícias

A Figura 5.31 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, realizada em corpos de prova de pastas cimentícias com diferentes teores de substituição de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20%). A resistência à compressão da amostra confeccionada com 20% de substituição por CBCA também é mostrada para comparação. A resistência à compressão varia de ~ 65 a 85 MPa. A amostra com substituição de 5% apresenta um aumento de resistência em relação à amostra referência (0%). As outras amostras (10, 15 e 20%) apresentam uma diminuição na resistência em relação à amostra referência.

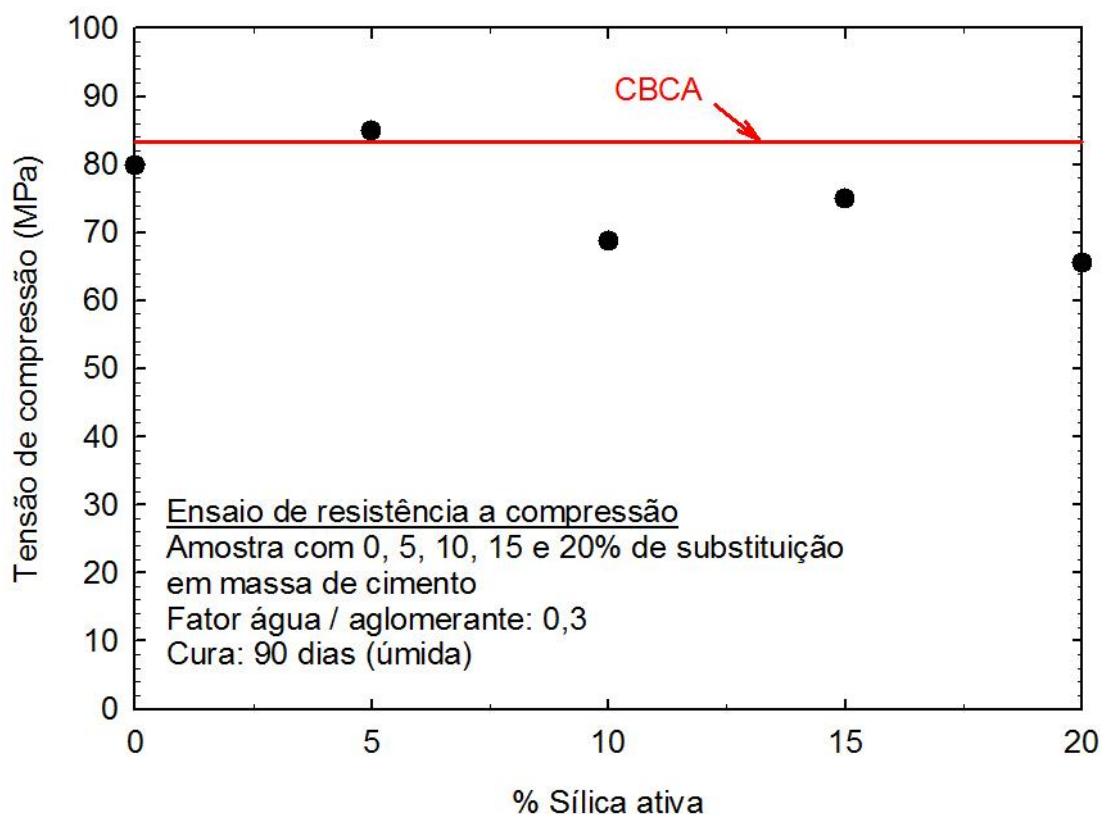


Figura 5.31 – Ensaio de resistência à compressão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20%) e fator água/aglomerante 0,3.

A Figura 5.32 apresenta os dados do ensaio de resistência à compressão realizada em corpos de prova de pastas cimentícias com 20% de substituição por materiais silicosos (sílica e quartzo moído) e por CBCA para comparação. Os valores da resistência à compressão estão entre ~ 60 e 72 MPa. No entanto, o material de substituição (quartzo moído ou sílica ativa) não interfere significativamente no resultado. As amostras com 20% de substituição de quartzo e 20% de sílica apresentam um resistência à compressão de ~ 67 MPa e ~ 65 MPa respectivamente. Nas amostras com a mistura dos dois materiais pode-se notar que a resistência oscila na faixa de erro do ensaio.

