

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

**DESENVOLVIMENTO DE AGLOMERANTE HIDRÁULICO POR TRATAMENTO
TERMOMECÂNICO DE PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DE PASTA DE CIMENTO
PORTLAND E DA ATIVAÇÃO DE AGREGADO MIÚDO SILICOSO**

Raquel Maria Rocha Oliveira Menezes

Belo Horizonte

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

**DESENVOLVIMENTO DE AGLOMERANTE HIDRÁULICO POR TRATAMENTO
TERMOMECÂNICO DE PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DE PASTA DE CIMENTO
PORTLAND E DA ATIVAÇÃO DE AGREGADO MIÚDO SILICOSO**

Raquel Maria Rocha Oliveira Menezes

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutora em Engenharia de Estruturas.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguiar

Co-orientador: Roberto Márcio da Silva

Belo Horizonte

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

**DESENVOLVIMENTO DE AGLOMERANTE HIDRÁULICO POR TRATAMENTO
TERMOMECÂNICO DE PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DE PASTA DE CIMENTO
PORTLAND E DA ATIVAÇÃO DE AGREGADO MIÚDO SILICOSO**

Raquel Maria Rocha Oliveira Menezes

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de “Doutora em Engenharia de Estruturas”.

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Maria Teresa Paulino Aguiar
DEMC - UFMG (Orientadora)

Prof. Dr. Roberto Márcio da Silva
DEES - UFMG (Coorientador)

Prof. Dr. Francisco Carlos Rodrigues
DEES - UFMG

Profª. Dra. Nelcy Della Santina Mohallem
ICEX - UFMG

Prof. Dr. Ênio José Pazini Figueiredo
UFG

Prof. Dr. Guilherme Chagas Cordeiro
UENF

Belo Horizonte, 10 de Dezembro de 2018.

- M543d Menezes, Raquel Maria Rocha Oliveira.
Desenvolvimento de aglomerante hidráulico por tratamento termomecânico de produtos da hidratação de pasta de cimento Portland e da ativação de agregado miúdo silicoso [manuscrito] / Raquel Maria Rocha Oliveira Menezes. - 2018.
144 f., enc.: il.
- Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilár.
Coorientador: Roberto Márcio da Silva.
- Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
- Apêndices: f. 140-145.
Bibliografia: f.126-139.
1. Engenharia de estruturas - Teses. 2. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 3. Cimento Portland - Teses. 4. Agregados (Materiais de construção) - Teses. I. Aguilár, Maria Teresa Paulino. II. Silva, Roberto Márcio da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.
- CDU: 624(043)

DEDICATÓRIA

Às minhas filhas Maria Fernanda e Manuela, fonte de amor, motivação e maior inspiração.

Ao meu esposo, Anderson, pelo amor incondicional e compreensão.

Aos meus pais, Luiz (*in memoriam*) e Guiomar, pelos ensinamentos e lições de vida que foram, em todo o tempo, as ferramentas para manter a persistência na busca do resultado almejado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, saúde e oportunidades permitidas.

À professora Maria Teresa Paulino Aguilar pela orientação, dedicação e incentivo durante todo o processo. Pelos aconselhamentos e confiança a mim depositada, nos diversos momentos e situações que sucederam até este momento tão significativo.

A todos da minha família, pelo apoio constante e compreensão.

Ao professor Roberto Márcio da Silva pelo incentivo de ingresso ao curso e coorientação.

Ao Departamento de Engenharia de Estruturas da UFMG, aos professores e funcionários, pela amizade e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao professor Augusto Bezerra pela amizade, colaboração, contribuição e participação.

Aos professores Paulo Roberto Cetlin e Ênio Pazini Figueiredo pela colaboração, participação e contribuição ao trabalho.

Às professoras Andreia Bicalho Henriques e Maria Irene Yoshida pela contribuição e parceria. Aos laboratórios de Difractometria de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas e de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura disponibilizada.

Aos docentes, alunos de iniciação científica, funcionários e colaboradores, pela presteza e dedicação na realização dos afazeres.

À Universidade Federal de Minas Gerais, por apoiar e disponibilizar infraestrutura para a realização desse trabalho.

À Fundação de Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e bolsas de iniciação científica.

À Holcim Cimentos pela doação de materiais e auxílio em ensaios.

Aos laboratórios de Materiais, de Transporte e Pavimentação do CEFET-MG, pela colaboração e presteza para realização de etapas cruciais.

Aos colegas do curso de Pós-graduação, pela convivência, parceria e amizade.

A todos aqueles muitos que colaboraram, de maneira direta ou indireta, para a realização e concretização desse trabalho.

Meu reconhecimento e agradecimentos!

A caça

*No mundo com tantas pessoas...
Onde jazem seus antepassados.
Filhos preparam-se para o futuro
E tantos já foram preparados.
Vida é preparo?
Ou ensaio?
Não é bisbilhotar futuro...
Nem soslaio.
É perder vivendo,
Estar alegre ou sem graça,
Fazer da esperança, busca.
E fazer da vida, a caça!*

Raquel Oliveira, 1991.

RESUMO

A reciclagem de materiais cerâmicos presentes nos resíduos de construção civil e de construção e demolição é uma prática mundial com vistas à produção de compostos cimentícios de menor impacto ambiental. Estes resíduos em sua grande maioria são britados e usados como agregados para confecção de concretos, na maioria das vezes, sem fins estruturais. Estudos da literatura indicam ser possível a recuperação e reuso dos agregados graúdos presentes nos resíduos. No entanto, praticamente inexitem dados sobre a recuperação do cimento e do agregado miúdo quartzoso (areia). Com o objetivo de contribuir para a recuperação desses materiais, este trabalho estuda a decomposição dos produtos de hidratação do cimento, de forma a recuperá-lo por tratamento térmico e mecânico. Também se avalia a funcionalização do agregado miúdo por meio de ativação mecânica. Para isto, resíduos gerados em laboratório, a partir de pastas de cimento Portland, foram submetidos a tratamento termomecânico, visando recuperar o cimento. Paralelamente, foi realizada a ativação mecânica de areia silicosa natural de modo a favorecer sua reatividade com o hidróxido de cálcio. Os resultados confirmam ser possível remover a água responsável pela hidratação dos compostos do cimento Portland empregado em temperaturas próximas de 550°C e indicam que a sua utilização associada a pó de areia (37m²/g) gera um aglomerante com características semelhantes às do cimento *in natura*, constituindo assim, um material cimentício suplementar/aglomerante alternativo. Uma análise do consumo equivalente de energia permite estimar que a energia elétrica necessária para a decomposição da pasta por tratamento termomecânico e o consumo de carbono equivalente são significativamente menores do que os associados à produção do cimento Portland.

Palavras-chave: resíduos de construção, hidratação do cimento, tratamento termomecânico, funcionalização de areia, materiais cimentícios suplementares.

ABSTRACT

The recycling of ceramic materials present in construction waste and construction and demolition waste is a worldwide practice for the the production of cement compounds with lower environmental impact. Commonly, such wastes are crushed and used as aggregates for the manufacture of concrete, most often without structural purposes. Studies of the literature indicate that it is possible to recover and reuse the large aggregates present in the residues. However, there is practically no data on the recovery of cement and quartzous aggregate (sand). With the objective of contributing to the recovery of these materials, this work studies the decomposition of the cement hydration products, in order to recover it by thermal and mechanical treatment. The functionalization of the small aggregate is also evaluated through mechanical activation. For this, residues generated in the laboratory, from Portland cement pastes, were submitted to thermomechanical treatment, aiming to recover the cement by dehydration. In parallel, mechanical activation of natural silica sand was carried out in order to favor its reactivity with calcium hydroxide. The results confirm that it is possible to remove the water responsible for the hydration of the compounds of the Portland cement employed at temperatures around 550 °C and indicate that their use associated with sand dust ($37\text{m}^2/\text{g}$) generates a binder with characteristics similar to those of *in natura* cement, an alternative cementitious supplement/binder material. An analysis of the equivalent energy consumption allows to estimate that the electrical energy required for the decomposition of the paste by thermomechanical treatment and the consumption of carbon equivalent are significantly lower than those associated with the production of Portland cement.

Keywords: construction waste, cement hydration, thermomechanical treatment, sand functionalization, supplementary cementitious materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção mundial de cimento Portland, período de 1990 a 2050 (à esquerda). Emissões de CO ₂ devido à fabricação de cimento Portland, período 1990 a 2050 (à direita).	30
Figura 2.2 - Representação esquemática para modelo de hidratação concêntrico de grão de C ₃ S.	45
Figura 2.3 - Curvas de condução calorimétrica na hidratação do silicato tricálcico e cimento.	46
Figura 2.4 - Água em pasta de cimento.	47
Figura 2.5 - Evolução das fases cristalinas de cimentos que possuem teor normal de Aluminato (C3A).	50
Figura 2.6 - Evolução da distribuição de tamanho de poros da pasta de cimento e da zona de transição de argamassas expostas a altas temperaturas.	52
Figura 2.7 - Variação de massa das amostras de concretos aquecidas.	53
Figura 2.8 - Resultados das Análises Termogravimétricas obtidas por Payá para: (a) Pasta controle (somente cimento), (b) 15% de FC3R e (c) 15% de MK.	55
Figura 2.9 - Processos de desidratação de pasta de cimento exposta a alta temperatura.	56
Figura 2.10 - Perda de peso obtida por Análise Termogravimétrica.	56
Figura 2.11 - Dissociação térmica de uma amostra de concreto, cuja mistura contém agregados silicosos.	57
Figura 3.1 - Esquema representativo da primeira etapa do trabalho.	61
Figura 3.2 - Esquema representativo da segunda etapa do trabalho.	61
Figura 3.3 - Esquema representativo da terceira etapa do trabalho.	61
Figura 3.4 - Difratorômetro de raios X.	64
Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de Varredura.	65
Figura 3.6 - Moinho de bolas.	66
Figura 3.7 - Equipamento para Análise Termogravimétrica e Termodiferencial – Modelo DTG 60 Shimadzu.	68
Figura 3.8 - Moinho planetário de bolas: (a) visão frontal; (b) cadinhos; (c) cadinho e bolas (visão interna).	69
Figura 3.9 - Granulômetro – Cilas 1064.	70

Figura 3.10 - Banho-maria com agitação – Banho Dubnoff.....	71
Figura 3.11 - Etapas de titulação com solução aquosa de ácido clorídrico.	72
Figura 3.12 - Condutivímetro.	73
Figura 3.13 - Material em dessecador.....	74
Figura 3.14 - Britador de mandíbulas.	75
Figura 3.15 - Principais etapas do processo de britagem.....	76
Figura 3.16 - Forno com atmosfera controlada.....	77
Figura 4.1 - Difração de raios X do cimento CPV-ARI pulverizado, com presença predominante de silicato dicálcico-B, silicato tricálcico-A e ferroaluminato cálcico-F.....	80
Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura do cimento <i>in natura</i>	81
Figura 4.3 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 1 ($a/c = 0,6$; $D = 0,60$ mm).....	84
Figura 4.4 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 2 ($a/c = 0,6$; $D = 0,15$ mm).....	85
Figura 4.5 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 3 ($a/c = 0,5$; $D = 0,60$ mm).....	85
Figura 4.6 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 4 ($a/c = 0,5$; $D = 0,15$ mm). 86	
Figura 4.7 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 5 ($a/c = 0,4$; $D = 0,60$ mm).....	86
Figura 4.8 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 6 ($a/c = 0,4$; $D = 0,15$ mm).....	87
Figura 4.9 - Variação da massa em função das zonas térmicas versus pastas.	90
Figura 4.10 - Variação da temperatura de pico em função das zonas térmica.....	90
Figura 4.11 - Perda de massa por zona térmica.	91
Figura 4.12 - Perda global de massa (perda % versus pastas).	91
Figura 4.13 - Difrátogramas de pastas de cimento Portland (a/c de 0,5 e granulometria de 0,15mm com e sem aquecimento a 200°C, 500°C, 550°C, 700°C e 750°C. A - silicato tricálcico, B - silicato bicálcico, C - carbonato de cálcio, E – sulfoaluminato de cálcio hidratado, F – ferroaluminato de cálcio hidratado, H - silicato de cálcio hidratado, P - hidróxido de cálcio, N - novo silicato, O - óxido de cálcio.	95

Figura 4.14 - Difratoogramas do cimento <i>in natura</i> e da pasta tratada termicamente a 550°C (cimento recuperado). P – hidróxido de cálcio; A - silicato tricálcico; C – calcita; F – ferroaluminatocálcico.	96
Figura 4.15 - Micrografias do cimento <i>in natura</i> (à esquerda) e recuperado (à direita).....	97
Figura 4.16 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 1.	98
Figura 4.17 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 2.	99
Figura 4.18 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 3.	99
Figura 4.19 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 4.	101
Figura 4.20 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 5.	101
Figura 4.21 - 21Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 6.	102
Figura 4.22 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 7.	102
Figura 4.23 - 23Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 8.	103
Figura 4.24 - 24Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 9.	103
Figura 4.25 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 10.	104
Figura 4.26 - Curvas de tamanho de partículas das amostras das areias pela técnica de espalhamento do feixe de laser, utilizando a teoria de Fraunhofer.	105
Figura 4.27 - Curvas de frequência de distribuição de tamanho de partículas das amostras das areias pela técnica de espalhamento do feixe de laser, utilizando a teoria de Fraunhofer.	106
Figura 4.28 - Difratoograma de raios X da Areia A, Sílica e Areia B.	107
Figura 4.29 - Micrografias. (a) amostras de Areia A; (b) Areia B; (c) Sílica ativa.....	108
Figura 4.30 - Variação de condutividade elétrica versus tempo para amostras de Pós de areia e sílica ativa ao longo de 410 minutos.....	106

Figura 4.31 - Difractogramas dos resíduos obtidos no ensaio de condutividade: 1- quartzo, 2 – silicato de cálcio hidratado e calcita.....	107
Figura 4.32 - Curvas termogravimétricas comparativas entre Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ.	114
Figura 4.33 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta AC, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.....	116
Figura 4.34 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta RC, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.....	117
Figura 4.35 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta RCQ, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.....	117
Figura 4.36 - DRX da Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ, confeccionadas com relação água cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias. P – hidróxido de cálcio; Q – quartzo; A – silicato tricálcico; H – silicato de cálcio hidratado.....	118
Figura 4.37 – Microestrutura/EDS da pasta AC confeccionada com cimento <i>in natura</i>	119
Figura 4.38 – Microestrutura/EDS da pasta RC confeccionada com cimento recuperado...	120
Figura 4.39 Microestrutura/EDS da pasta RCQ confeccionada com cimento recuperado substituído parcialmente por Areia A.	121

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 - Principais fases identificadas nas pastas com fator a/c 0,6, 0,5 e 0,4	94
Quadro 4.2 - Principais fases identificadas entre as pastas: Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Denominação das pastas	67
Tabela 3.2 - Composição das pastas: Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ	78
Tabela 4.1- Caracterização química do cimento Portland	79
Tabela 4.2 - Caracterização físico-química do cimento Portland	80
Tabela 4.3 - Parâmetros físicos e químicos da água	82
Tabela 4.4 - Parâmetros físicos e químicos da sílica ativa.....	82
Tabela 4.5 - Dados termogravimétricos das Pasta 1 e 2. a/c = 0,6	88
Tabela 4.6 - Dados termogravimétricos da Pastas 3 e 4. a/c = 0,5	88
Tabela 4.7 - Dados termogravimétricos da Pastas 5 e 6 a/c = 0,4	89
Tabela 4.8 - Comparações entre perdas relativas de massa (%).....	92
Tabela 4.9 - Perda de massa das pastas submetidas a 550°C.....	93
Tabela 4.10 - Resultado da granulometria a Laser para a areia (primeiro processo).....	100
Tabela 4.11 - Diâmetro obtido para amostras de areia (amostras 1 a 10) após processo contínuo de moagem de alta energia.....	104
Tabela 4.12 - Percentual de amorfo das amostras de areia, pó de areia e sílica ativa obtido por difratogramas dos padrões internos.....	108
Tabela 4.13 - Área superficial específica obtida pelo método BET linearizado para as amostras de areia, pó de areia e sílica ativa	109
Tabela 4.14 - Teor de Ca (OH) ₂ fixado para amostras de areia, pó de areia e sílica ativa obtido no ensaio Chapelle Modificado.....	110
Tabela 4.15 - Balanço de energia entre produção de cimento <i>in natura</i> e cimento recuperado.	114

LISTA DE SÍMBOLOS

B – Campo magnético

CH – hidróxido de cálcio

CS – silicato de cálcio

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

e – Número de massa

f – fator de correção

f_{ck} – resistência característica do concreto à compressão

m/z – razão de massa

M_0 – massa inicial

m_2 – massa de material pozzolânico

m_3 – massa de óxido de cálcio com pozolana

m_4 – massa de óxido de cálcio sem pozolana

m_c – massa de cimento

R – raio de curvatura da órbita

T_0 – temperatura inicial

T_F – temperatura final

T_P – temperatura de pico

V – aceleração do íon

V_2 – volume de ácido clorídrico consumido com pozolana

V_3 – volume de ácido clorídrico consumido sem pozolana

V_S – volume de solução de ácido clorídrico e carbonato de sódio

θ – o ângulo de incidência em relação ao plano considerado na difração

ΔC_A – variação da condutividade elétrica da areia

ΔC_P – variação da condutividade elétrica do pó de areia

ΔC_S – variação da condutividade elétrica da sílica

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c – Relação/fator água-cimento

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC – Pastas confeccionada com cimento *in natura* e água

APFAC – Associação Portuguesa de Fabricantes de Argamassas e ETICS

ASTM – American Society for Testing and Materials

B – setor magnético

BE – setor eletrostático e magnético

BET – Metodologia de Brunauer, Emmett e Teller para medida de superfície

BR – Rodovia Federal do Brasil

CEFET / MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CH – Hidrato de cálcio

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

CP V - ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial

CSH (C-S-H) – Silicato de cálcio hidratado

D - Diâmetro

DC – Diâmetro Crítico

DEMAT – Departamento de Engenharia de Materiais

DEMC – Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

dm – Diâmetro médio

DrTGA – Termogravimetria derivada

DRX – Difração de raios - X

DSC – Calorimetria por compensação de energia

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

E – setor eletrostático

EDS – Energy Dispersive Spectrometry - Analisador dispersivo em energia

ETICS – External Thermal Insulation Composite Systems

Fig. – Figura

Figs. - Figuras

FNTP – Federación nacional de las obras públicas

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

gran – Granulometria

IAP – Índice de Atividade Pozolânica

IBP – Instituto Fraunhofer para Física de Construção

ICR – Ion Cyclotron Resonance

ICR – Ion Cyclotron Resonance

IDSA – Industrial Designer Society of America

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

IS – Indian Standards Institution

$K\alpha$ – Radiação característica do cobre, emitida na difração de raios x.