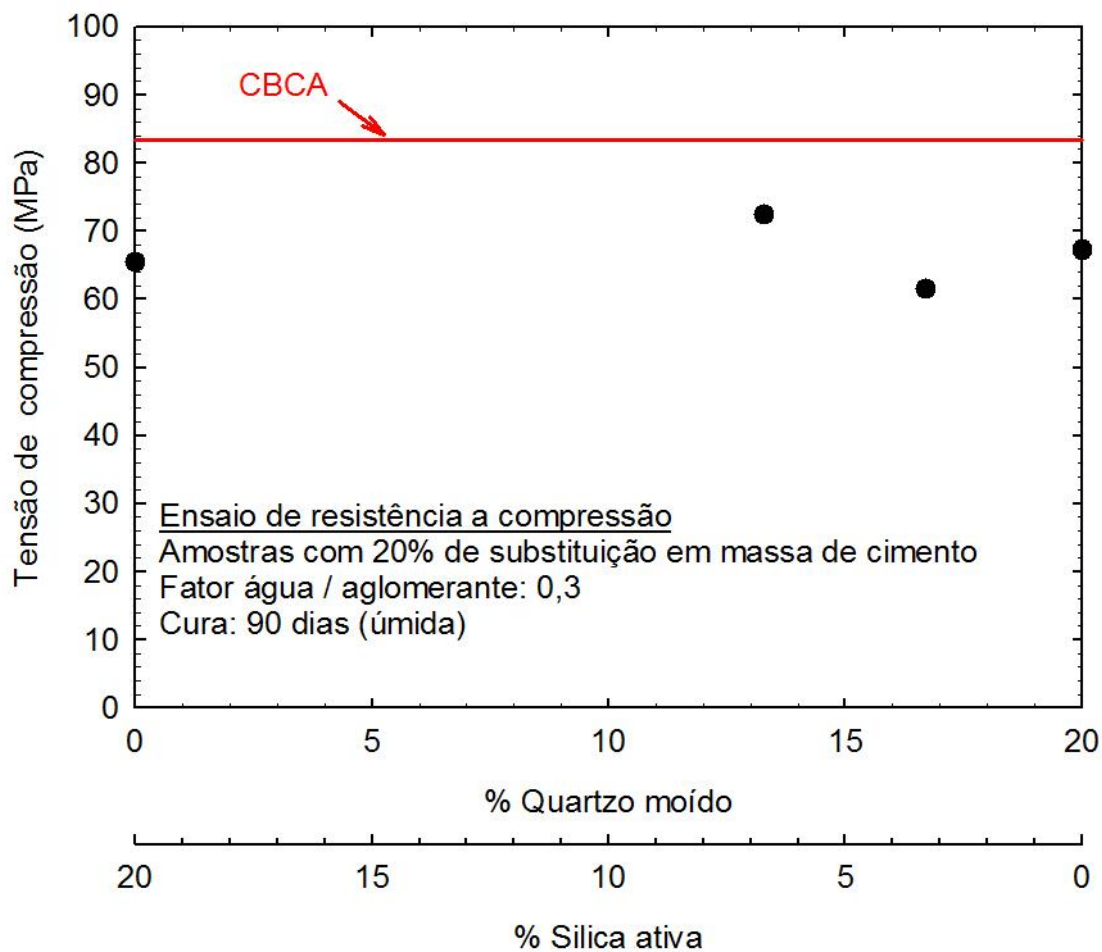


Figura 5.32 – Ensaio de resistência à compressão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de 20% de cimento e fator água/aglomerante 0,3.