M – Molaridade ou Mol/l

MEEDDAT – Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire

MERCOSUL – Mercado Comum do Sul

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira Registrada

NM – Norma do Mercado Comum do Sul

PAC – Programa de Aceleração do Crescimento

PDF – Powder Diffraction File

PF – Perda ao fogo

PIB – Produto Interno Bruto

POLI/USP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PVC – Cloreto de polivinila

Qq – Quadrupolo-quadrupolo

QToF – Quadrupolo - TOF

Qtrap – Quadrupolo - ion trap

Quad. – Quadro

Quads. - Quadros

RC – Pasta confeccionada com cimento recuperado e água

RCC – Resíduos de Construção Civil

RCD – Resíduos de Construção e Demolição

RCQ – Pasta confeccionada com cimento recuperado substituído parcialmente por pó de areia

RI – Resíduo insolúvel

RILEM – International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures

SLU – Superintendência de Limpeza Urbana

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

SPTF – Sindicato Profissional de Escavadores da França

TGA – Análise Termogravimétrica

TGMS – Espectrometria de massa por termogravimetria

TOF – Time of Flight

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

USIRF – Unión de los sindicatos de la industria vial francesa

WBCSD – Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável

SUMÁRIO

1.....	23
INTRODUÇÃO	23
1.1 Contextualização.....	23
1.2 Objetivos	25
1.3 Relevância do Tema e Justificativa.....	26
1.4 Organização do Texto	27
2.....	29
REVISÃO DE LITERATURA.....	29
2.1 Materiais Cimentícios Suplementares.....	29
2.2 Mecanismos de ação dos materiais cimentícios suplementares.....	30
2.3 Ativação de materiais cimentícios suplementares	35
2.4 Métodos de avaliação de pozolanicidade.....	38
2.4.1 Ensaio Chapelle modificado	38
2.4.2 Ensaio Luxán.....	39
2.4.3 Difração de raios X - DRX	39
2.4.4 Análise Térmica	40
2.4.5 Espectrometria de massa por termogravimetria.....	41
2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	43
2.5 Hidratação do cimento Portland.....	43
2.5.1 Considerações gerais.....	43
2.5.2 Fases de decomposição dos produtos de hidratação do cimento Portland.....	49
2.6 Análises Térmicas de Compostos Cimentícios.....	53
2.6.1 Análise Termogravimétrica.....	53
3.....	60
MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 Materiais.....	62

3.2	Caracterização do cimento.....	63
3.3	Caracterização da água, areia e sílica ativa	65
3.4	Determinação da temperatura e finura para recuperação das fases anidras	65
3.5	Ativação Mecânica da Areia.....	68
3.5.1	Distribuição granulométrica	69
3.5.2	Ensaio Chapelle Modificado	71
3.5.3	Ensaio de condutividade elétrica	73
3.5.4	Condutividade elétrica associada à difração de raios X.....	73
3.6	Avaliação da funcionalização do cimento e da areia provenientes de tratamento termomecânico.....	75
3.6.1	Produção de pastas fabricadas com resíduos ativados.....	77
3.6.2	Estudo das fases presentes em pastas fabricadas com resíduos ativados	78
4	79
	RESULTADOS	79
4.1	Caracterização do cimento CPV-ARI.....	79
4.1.1	Caracterização química e física do cimento	79
4.1.2	Difração de raios X do cimento Portland CPV-ARI	80
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura do cimento Portland CPV-ARI.....	81
4.2	Caracterização da Água	81
4.3	Caracterização da Areia.....	82
4.4	Caracterização da sílica ativa	82
4.5	Determinação da temperatura e finura para recuperação das fases anidras	83
4.5.1	Análise Térmica de pastas com diferentes a/c e granulometrias	83
4.5.2	Difração de raios X de pastas com diferentes a/c e granulometrias	93
4.5.3	Difração de raios X de pastas com a/c 0,5 aquecidas.....	94
4.5.4	Microscopia eletrônica de varredura do cimento in natura e cimento recuperado..	96
4.6	Avaliação da Atividade Pozolânica da areia	97
4.6.1	Distribuição granulométrica	97
4.6.2	Difração de raios X.....	107
4.6.3	Microscopia eletrônica de varredura	108
4.6.4	Determinação da superfície específica	109

4.6.5 Ensaio Chapelle Modificado	110
4.6.6 Ensaio de condutividade elétrica – Luxán	111
4.6.7 Condutividade elétrica associada à DRX.....	112
4.7 Avaliação da funcionalização do cimento e da areia provenientes de tratamento termomecânico	113
4.7.1 Análise de consumo de energia equivalente	113
4.7.2 Análise Termogravimétrica.....	114
4.7.3 Análise comparativa associada ao desprendimento de produtos voláteis.....	116
4.7.4 Difração de raios X	118
4.7.5 Análise da microestrutura/EDS.....	119
5.....	123
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
5.1 Conclusões	123
5.2 Sugestão de trabalhos futuros	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
APÊNDICE I.....	140
APÊNDICE II.....	141
APÊNDICE III.....	142
APÊNDICE IV.....	143
APÊNDICE V.....	144
APÊNDICE VI.....	145

1

INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

De acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), a produção brasileira de cimento Portland em 2017 foi de aproximadamente 50 milhões de toneladas (SNIC, 2018). Dados do Ministério de Minas e Energia (MME) apontam que, em 2017, o consumo *per capita* de cimento, no Brasil, foi de 280 kg/hab, e que a média mundial foi de 500 kg/hab (BRASIL, 2017). Esse consumo de cimento estaria associado ao seu custo relativamente baixo e à versatilidade dos produtos que o empregam. No entanto, a produção cimenteira impacta de forma negativa o meio ambiente, tanto no que se refere ao consumo de recursos naturais e ao consumo de energia, quanto à emissão de dióxido de carbono. Jennings e Bullard (2011) apontam que a produção de uma tonelada de cimento consome em torno de 1,6 toneladas de recursos naturais. Rêgo *et al.* (2015) e D'alessandro *et al.* (2017) também relatam que a fabricação do cimento é responsável pela emissão de vários gases poluentes, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), além de contribuir para a formação de chuvas ácidas. De acordo com Goldemberg (2016), na conferência de abertura do 7º Congresso Brasileiro de Cimento, a produção de 1 tonelada de cimento Portland gera cerca de 670 kg de CO₂.

Dessa forma, vários estudos têm sido realizados visando o uso de resíduos que substituam parcialmente o cimento Portland com o objetivo de minimizar o impacto ambiental causado pela sua produção (MO *et al.*, 2016; TRIVEDI *et al.*, 2016). Diferentes pesquisadores como Coutinho e Gonçalves (1998), Tavares e Kazmierczak (2016) têm ressaltado, ao longo dos anos, que resíduos industriais e/ou agrícolas são uma das alternativas para o setor de construção civil quando se deseja concretos ecoeficientes. Mehta e Monteiro (2014) relatam que parâmetros como granulometria, teor de sílica e grau de cristalinidade dos resíduos podem qualificá-los como agregados ou adições minerais. Mindes *et al.* (2003) explicam que essas adições, também denominadas materiais cimentícios suplementares, podem interagir química e/ou fisicamente, podendo ter ação cimentante, promover a reação pozolânica ou ter efeito filler.

As adições minerais mais usuais são as escórias granuladas de alto forno, as cinzas volantes, a sílica ativa e cinzas de casca de arroz, conforme descrito por Targan *et al.* (2002), Sokolovicz *et al.* (2009), Jamil *et al.* (2013) e Kagadgar *et al.* (2017). Também se tem avaliado a utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO e KURTIS, 2017; LAMEZON *et al.*, 2016), cinza de folha de bambu (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2018) e a cinza de casca de bananeira (KANNING *et al.*, 2014). Cyr *et al.* (2009), Zhi *et al.* (2009), Idir *et al.* (2011), Sales *et al.* (2017) e Paul *et al.* (2018) estudaram o uso de resíduos de vidro como materiais cimentícios suplementares. Cordeiro e Sales (2015), bem como Nakanishi *et al.*, (2016) avaliaram os efeitos do uso da cinza do capim elefante como material cimentício suplementar. Entretanto, a produção de resíduos agroindustriais não acompanha o crescimento da indústria cimenteira, o que dificulta em longo prazo a estratégia de uso desses resíduos como materiais cimentícios suplementares.

Uma possibilidade de maior envergadura para a produção de cimentos/concretos de baixo impacto ambiental seria a incorporação de resíduos cerâmicos de construção e/ou demolição (RCC e RCD) na confecção de produtos cimentícios, uma vez que o volume de resíduos coletados é expressivo e as construções, no Brasil, utilizam basicamente o concreto. Em Belo Horizonte, de acordo com dados da Superintendência de Limpeza Urbana, atualmente são coletadas 500 toneladas de entulho e terra por dia (BELO HORIZONTE, 2018). Este valor é bem inferior ao coletado no início desta década, provavelmente devido à crise econômica que afetou o setor da construção civil (WHITE *et al.*, 2017).

A reciclagem de materiais cerâmicos presentes nos resíduos de construção e de demolição já é uma prática mundial (TAM *et al.*, 2018). De modo geral, esta reciclagem envolve a britagem e separação granulométrica dos RCCs e RCDs, que são utilizados como agregados na confecção de compostos não estruturais (TEH *et al.*, 2018; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2018). Shayan e Xu (2003), Silva e Pelisser (2005), Behera (2014) e Tam (2018) relatam ser possível a utilização dos resíduos de construção e demolição como agregados de concretos para fins estruturais, mas tal emprego ainda é restrito. Outras linhas de estudo mostram tecnologias que permitem a recuperação dos agregados graúdos presentes em resíduos de concreto. O grupo de Tecnologia em Concreto do Instituto Fraunhofer (IBP) desenvolveu um método de separação dos componentes do concreto (agregado graúdo e argamassa) utilizando descargas elétricas (IBP,

2012). No ano de 2013, o design e projetista sueco Omer Haciomeroglu desenvolveu um robô que desmonta estruturas de concreto armado e faz a separação do aço, do agregado graúdo e da argamassa com o emprego de jatos de água (IDEA, 2013). Assim, de modo geral, o processo de reciclagem de resíduos de construção civil se faz por meio da britagem dos resíduos, que são empregados em aplicações menos nobres como blocos de concreto (FAVARETTO *et al.*, 2017) e para fabricar concreto ecoeficiente (ASENSIO *et al.*, 2016). Não foram encontradas informações na literatura sobre a recuperação do cimento e do material quartzoso menor que 4,8 mm (areia) presentes nesses resíduos.

Neste contexto, o trabalho aqui desenvolvido avaliou a possibilidade de recuperação do cimento e areia presente nos resíduos de construção e demolição, por meio do estudo da ativação mecânica da areia e das fases de decomposição dos produtos de hidratação do cimento presente em pastas de cimento Portland, de forma a recuperar o cimento por meio de tratamento termomecânico. Tal pesquisa tem como base os estudos sobre a hidratação de compostos de cimento Portland por meio de Análise Térmica apresentados por Fordham e Smalley (1985), Taylor (1990), Shui *et al.* (2009), Kovler e Roussel (2011), Lemonis *et al.* (2015), Schöler *et al.* (2015), Burgh e Foster (2017), bem como Cordeiro e Kurtis (2017).

Também, se estudou a reutilização da areia silicosa como material cimentício suplementar considerando as pesquisas de Zanni *et al.* (1996) que avaliam a pozolanicidade do quartzo triturado em concretos de pós reativos e nos trabalhos de Rajabipour *et al.* (2010), Maraghechi *et al.* (2012) e Sabirov *et al.* (2013) que indicam que a presença de micro defeitos internos em vidros e metais, gerados por moagem ou deformação plástica severa aceleram processos químicos e físicos. Pretende-se assim, desenvolver um aglomerante hidráulico por tratamento termomecânico de produtos da hidratação de pasta de cimento portland e da ativação de agregado miúdo silicoso.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar o desenvolvimento de um aglomerante hidráulico por meio do tratamento termomecânico de pastas de cimento Portland utilizando areia ativada mecanicamente.

Para isso, são listados os seguintes objetivos específicos:

- Estudar as fases oriundas da decomposição por tratamento térmico de pastas de cimento Portland;
- Avaliar a capacidade cimentante dos materiais obtidos por tratamento térmico de pastas de cimento Portland;
- Estudar a viabilidade do emprego da areia proveniente de resíduos como material cimentício suplementar;
- Estudar as fases oriundas da decomposição por tratamento térmico dos produtos de hidratação de pastas com substituição parcial de cimento por pó de areia.

1.3 Relevância do Tema e Justificativa

Dados atuais apresentados pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2018) mostram que o consumo de cimento no mundo vem crescendo. Ao passo que os países se desenvolvem, aumenta o seu consumo de cimento e com ele aumenta a produção de RCC's e RCD's. Segundo o Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD) na Europa, 40% do lixo coletado anualmente (510 milhões de toneladas) correspondem a resíduos de construção e demolição. Os Estados Unidos produzem cerca de 325 milhões de toneladas/ano de RCD e o Japão cerca de 77 milhões. China e Índia produzem e consomem juntos mais de 50% do concreto do mundo e os resíduos por eles gerados também são de grandes proporções (WBCSD, 2018).

A crescente produção de cimento Portland promove um aumento nos impactos ambientais, fato intrínseco ao seu processo produtivo (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2018). Tais impactos têm motivado estudos sobre a substituição parcial do clínquer/cimento por resíduos agro-industriais (MO *et al.*, 2016; TRIVEDI *et al.*, 2016; KAGADGAR *et al.*, 2017). Por outro lado, a geração de resíduos de construção e demolição associada ao uso de cimento justifica estudos que abordam a possibilidade de minimizar os impactos relacionados a esses resíduos por meio do gerenciamento e controle de sua geração (BAKSHAN *et al.*, 2017; AKINADE *et al.*, 2018; LI

et al., 2018), e seu reuso/reciclagem como agregado (MO *et al.*, 2016; TRIVEDI *et al.*, 2016; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2018; ZHANG, 2018). No entanto, o controle da geração e o uso dos RCCs e RCDs como agregados não afetam diretamente os impactos associados a produção de cimento.

Uma possibilidade de contribuição para uma destinação ambientalmente correta dos resíduos de construção, para a redução do uso de recursos naturais e para a diminuição da emissão de gás carbônico seria, após processo de reciclagem, sua utilização em substituição parcial ao cimento. Assim, o trabalho aqui desenvolvido propõe estudar a possibilidade de se reaproveitar os produtos da desidratação da pasta e do agregado miúdo quartzoso presentes em resíduos de concreto de forma a se obter materiais cimentícios e cimentícios suplementares.

1.4 Organização do Texto

A tese é organizada em cinco capítulos, conforme descritos nos itens a seguir:

No primeiro capítulo é feita a introdução ao tema/título do trabalho. Nesta etapa é abordada uma contextualização do assunto e apontados objetivos propostos, bem como a justificativa do trabalho.

O segundo capítulo apresenta uma breve revisão em relação aos compostos do cimento Portland, materiais cimentícios, materiais suplementares e materiais pozolânicos, bem como modelos praticáveis de análise de pozolanicidade. Também são apresentadas algumas técnicas de análise de fases: termogravimetria, termogravimetria com análise de gases desprendidos, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia adotada para se alcançar os objetivos propostos.

No quarto capítulo são realizadas as análises e discussões dos problemas analisados.

No quinto e último capítulo são apresentadas considerações, conclusões finais e sugestões para futuros estudos a serem desenvolvidos.

2

REVISÃO DE LITERATURA

Nesse capítulo são apresentadas informações da literatura sobre temas que nortearam o desenvolvimento deste trabalho: materiais cimentícios suplementares, mecanismos de ação dos materiais cimentícios suplementares, ativação de materiais cimentícios suplementares, métodos de avaliação de pozolanicidade, hidratação do cimento Portland e Análises Térmicas de compostos cimentícios.

2.1 Materiais Cimentícios Suplementares

Em 2007, o Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD) previu um crescimento mundial na produção de cimento Portland até 2050, em torno de 500% em relação a 1990, com um conseqüente crescimento de emissão de CO₂, conforme mostra a Fig. 2.1. Estas previsões têm motivado o estudo dos materiais cimentícios e a utilização de materiais cimentícios suplementares de menor impacto ambiental, como os resíduos agroindustriais. Alguns estudiosos têm relatado a tendência de aumento na prática de uso de materiais cimentícios suplementares com vistas a diminuição do emprego de clínquer (SCHNEIDER *et al.*, 2011).