A Figura 5.33 apresenta os dados do ensaio de tração na flexão realizado em corpos de prova de pastas cimentícias, com diferentes teores de substituição de cimento por sílica ativa (0, 5, 10, 15 e 20%). A resistência da amostra confeccionada com 20% de substituição por CBCA também é mostrada para comparação. Os valores da resistência à flexão estão entre 1,7 e ~ 6,5 MPa. Os resultados mostram que o aumento no teor de sílica ativa aumenta a resistência à flexão. Todas as amostras possuem resistência maior que a amostra referência. As amostras com 10 e 15% de substituição apresentam resistência aproximada da ordem de 2,5 MPa. Já a amostra com 20% apresenta um aumento de resistência considerável, ~ 6,5 MPa, em relação às outras amostras. Além disso, os resultados dos ensaios de flexão indicam aumento da resistência com aumento do teor de substituição.

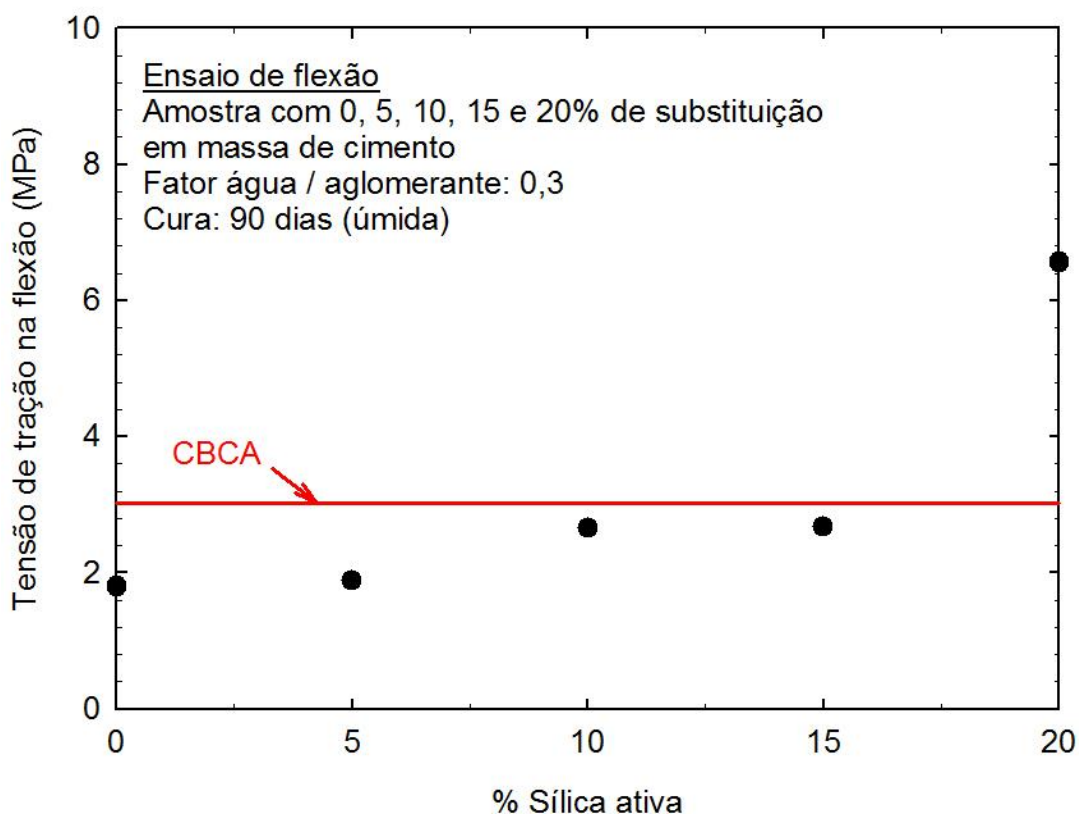


Figura 5.33 – Ensaio de resistência à flexão aos 90 dias de cura de pasta com substituição em massa de 0, 5, 10, 15 e 20% de cimento por sílica ativa e fator água/aglomerante 0,3.

A Figura 5.34 apresenta os dados do ensaio de flexão realizados em corpos de prova de pastas cimentícias com 20% de substituição em massa de cimento por materiais silicosos (sílica e quartzo) e por CBCA. Os resultados da resistência à flexão estão entre ~ 3,2 e 7,6 MPa. O menor resultado é o da amostra com 20% de quartzo e o maior é o da amostra com 20% de sílica ativa. As amostras que possuem misturas dos dois materiais apresentaram resistências de ~ 6,2 MPa e ~7,6 MPa. A amostra que possui uma porcentagem maior de sílica (6,7%) apresentou um resultado de resistência maior do que a que possui porcentagem menor de sílica (3,3%).