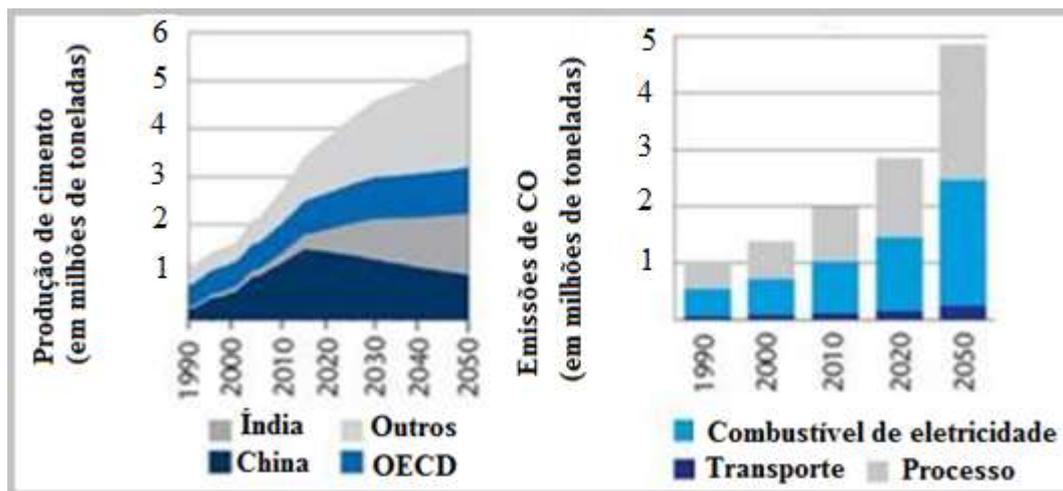


Figura 2.1 – Produção mundial de cimento Portland, período de 1990 a 2050 (à esquerda). Emissões de CO₂ devido à fabricação de cimento Portland, período 1990 a 2050 (à direita).
Fonte: adaptado de WBCSD (2007).

As adições capazes de substituir parcialmente o cimento têm sido chamadas de materiais cimentícios suplementares por autores como Scrivener e Nonat (2011), Meral *et al.* (2011), Lothenbach *et al.* (2011) e Thomas (2011). Essas adições podem melhorar a resistência do concreto à fissuração térmica, à expansão causada pela reação álcali-agregado e ao ataque por sulfato além de reduzirem o custo e proporcionar ganho na trabalhabilidade do concreto fresco (MINDES *et al.*, 2003; ISAIA, 2007; ANJOS *et al.*, 2016).

Algumas adições minerais usuais são as escórias granuladas de alto forno, o filer calcário, as cinzas volantes, a sílica ativa e cinzas de casca de arroz, conforme descrito na literatura (TARGAN *et al.*, 2002; SOKOLOVICZ *et al.*, 2009; KAGADGAR *et al.*, 2017).

2.2 Mecanismos de ação dos materiais cimentícios suplementares

Em função da granulometria, composição química e estrutura cristalina, as adições podem interagir quimicamente (ação pozolânica e cimentante) e/ou fisicamente com o cimento (efeito filer). Scrivener e Nonat (2011) enfatizam que a compreensão dos mecanismos que controlam a velocidade de reação dos materiais cimentícios suplementares com os constituintes do clínquer ainda não são bem compreendidos e não se pode fazer generalizações.

As adições cimentantes são aquelas que interagem com a água de forma similar ao cimento Portland. Os materiais cimentícios suplementares de ação cimentante mais usuais são as escórias de alto forno granulada, enquanto as cinzas volantes com alto teor de cálcio possuem ação cimentante e pozolânica (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Lawrence *et al.* (2003) estudaram os efeitos físicos de materiais inertes finos (quartzo de diferentes superfícies específicas e em diferentes teores) na hidratação do cimento e mostraram que, a curto prazo, o grau de hidratação das amostras contendo quartzo é sempre maior que aquela de referência. Segundo os autores, os dois principais efeitos físicos relacionados ao fíler são o efeito de diluição e a nucleação heterogênea. A diluição diz respeito à diminuição do teor de cimento na mistura com o uso do fíler, sem alterar significativamente o grau de hidratação. Isto ocorria, segundo os mesmos autores, para partículas maiores. A nucleação heterogênea ocorria na presença de inertes de maior superfície específica e dependeria do teor de adição. Neste caso, as partículas atuavam no sentido de diminuir ou mesmo eliminar o tempo de incubação necessário para aparecimento de hidratados (REED-HILL, 1973). Outros trabalhos da literatura (LOTHENBACH *et al.* 2011; JUENGER e SIDDIQUE, 2015) também relatam os efeitos físicos de materiais finos quimicamente inertes na hidratação do cimento. De acordo com os pesquisadores, o uso de materiais cimentícios ricos em sílica tem efeito de preenchimento e favorece a hidratação do cimento.

Bouasker *et al.* (2008) estudaram o efeito de preenchimento causado por fíler calcário e adições granulares em pastas de cimento nas primeiras idades (<24hs). Os resultados obtidos mostram que o efeito fíler do calcário promove uma aceleração do processo de retração química e da hidratação nas primeiras horas. Kadri *et al.* (2010) estudaram o efeito da natureza química e finura de minerais na hidratação do cimento Portland e verificaram que ambos os fatores são importantes no que diz respeito ao efeito acelerador do processo de hidratação, pois as partículas finas promovem a nucleação heterogênea de hidratos que acelera significativamente a hidratação.

Scrivener *et al.* (2015) estudaram o processo de hidratação em pastas de cimento Portland, com 40% de adição de quartzo (inerte) e com 40% de adição de escória. Os pesquisadores verificaram que quando empregadas em substituição ao cimento, as adições investigadas

aumentam a reação do componente do clínquer devido ao efeito de preenchimento e pode ser atribuído a dois fatores principais: os grãos das adições substituem os grãos de clínquer disponibilizando mais espaço para os hidratos se formarem, e a superfície dos grãos das adições em substituição ao cimento agem como locais para a precipitação e crescimento heterogêneo de hidratos.

Recentemente, Kaminskas *et al.* (2018) avaliaram a influência de teores de 5, 10, 15 e 25% de mica calcinada em substituição ao cimento Portland e constataram que a mica calcinada atuou como fíler e aumentou significativamente a taxa de hidratação do cimento Portland e concluíram que teores de até 15% em peso de cimento Portland comum podem ser substituídos com o material investigado sem prejudicar a classe de resistência do cimento.

Mehta e Monteiro (2014) relatam que o material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentante, mas quando finamente dividido e em presença de umidade, reage quimicamente com o Ca(OH)_2 à temperatura ambiente, para formar compostos que possuem propriedade cimentícia. Como resultado se tem um refinamento da estrutura de poros e adensamento do composto. As principais fases ativas das pozolanas são a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). A reação destes constituintes com hidróxido de cálcio formando silicatos ou aluminosilicatos de cálcio hidratado é chamada de reação pozolânica. No caso do cimento com adições pozolânicas, o Ca(OH)_2 para a reação é originário das reações de hidratação do cimento. Segundo Sanchez e Sobolev (2010) nanopartículas de sílica que participam da reação pozolânica consomem o Ca(OH)_2 e produzem C-S-H adicional; melhoram a microestrutura da zona interfacial de transição, o que resulta numa melhor ligação entre agregados e pasta de cimento; em melhoria geral da microestrutura com aumento da tenacidade, resistência ao cisalhamento, tração e flexão.

Como algumas das pozolanas são provenientes do processo de combustão, o teor de carbono presente nas mesmas deve ser controlado, pois teores elevados de carbono implicam em menor teor de sílica reativa. Mehta e Monteiro (2014) explicam que, além disso, o carbono aumenta a demanda de água de amassamento e afeta a coloração do cimento. Neville (2016) considera que teores de até 12% de carbono não comprometem a pozolanicidade. Poucos estudos, como o de Isaia *et al.* (2003), quantificam os efeitos do material silicoso na pasta cimentícia quando parte

do cimento é substituído por adições pozolânicas. Silva e Pelisser (2005) ressaltam que o uso de pozolanas em substituição à massa de cimento resulta em maior volume de aglomerante, uma vez que as pozolanas apresentam diâmetro médio semelhante ao do cimento e a massa específica geralmente menor. Shi *et al.* (2005) assim como Mehta e Monteiro (2014) explicam que um dos fatores limitantes para o uso das pozolanas é a baixa velocidade de reação se comparada à do cimento Portland, o que torna recomendável o uso de sais como ativadores químicos assim como tratamentos térmicos ou mecânicos. Pode-se salientar que a pozolana apresenta eficácia até determinados percentuais de substituição, pois o efeito químico da mesma depende da disponibilidade de hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento.

Para Coutinho e Gonçalves (1998) as pozolanas são adicionadas especialmente com duas finalidades: baixar o calor de hidratação do cimento e evitar a formação dos sulfoaluminatos expansivos em concretos sujeitos à ação dos sulfatos. A velocidade da reação pozolânica é lenta, o que faz com que as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência mecânica do composto também sejam lentas, afirmam Shi *et al.* (2005) bem como Mehta e Monteiro (2014). De acordo com Isaia *et al.* (2003) e Donatello *et al.* (2010) as pozolanas promovem a melhoria na durabilidade do composto cimentício. Isto estaria relacionado à reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio produzido em excesso pela hidratação do cimento Portland que dá origem a um gel de silicato hidratado de cálcio. Este gel reduz a porosidade do produto aumentando a resistência mecânica do composto cimentício. Mehta e Monteiro (2014) afirmam que, além disso, ao consumir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a reação pozolânica tem importante papel na durabilidade da pasta hidratada frente a ambientes ácidos.

De acordo com Neville (2016), John *et al.* (2003) e Rêgo *et al.* (2015) a sílica e a alumina devem apresentar elevado grau de amorficidade para que haja atividade pozolânica. O trabalho de Walker e Pavía (2011) sugere que, em pozolanas, o grau de amorficidade influencia mais fortemente do que o teor sílica. Por outro lado, materiais finos, apresentam maior superfície de contato, o que facilita a ocorrência das reações químicas. Segundo Coutinho e Gonçalves (1998) uma boa pozolana, com estrutura predominantemente amorfa, deve possuir superfície específica de 600 a 1000 m^2/kg . John *et al.* (2003) recomenda que as partículas de pozolanas se encontrem abaixo da peneira de 0,035 mm, ou com um Blaine superior a 300 m^2/kg . Alguns

autores como Isaia (2007) consideram que apenas as partículas abaixo de 0,015 mm possuem atividade pozolânica.

Garcés *et al.* (2010) afirma que quando as partículas da pozolana não se encontram suficientemente finas é necessário haver a moagem, tanto para pozolanas artificiais como para naturais. Recentemente, Yu *et al.* (2017) estudaram a atividade pozolânica de tufos vulcânicos moídos (90% passante na peneira de 45 μm) e mostraram que as partículas investigadas possuem grande potencial como pozolanas, o que se explica em função do alto teor de dióxido de silício, de óxido de alumínio e de fases amorfas presentes.

Sales *et al.* (2017) ao investigarem os mecanismos de ação de micropartículas de vidro em substituição ao cimento constatam em seus estudos que tais micropartículas não alteram a classe de desempenho dos compostos cimentícios (moderada) no tocante à durabilidade avaliada pelo ensaio de permeabilidade ao oxigênio. Resultados da literatura indicam que o uso de micropartículas de vidro como material cimentício suplementar é eficaz na redução da expansão da reação álcali-silica (NASSAR e SOROUSHIAN, 2012). Tal reação ocorreria em função da quantidade de álcalis presentes no vidro, superior à indicada para materiais pozolânicos, favorecendo o encapsulamento nos géis da pasta e dificultando a ocorrência da reação álcali-silica (SHAYAN; XU, 2003).

Hoppe *et al.* (2017) atentam para a complexidade inerente à atividade pozolânica, sobretudo pela variabilidade das características físicoquímicas das adições minerais e pelo montante de fatores intervenientes na interação com a cal, dificultando a padronização de metodologia normativa para a classificação e hierarquização destes materiais. No entanto diferentes trabalhos da literatura mostram que o grau de amorficidade e o tamanho da partícula influenciam fortemente na pozolanidade dos materiais (CORDEIRO *et al.*, 2011; RÊGO *et al.*, 2015; WALKER e PAVÍA, 2011).

Estudos da literatura têm avaliado a utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO e KURTIS, 2017; GANESAN *et al.*, 2007; LAMEZON *et al.*, 2016; PAYÁ *et al.*, 2018), cinza de folha de bambu (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2018) e a cinza de casca de bananeira (KANNING *et al.*, 2014) como pozolanas

complementares ao cimento. Cyr *et al.* (2009), Idir *et al.* (2011), Sales *et al.* (2017), Paul *et al.* (2018) e Zhi *et al.* (2009) estudaram o uso de adições de resíduos de vidro como materiais cimentícios suplementares. Outros autores avaliaram os efeitos do uso da cinza do capim elefante como material cimentício suplementar (CORDEIRO e SALES, 2015; NAKANISHI *et al.*, 2016). De modo geral, os estudos mostram que a pozolanicidade do material depende da composição química, superfície específica (moagem) e amorficidade (condições de queima) do material cimentício suplementar.

2.3 Ativação de materiais cimentícios suplementares

De modo geral, a cinética de uma reação química no estado sólido depende de fatores como natureza e concentração dos reagentes, energia de ativação, temperatura, pressão, superfície de contato e catálise (RAYMOND, 2008). Conseqüentemente, a força específica das ligações, o ordenamento atômico e a superfície específica dos reagentes afetam a velocidade das reações. Dessa forma, é possível que uma estrutura predominantemente cristalina se torne capaz de reagir quimicamente após cominuição mecânica ou tratamento térmico que promovam um aumento da sua superfície específica e/ou a amorfização da estrutura.

A sílica pode apresentar fases com estrutura amorfa ou cristalina (quartzo, tridimita e cristobalita) dependendo de como é obtida (CORDEIRO, 2006). Tratamentos térmicos podem promover o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente em materiais cimentícios suplementares como as cinzas (ISTUQUE *et al.*, 2016). Trabalhos da literatura mostram a importância do controle de queima das cinzas de resíduos agrícolas e indicam temperaturas abaixo de 700°C para otimizar a reatividade (CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2009; FRÍAS *et al.*, 2007; MANSANEIRA, 2010; SUGITA *et al.*, 1994; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007; KAWABATA, 2008).

Cordeiro (2006) caracterizou a cinza de bagaço de cana de açúcar por meio de amostras calcinadas entre as temperaturas de 400 e 900°C. As condições experimentais mais adequadas se mostraram à temperatura de queima de 600°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 horas. Com relação à queima do bagaço de cana-de-açúcar em laboratório, as metodologias com dois patamares de queima (300 e 600°C) mostraram-se adequadas para

produção de cinzas com baixo teor de carbono, porém, a temperatura de queima de 600°C possibilitou geração de cinza mais reativa. Frías *et al.* (2007) relataram que se pode obter cinza de bagaço de cana-de-açúcar com alta atividade pozzolânica e estrutura amorfa quando calcinada a temperaturas entre 800 e 1000°C.

Estudos com cinza de casca de arroz mostram que o método de queima a 750°C (com ou sem injeção de ar) interfere na constituição química (diminuição do SiO₂ com injeção de ar) e na cristalinidade da cinza (NEDHI *et al.*, 2003). Nos estudos de Payá *et al.* (2003), a cinza de bagaço de cana de açúcar obtida da queima em temperaturas superiores a 800°C apresentou elevada cristalinidade. Morales *et al.* (2009) mostraram que a temperatura de calcinação de cinzas não apenas influencia a composição de suas partículas individuais, mas também a morfologia.

A melhoria da reatividade de um material por meio de moagem é chamada de ativação mecânica ou mecanoquímica. O método pode ser aplicado a diferentes materiais e permite que elementos diferentes sejam manipulados convenientemente para síntese de novos produtos segundo suas aplicações. A moagem de materiais pode promover aumento da energia superficial, a amorfização parcial do material, falhas de empilhamento atômico, concentração de vácuo não uniforme, transformação de fase e, conseqüentemente, influenciar na reatividade química (AGLIETTI *et al.*, 1986a, AGLIETTI *et al.*, 1986b, BEGIN-COLIN *et al.*, 1999). No caso de moagem de pozzolanas, encontra-se muitos trabalhos que associam a alta reatividade à sua elevada área específica (CORDEIRO e KURTIS, 2017; GAVA e PRUDÊNCIO, 2007; HOPPE *et al.*, 2017). Alguns pesquisadores estudaram a pozzolanicidade da adição de cinza de cana de açúcar, após cominuição mecânica, por meio do método Chapelle, e seus resultados mostraram que em tempos maiores de moagem, os índices de atividade pozzolânica foram cada vez maiores (CORDEIRO *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2011; CYR *et al.*, 2009; TAVARES e KAZMIERCZAK, 2016). Outros estudos, usando diferentes métodos de testes de pozzolanicidade também verificaram atividade pozzolânica melhorada da cinza de biomassa de cana-de-açúcar após moagem (KATARE e MADURWAR, 2018). De acordo com Zhao *et al.*, (2017), a ativação de alguns materiais pode não ocorrer instantaneamente na moagem, mas é estimulada se aliada a tratamento térmico posterior.