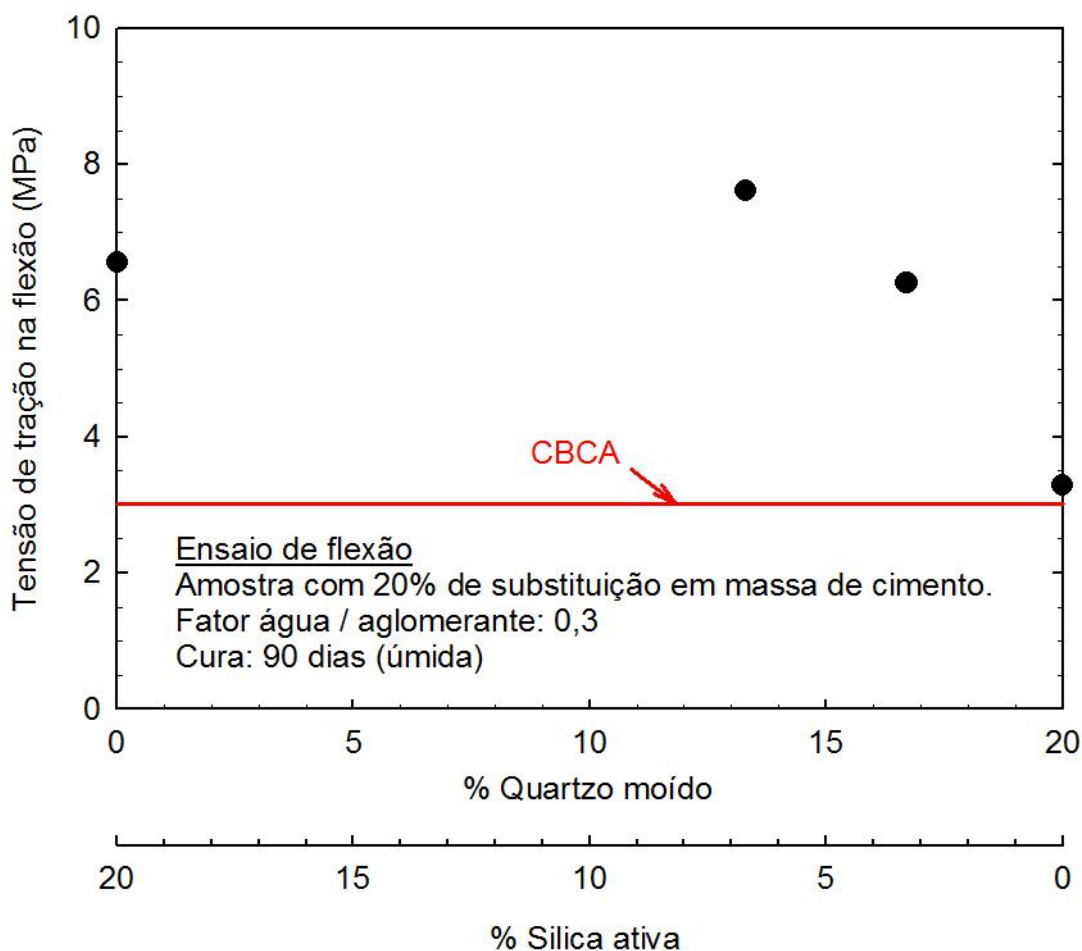


Figura 5.34 – Ensaio de resistência à flexão aos 90 dias de cura de pasta com 20% de substituição em massa de cimento e fator água/aglomerante 0,3.

Os resultados confirmam a elevada variabilidade da resistência mecânica medida em ensaios de compressão e flexão de compostos cimentícios com substituição por material silicoso. Os resultados apresentados de resistência a compressão e a flexão das amostras com diferentes teores de substituição do cimento por materiais silicosos de diferentes reatividades não permitem a determinação de uma tendência clara. Portanto, não é possível quantificar a reatividade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar através da comparação com os outros resultados. A amostra confeccionada com 20% de substituição por CBCA apresentou maior resistência à compressão do que a observada em qualquer outra amostra com o mesmo teor de substituição. Por outro lado, a resistência à flexão foi menor do que a de qualquer outra amostra com o mesmo teor de substituição.

5.11 Escala de pozolanicidade

Os resultados dos testes analisados (variação de condutividade elétrica, teor fixado de Ca(OH)_2 , DRX, TGA, DTA e FTIR) apresentaram uma tendência de aumento da reatividade em função do teor de sílica ativa e de quartzo. No entanto, apenas os resultados dos ensaios de variação de condutividade e de teor fixado de CaO apresentaram tendência linear. Portanto, quanto maior a porcentagem de sílica amorfa maior é a reatividade do material, nesses dois ensaios.

Não existe correlação entre os resultados dos ensaios avaliados. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão não foram eficientes em diferenciar a influência da sílica cristalina e amorfa, portanto não foi possível traçar uma tendência com os resultados desses ensaios.

Uma explicação para os ensaios de variação de condutividade elétrica e de teor fixado de CaO apresentarem tendência linear é que esses ensaios foram realizados diretamente nas amostras puras. Já para os testes que não obtiveram tendência linear, uma das justificativas é que as análises (DRX, TGA, DTA, FTIR e resistência mecânica) ocorreram nas pastas com substituições. Portanto, essas amostras sofreram com as interferências causadas na sua preparação (moldagem, tipo de cura, tempo de cura, fator a/c, % de substituição, entre outros). Uma dessas possíveis interferências foi mostrada nas imagens geradas pelo MEV realizadas na microestrutura das pastas com substituições. Essas imagens mostram que o hidróxido de cálcio está disponível em todas as amostras. Mesmo nas amostras com 20% de sílica ativa, é possível observar que existe hidróxido de cálcio disponível e que as amostras apresentam sílica ativa que não reagiu, sílica ativa aglomerada. Portanto, a reação entre o hidróxido de cálcio e a sílica ativa não ocorreu totalmente, como esperado. Isso ocorre provavelmente porque a sílica ativa aglomera e sua reatividade com o hidróxido de cálcio diminui. A influência desse fato pode ser confirmada observando os resultados das difrações de raios X e TGA das pastas com até 0, 5 e 10% de substituição por sílica. Essas amostras apresentaram uma tendência linear. Porém, com o aumento da porcentagem de substituição (> 10%), os resultados deixam de ser lineares, mas continuam apresentando

uma tendência. Para trabalhos futuros, deve ser analisado um método que minimize a aglomeração da sílica na hora da preparação das amostras.

5.12 Reatividade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

Os resultados de difrações de raios X e espectros na região do infravermelho, realizados na solução de Ca(OH)_2 com CBCA, mostram que a sílica, presente na amostra de CBCA, reage com o hidróxido de cálcio e forma o C-S-H. Portanto, a CBCA apresenta atividade pozolânica. Entretanto, o quartzo também formou C-S-H nessas condições. Contudo, analisando a intensidade dos picos de Ca(OH)_2 nos resultados da DRX, TGA, DTA e FTIR, observa-se que esses picos são maiores nas amostras com quartzo. Outro fato importante, a CBCA apresenta uma granulometria média menor que a do quartzo e superfície específica maior que a do quartzo, fato esse que provavelmente aumenta a reatividade da CBCA.

Em uma “escala de pozolanicidade”, a CBCA está mais próxima do quartzo do que da sílica ativa, pois, no ensaio de variação de condutividade, a CBCA fica entre o quartzo e a mistura de 80% de quartzo e 20% de sílica ativa. Nas difrações de raios X e nos ensaios de TGA das pastas com 180 dias de cura, as amostras com 20% de CBCA e 20% de quartzo estão localizadas entre as amostras com 5 e 10% de sílica, entretanto a amostra com CBCA está próxima da amostra com 10% de sílica. Nos ensaios de DTA, o tamanho do pico de Ca(OH)_2 da amostra de CBCA está entre as amostras de 20% de quartzo e 5% de sílica ativa. No FTIR das pastas, os picos do Ca(OH)_2 da CBCA, do quartzo e da amostra com 5% de sílica são similares. Entretanto, o resultado do ensaio de teor fixado de CaO para a amostra de CBCA ficou diferente dos outros ensaios. No ensaio de teor fixado de CaO, o comportamento da CBCA ficou parecido com o das amostras com alto teor de sílica ativa (> 60%). Uma explicação para esse ensaio apresentar resultado diferente dos outros ensaios para CBCA é que a amostra de CBCA possui uma composição química heterogênea. Portanto, compostos diferentes e significativos poderiam interferir na titulação da amostra com HCl, modificando os resultados. Para resolver esse problema, um método de correção para amostra de