Benezet e Benhassaine (1999) relacionam a atividade pozolânica de quartzo ao processo de moagem, promovendo a obtenção de um diâmetro médio crítico das partículas, com módulo de aproximadamente $5\mu\text{m}$, que identifica os grupos de atividade pozolânica forte e atividade pozolânica moderada. Segundo esses pesquisadores, partículas com diâmetro cominuído abaixo do diâmetro crítico contribuem fortemente com a atividade pozolânica das partículas de quartzo, na proporção de sua mistura ao produto. Já partículas com diâmetro acima de $5\mu\text{m}$ contribuem fracamente, sua proporção no produto e seu diâmetro não influem na taxa de reação. Os estudos de Baláz (2008) colaboram com estes resultados, mostrando que se pode aumentar consideravelmente a reatividade do material, efeito provavelmente causado por uma amorfização da superfície das partículas durante o processo de moagem.

Flores *et al.* (2011) analisam parâmetros de moagem de alta energia na cominuição de quartzo utilizando moinho planetário com diferentes tipos de corpos moedores e verificam que o quartzo apresenta evidência de amorfização incipiente após moagem. Os autores também investigaram a influência do tamanho de partículas de diferentes aditivos minerais no índice de atividade pozolânica (IAP), após os mesmos terem sido submetidos à moagem de alta energia. Por meio de medições da atividade pozolânica usando o método Chappelle Modificado concluem que o quartzo, em granulometria mais fina, pode ser considerado um material pozolânico.

Alguns trabalhos mostram que, em processos de moagem de sílica em moinhos de alta energia, é possível se atingir tamanhos de partículas da ordem de $5,6\mu\text{m}$ e taxa de amorfização de até 16,9% (BENEZET e BENHASSAINEBE, 2009; HOPPE *et al.*, 2017; PALANIANDY *et al.*, 2007). Land e Stephan (2015) estudaram o efeito de partículas nanométricas de sílica, alumina e quartzo na hidratação do cimento. Para os pesquisadores, as nanopartículas de sílica e quartzo fornecem grandes superfícies reativas, que podem atuar como um local de nucleação e, assim, estimular fases de hidratação em sua superfície. Elas também têm um grande potencial para reagir com componentes da pasta de cimento para formar núcleos adicionais, induzidos, provavelmente, pela área de superfície ou o tamanho das partículas, se comportando como aceleradores de hidratação. Contudo, alguns pesquisadores consideram que as forças que agem sobre o material no impacto entre os corpos e o material assim como entre as partículas do próprio material no processo de moagem, conferindo-lhe um processo constante de fratura e soldagem, devem ser melhor estudadas (HAFEEZ e SENTHILKUMAR, 2010).

2.4 Métodos de avaliação de pozolanicidade

Algumas metodologias de ensaio como Método Chapelle Modificado e de Condutividade elétrica permitem identificar a atividade pozolânica de materiais. Outras técnicas como Difração de raios X, Análise Térmica, Espectrometria de massa por termogravimetria e Microscopia eletrônica de varredura, quando empregadas adicionalmente, permitem verificar as fases constituintes no material em estudo. Essas técnicas são apresentadas sucintamente a seguir.

2.4.1 Ensaio Chapelle modificado

O ensaio de Chapelle modificado é uma técnica frequentemente utilizada para avaliar o grau de pozolanicidade de materiais tendo por base o consumo de portlandita, num meio saturado de água (FERRAZ *et al.*, 2012). É uma metodologia laboratorial que permite avaliar a atividade (potencial reativo) em função dos silicatos que se encontram em forma vítrea e da dimensão das partículas, uma vez que a reatividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior quanto menor forem as partículas que o compõem (BENEZET e BENHASSAINEBE, 2009, HOPPE *et al.*, 2017; RAVERDY *et al.*, 1980). Esse teste de pozolanicidade nos materiais silicosos submetidos à moagem em diferentes granulometrias, permite avaliar a influência da granulometria e da estrutura do arranjo cristalino na reatividade do material silicoso com o óxido de cálcio. O resultado é expresso em miligrama de óxido de cálcio por grama.

A massa m_2 do material pozolânico, em gramas, a massa m_3 de óxido de cálcio (CaO) empregada no ensaio com a pozolana, a massa m_4 de CaO empregada no ensaio sem a pozolana, o volume V_2 de HCl 0.1mol/consumido no ensaio com pozolana e o volume V_3 de HCl 0.1mol/l consumido no ensaio sem pozolanas, bem como o f que é o fator de correção volumétrico do HCl para uma concentração de 0.1mol/l compõem os termos para cálculo da atividade pozolânica, segundo a Eq. (2.1):

$$m_2.CaO = \frac{28(V_3.m_3 - V_2.m_4)}{m_4.m_3.m_2}.f \quad (2.1)$$

De acordo com Raverdy *et al.* (1980), o valor mínimo de consumo de hidróxido de cálcio necessário para o material apresentar atividade pozolânica é de 330 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de amostra.

2.4.2 Ensaio Luxán

A metodologia descrita por Luxán *et al.* (1989) compara a condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio com a condutividade desta solução após adição de uma possível pozolana, a cada 200ml de solução saturada de Ca(OH)_2 . Em temperatura controlada de 40°C, são realizadas medições de condutividade em pequenos intervalos de tempo (a cada dois minutos, por exemplo) determinando a atividade pozolânica de acordo com uma classificação de 0,4 mS/cm a 1,2 mS/cm, onde mS/cm corresponde a milisiemens por centímetro, unidade de condutividade elétrica. Após a adição do material, se o mesmo possuir atividade pozolânica, a condutividade decresce devido à menor quantidade de íons Ca^{+2} e (OH) na solução, sendo o índice de atividade pozolânica definido como a relação entre a condutividade elétrica antes de o material ser adicionado à solução e após o tempo decorrido de 120 segundos. Assim, é possível classificar o material da seguinte forma:

- materiais sem atividade pozolânica: < 0,4 mS/cm.
- materiais de atividade pozolânica moderada: < 1,2 mS/cm.
- materiais de boa atividade pozolânica: > 1,2 mS/cm.

2.4.3 Difração de raios X - DRX

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002).

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2.2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

Onde:

- n - número inteiro;
- λ - comprimento de onda dos raios X incidentes;
- d - distância interplanar;
- θ - ângulo de difração.

O mecanismo de funcionamento da técnica de caracterização de materiais por difração de raios X consiste na dispersão elástica de fótons de raios X por átomos. Os raios X têm comprimentos de onda na faixa angstrom (10-10), são suficientemente energéticos para penetrar sólidos e estão bem posicionados para sondar a sua estrutura interna. A difração desses raios constitui o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material e permite identificar as fases que o constitui. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

2.4.4 Análise Térmica

Quando empregada para caracterização da atividade pozolânica, a Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria são alguns dos melhores dentre os vários métodos utilizados permitindo identificar o teor de hidróxido de cálcio na pasta. A redução de Ca(OH)_2 reflete muito bem a ação pozolânica da mistura em função da porcentagem e do tempo desde o início da hidratação. Evidentemente, a determinação do teor de Ca(OH)_2 baseia-se na perda de massa no intervalo de decomposição do hidróxido de cálcio a cerca de 450-550 ° C (ROSZCZYNIANSKI, 2002).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) permite analisar a decomposição das fases constituintes de pastas de cimento e, conseqüentemente, avaliar a atividade pozolânica dos espécimes a partir de curvas térmicas, conforme se vê na literature (LAMEZON *et al.*, 2016). Da curva da derivada térmica diferencial pode-se determinar o conteúdo de silicatos de cálcio hidratado (CH_{C-S-H}) pela Eq. (2.3); o conteúdo de portlandita (CH_f) nas pastas individuais em intervalos de tempo especificados a partir da perda de massa na faixa de temperatura atribuída à desidroxilação de hidróxido de cálcio (Eq. 2.4) e a reação de carbonatação (CH_{car}) a partir da Eq. (2.5) (FRANKEOVÁ e SLÍŽKOVÁ, 2016).

$$CH_{C-S-H} = \frac{m(t_{C-S-H}) \cdot mm_{Ca(OH_2)} / mm_{H_2O}}{mm_{H_2O}} \quad (2.3)$$

$$CH_f = \frac{m(250^\circ C - 450^\circ C) \cdot mm_{Ca(OH_2)}}{mm_{H_2O}} \quad (2.4)$$

$$CH_{car} = \frac{m(550^\circ C - 750^\circ C) \cdot mm_{CaCO_3}}{mm_{CO_2}} \quad (2.5)$$

Em que:

- m - perda de massa atribuída a uma dada variação térmica;
- t - temperatura;
- $mm_{Ca(OH_2)}$ - massa molar do hidróxido de cálcio;
- mm_{H_2O} - massa molar da água;
- mm_{CaCO_3} - massa molar do carbonato de cálcio;
- mm_{CO_2} - massa molar do dióxido de carbono.

2.4.5 Espectrometria de massa por termogravimetria

As análises de espectrometria de massa medem a liberação de gases em função da temperatura. Um espectrômetro de massa identifica as diferentes moléculas que constituem uma substância identificando suas massas, podendo distinguir até mesmo massas de isótopos. A medida costuma ser realizada juntamente com outras análises como TGA e DTA. O princípio básico da técnica conhecida por espectrometria de massas (TGMS) é gerar íons de compostos

inorgânicos ou orgânicos, produzidos em fase gasosa por algum método de ionização (termogravimetria, por exemplo), separar íons pela sua razão massa/carga (m/z) e detectar qualitativamente e quantitativamente a abundância de suas respectivas m/z (RAMACHANDRAN, 1971).