CBCA, como foi estipulado no ensaio de variação de condutividade, deveria ser elaborado.

6 CONCLUSÕES

- A cinza de bagaço de cana-de-açúcar apresenta: massa específica de $2,051 \text{ g/cm}^3$, 72% de sílica (SiO_2) em sua composição, perda ao fogo de 1,5%, granulometria de 80% das partículas menores que $10 \text{ }\mu\text{m}$, superfície específica de $7,575 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma estrutura cristalina com picos de quartzo.
- A variação de condutividade aumenta com o aumento do teor da amostra, com agitação da mistura e com o aumento da temperatura. O ensaio de variação de condutividade elétrica também apresenta uma tendência linear, quanto maior a quantidade de sílica amorfa maior a reatividade do material.
- O ensaio de teor fixado de CaO também apresenta tendência linear, quanto maior a quantidade de sílica amorfa maior a reatividade do material.
- A intensidade dos picos de Ca(OH)_2 nas difrações de raios X diminuem com o aumento da porcentagem de sílica ativa, mas a partir de 10% essa tendência não é linear.
- A porcentagem de perda de massa para decomposição do Ca(OH)_2 na TGA também aumenta com a porcentagem de sílica ativa e a partir de 10% essa tendência deixa de ser linear. O tamanho dos picos referentes ao Ca(OH)_2 na DTA também diminuem com o aumento da porcentagem de sílica utilizada.
- As imagens da microestrutura realizadas com o MEV mostram que a sílica ativa aglomera quando tem substituição de 20% de sílica. Esse fato altera a reatividade da sílica nas pastas.
- Infravermelho mostrou a formação do C-S-H nas soluções de Ca(OH)_2 com as amostras de sílica, quartzo e CBCA. O infravermelho também complementou os resultados obtidos na DRX. Nos resultados da DRX o pico de C-S-H a 29° poderia ser de partículas anidras (C_2S e C_3S) ou outros materiais, e os demais picos poderiam estar sobrepostos pelos picos de Quartzo, gerando dúvida da formação do C-S-H.

- Os ensaios de resistência mecânica não apresentaram tendência de resultados. O ensaio de compressão não foi capaz de diferenciar a influência dos materiais silicosos na resistência. E o de flexão na tração apresentou aumento na resistência com o aumento da porcentagem de substituição, mas não foi observada tendência em função da natureza da substituição.

- Os resultados obtidos sugerem que não existe correlação entre os resultados dos ensaios avaliados.

- A CBCA reage com o hidróxido de cálcio presente na solução e forma C-S-H, conforme as difrações de raios X e espectros do infravermelho. Portanto, a CBCA apresenta atividade pozolânica.

- Em uma “escala de pozolanicidade”, a CBCA está mais próxima do quartzo do que da sílica ativa no ensaio de variação de condutividade, nas difrações de raios X, nos ensaios de DTA e no FTIR das pastas. Entretanto, o resultado do ensaio de teor fixado de CaO para a amostra de CBCA ficou mais próximo da sílica ativa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar métodos de moldagem de corpos de prova que reduzam a aglomeração da sílica ativa em pasta de cimento;
- Avaliar a influência da forma dos corpos de prova no ensaio de compressão em pasta de cimento;
- Avaliar a influência da temperatura de cura na atividade pozolânica;
- Avaliar a influência do pH das soluções que serão submetidas à titulação no ensaio de teor fixado de CaO, para diminuir erros no ensaio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12653*; Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. *NBR 5752*; Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 2014.

_____. *NBR 15895*; Materiais pozolânicos – Determinação do teor de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. *NBR 12653*; Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. *NBR 12826*; Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico . Rio de Janeiro, 2014.

ALVES, José D. **Manual de tecnologia do concreto**. São Paulo: Nobel, 1978.

ANJOS, M. A. S.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M.A. Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 49-54, 2011.

APPA RAO, G. Investigations on the performance of sílica fume-incorporated cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1765-1770, 2003.

ATIS, C. D.; OZEAN, F.; KILIÇ, O.; KARAHAN, O.; BILIM, C.; SEVERCAN, M. H. Influence of dry and wet curing conditions on compressive strength of silica fume concrete. **Building and environment**, v. 40, p. 1678-1683, 2005.

BARATA, M. S.; ANGELICA, R. S. Atividade pozolânica dos resíduos caulínícos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. **Matéria**, v. 16, n. 3, Rio de Janeiro, 2011.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; GONKUL DEV, V.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 59, p. 77-78, 2015.

BATTAGIN, A.F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**, São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v.1, cap. 06, p. 185-232, 2011.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. **Powder Technology**, v. 105, p. 167-171, 1999 (a).

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. **Powder Technology**, v. 103, p. 26-29, 1999 (b).

BENTZ, D. P.; STUTZMAN, P. E. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 1044-1050, 1994.

CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3352-3358, 2009.

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. **Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil)** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 445p., 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 110-115, 2009a.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3301-3303, 2009b.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Cinza ultrafine do bagaço de cana-de-açúcar: material pozolânico de alto potencial para países tropicais. **Revista Ibracon Estruturas e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 50-67, 2010.

COSTER, M.; CHERMANT, J. L. Image Analysis and Mathematical morphology for civil engineering materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 133-151, 2001 .

COUTINHO, A. S.; GONÇALVEZ, A. **Fabrico e propriedades do betão**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1997.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto. v.1, cap. 12, p. 345-380, 2011.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – Uma introdução**, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.558, 1992.

DIAMOND, S.; SAHU, S.; THAULOW, N. Reaction Products of Densified Silica Fume Agglomerates in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1625-1632, 2004.

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

FAMY, C.; SCRIVENER, K. L.; ATKINSON, A. BROUG, A. R. Effects of an Early or a Late Heat Treatment on the Microstructure and Composition of Inner C-S-H Products of Portland Cement Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 269-278, 2002.

FENG, Q.; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 521-526, 2004.

FENG, S.; WANG, P.; LIU, X. SEM-backscattered Electron Imaging and Image Processing for Evaluation of Unhydrated Cement Volume Fraction in Slag Blended Portland Cement Pastes. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, v. 28, p. 2013.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 490 – 496, 2011.

FUSCO, P. B. **Tecnologia do concreto estrutural**. 1ed, São Paulo, Editora:Pini, 2008.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 515-524, 2007.

GARCIA, D. C. S. Tratamento térmico por meio de segmentação de imagens e ensaio de ultra-microdureza. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 100 p., 2015.

GARCIA, D. C. S.; SOARES, M. M. N. S.; BEZERRA, A. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Análise da microestrutura de pastas de cimento Portland com sílica ativa utilizando microscopia ótica e eletrônica. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais**, Cuiabá, MT, Brasil, p. 1193-1203, 2014.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial**, 2004.

ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1ª Edição. V. 1. São Paulo: IBRACON, 2007.

KJELLEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJORV, O. E. Backscattered electron image analysis of cement paste specimens: specimen preparation and analytical methods. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 388-390, 1991.

LOTHENBACH B.; SCRIVENER, K.; HOOTON R.D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 217–229, 2011.

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

LUXÁN, M. P.; SÁNCHEZ, R. M. I.; FRÍAS, M. Investigations on the fly ash-calcium hydroxide reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 69–80, 1989 (b).

MAAS, A.; IDEKER, J.; JUENGER, M. Alkali Silica Reactivity of Agglomerated Silica Fume. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 166-174, 2007.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious materials. **Advances in Concrete Technology**, 1 ed, Amsterdam: Gordon and Breach Publishers. 1996.

MANSUR, A. P. **Mecanismos físico-químicos de aderência na interface argamassa modificada com polímeros/cerâmica de revestimento**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, p. 355, 2007.

MASSAZZA, F. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Hewlett, P.C. (ed), 4th ed, New Yourk: J.Wiley, p. 471-63, 1988.

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

MERAL, C.; BENMORE, C. J.; MONTEIRO, P. J. M. The study of disorder and nanocrystallinity in C-S-H, supplementary cementitious materials and geopolymers using pair distribution function analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 696-710, 2011.

MIRZAHOSSEINE, M.; RIDING, K. A. Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 103-111, 2014.

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

MOSTAFA, N. Y.; EL-HEMALY, S. A. S.; AL-WAKEEL, E. I.; EL-KORASHY, S. A.; BROWN, P. W. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products I: Silica fume and de aluminated kaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 467-474, 2001.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 2 ed. São Paulo: Pini, p. 828, 1997.

NEVILLE, A.M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2 ed. São Paulo: Pini, 2013.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, F.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 41-49, 2001.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; DÍAZ-PINZÓN, L.; ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 321-325, 2002.

PONTES, J.; SANTOS, A. S.; FARIA, P. Evaluation reactivity of artificial pozzolans. **Materials Science Forum**, v. 730-732, p. 433-438, 2013.

POSSAN, E.; VENQUIARUTO, S. D.; DAL MOLIN, D. C. C. Adição de cinza de casca de arroz no concreto: benefícios de durabilidade. **VI Encontro da engenharia civil e arquitetura (ENTECA)**, 2007.

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.

RAMACHANDRAN, V. S. Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 677-684. 1979.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; MALHOTRA, V. M. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or sílica fume. **Cement & Concrete Composites**, v. 17, p. 125-133. 1995.

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. **7e. Congrès International de la Chimie des Ciments**, V. III, 36. Paris, 1980.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING T. **Materiais de Construção Civil**. 3 ed, Belo Horizonte, Editora: UFMG, 2011.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of brasilian sugar cane bagasse ash (SCBA). **Materials Research**, v. 17, n. 4, 2014.

ROSZCZYNIALSKI, W. Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 387-392, 2002.

SALGUEIRO, W.; SOMOZA, A.; CABRERA, O.; CONSOLATI, G. Porosity study on free mineral addition cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 91-97, 2004.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SHANNAG, M. J. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 399-406, 2000.

SINTHAWORN, S.; NIMITYONGSKUL, P. Effects of temperature and alkaline solution on electrical conductivity measurements of pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 622-627, 2011.

SOARES, M. M. N. S.; POGGIALI, F. S. J.; BEZERRA, A. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar proveniente da lavoura. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBCIMAT)**, p. 239-244, 2012.

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. **Revista da Escola de Minas**, v. 67, p. 33-39, 2014.

SOARES, M. M. N. S.; POGGIALI, F. S. J.; BEZERRA, A. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Avaliação da pozzolanicidade de materiais silicosos pelo método de variação de condutividade em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de cerâmica**, Natal, RN, Brasil, p. 2384-2392, 2013.

TANTAWY, M. A. Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 415-421, 2015.

TARGAN, S.; OLGUN, A.; ERDOGAN, Y.; SEVINC, V. Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1551-1558, 2002.

THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. **Cement and Concrete Research**, 41, 209-216, 2011.

TOUTANJI, H. A., BAYASI, Z. Effect of curing procedures on properties of silica fume concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 497-501, 1999.

VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZÁLEZ-RODRÍGUES, R.; HERNÁNDEZ-RUIZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 517-524, 2003.

VILLA, R. V.; FERNANDEZ, R.; RODRÍGUEZ, O.; GARCÍA, R.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M. Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite. **Journal Materials Science**, v. 48, p. 3213-3224, 2013.

YAJUN, J.; CAHYADI, J. H. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1543-1548, 2003.

YU, Q.; SAWAYAMA, K.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; ISOJIMA, Y. The reaction between rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 37-43, 1999.

ZHAO, H.; DARWIN, D. Quantitative backscattered electron analysis of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 695-706, 1992.