Após serem gerados na fonte de ionização, os íons são transferidos para uma região do equipamento, conhecida como analisador de massas, onde sua razão m/z é medida.

Assumindo que o número de massa, carga, carga elementar, força do campo magnético, raio de curvatura da órbita e aceleração do íon são m , z , e , B , R e V , respectivamente, m/z é dada pela Equação (2.6):

$$m/z = \frac{1}{2} \left(\frac{eB^2 R^2}{V} \right) \quad (2.6)$$

Assumindo que R e V são constantes, m/z correspondente à intensidade do campo magnético (B) pode ser detectado mudando B . A tensão de aceleração no aparelho do tipo campo magnético é geralmente de vários kV a 10 kV.

Ramachandran (1971) cita tipos de espectrometria de massa empregáveis no estudo dos materiais cimentícios: quadrupolo (Q), aprisionamento de íons (*ion trap*), tempo de voo (TOF – *Time of Flight*), setor eletrostático (E), setor magnético (B), ressonância ciclotrônica de íons (ICR – *Íon Cyclotron Ressonance*) e configurações híbridas como o setor eletrostático e magnético (BE), quadrupolo-quadrupolo (Qq), quadrupolo - TOF (QTof), quadrupolo - *ion trap* (Qtrap) e alguns outros.

2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Um estudo da morfologia da pasta de cimento envolve observação da forma e tamanho das partículas individuais e isso pode ser realizado por meio de microscópios eletrônicos de varredura onde elétrons são emitidos termoionicamente a partir de um cátodo e acelerados por meio de um ânodo por efeito de emissão de campo. Quando o feixe interage com a amostra em estudo, os elétrons perdem energia e como resultado são emitidos elétrons secundários, raios X, radiação eletromagnética na região do infravermelho, visível, ultravioleta e fônons.

A resolução de um microscópio eletrônico é da ordem de 100 Å podendo variar entre diferentes equipamentos, e a profundidade de foco é cerca de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico. Utilizando-se elétrons de baixa energia (50 eV) podem ser obtidas informações topográficas, e com elétrons de alta energia se obtém informações sobre número atômico ou orientação. Em amostras magnéticas pode se obter informações sobre domínio ou caracterizar falhas em dispositivos semicondutores com os sinais obtidos devido a condutividade induzida pelo feixe e luz catodoluminescente (MONTEIRO; BUSO, 2013).

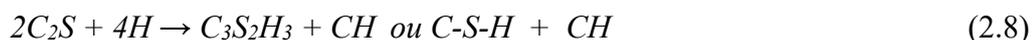
2.5 Hidratação do cimento Portland

2.5.1 Considerações gerais

O cimento Portland possui, comumente, 42 a 60% de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, comumente representado por C_3S) denominado alita; 14 a 35% de silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ou C_2S), chamado de belita; 6 a 13% de aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) e 5 a 10% de aluminoferrato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF), a brownmillerita. A hidratação do cimento Portland consiste em reações simultâneas de seus compostos anidros com a água. Entretanto, nem todos os compostos (aluminatos e silicatos) do aglomerante se hidratam a mesma velocidade. Os aluminatos se hidratam com uma velocidade superior à dos silicatos e, por isso, determinam a consistência e pega de uma pasta. Os silicatos (C_2S e C_3S) que compõem 75% do cimento Portland comum, tem um papel determinante nas características de resistência. Em presença de gesso (adicionado ao cimento no processo de fabricação) os aluminatos (C_3A e C_4AF) resultam na formação de etringitas que assumem formas de agulhas e começam minutos após o início da hidratação, sendo estas responsáveis pelo fenômeno da

pega. A hidratação dos silicatos se dá algumas horas após o início da hidratação do cimento. A hidratação do C_3S e C_2S origina silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH), denominado portlandita (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

Em presença de água, os constituintes do cimento dão origem a uma massa firme e resistente, em que os produtos de hidratação dos silicatos são chamados de silicatos de cálcio hidratados (correspondente a 50-60% do volume dos sólidos) e hidróxido de cálcio ou portlandita (correspondente a 20-25% do volume dos sólidos). Já os produtos de hidratação dos aluminatos são os sulfoaluminatos de cálcio (etringita), presente de 15 a 20% no volume dos sólidos. Os produtos da hidratação do C_2S e C_3S são similares e constituem-se de mistura de C-S-H e de CH. Na ausência de sulfatos, a hidratação do C_3A leva à formação de aluminatos cálcicos hexagonais (C_4AH_{13} e C_2AH_8), os quais são termodinamicamente instáveis em relação ao hidratado cúbico C_3AH_6 . A hidratação do C_4AF se processa com velocidade menor, é similar à do C_3A . No entanto, os aluminatos cálcicos gerados neste caso são ricos em ferro $C_3(A,F)H_6$ (NEVILLE, 2016). As principais reações de hidratação do cimento podem ser escritas conforme Equações (2.7), (2.8) e (2.9):



Geralmente a etringita é formada primeiro, pois a relação sulfato/aluminato na fase aquosa nas primeiras horas de hidratação é alta. Com o passar do tempo, o sulfato da solução é consumido e a concentração de aluminatos se eleva novamente devido à renovação da hidratação do C_3A e C_4AF , a etringita torna-se instável e é gradativamente transformada em monossulfoaluminato de cálcio. O íons sulfatos atuam como retardadores de hidratação dos aluminatos, mas aceleram

a hidratação dos silicatos, devendo seu teor ser controlado para se obter um desempenho otimizado do processo de hidratação.

A reação de hidratação pode ser considerada sob dois aspectos diferentes: o físico e o químico. O primeiro, trata das consequências volumétricas das reações de hidratação; o segundo se dedica a evolução de partículas de cimento anidro, com ou sem propriedades de ligação (AÏTCIN, 2016). Para se entender esse complexo processo, vários trabalhos da literatura apresentam modelos de simulação que vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos, baseando-se nos fenômenos físico-químicos da hidratação como dissolução, nucleação e crescimento e difusão e relatam que, apesar dos avanços das pesquisas, o período de início e término da indução da hidratação do cimento é a questão mais importante não respondida em função dos fatores em escala nanométrica que controlam o processo (GARTNER *et al.*, 2017; LOTHENBACH e NONAT, 2015; SCHERER e BELLMANN, 2018; THOMAS *et al.*, 2011).

Alguns modelos esquemáticos são relatados na literatura e descrevem o fenômeno de hidratação com boa aproximação assumindo que uma camada metaestável inicial se forma no primeiro contato do cimento com a água e atua como uma barreira à dissolução, retardando a reação e levando ao período de indução (Fig. 2.2).

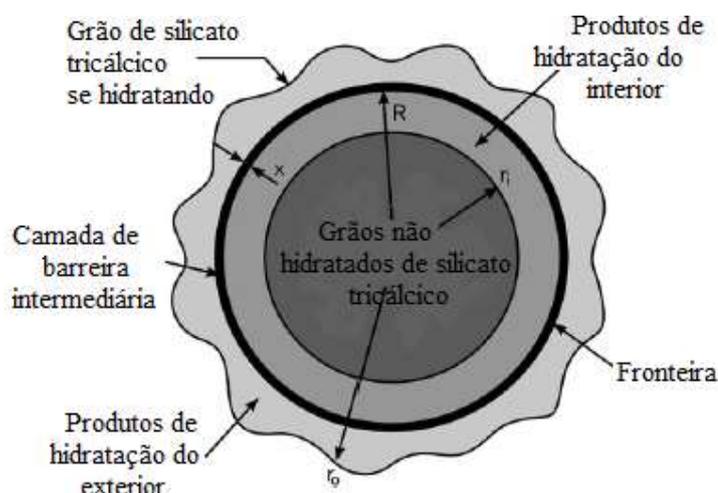


Figura 2.2 - Representação esquemática para modelo de hidratação concêntrica de grão de C_3S .

Fonte: Pommersheim e Clifton, 1982. Visto e adaptado de Thomas *et al.*, 2011.

Com o tempo, essa camada se dissolve ou se torna mais permeável, levando a aceleração da reação que, à medida que ocorre, provoca a retração da partícula de cimento e sua substituição por uma camada interna de hidratação. Na sequência, uma camada externa de produto hidratado cresce entre os poros capilares e a cinética de hidratação muda para um regime de difusão (THOMAS *et al.*, 2011).

Para avaliar o produto do processo de hidratação, Ramachandran (1971) apresentou um método utilizando Análise Térmica. Neste método, o silicato tricálcio é aquecido a uma temperatura de 1000°C, arrefecido a 800°C e reaquecido. Isto permite determinar a transição reversível de C₃S a 915°C correspondente a quantidade de C₃S presente em uma amostra não hidratada. Na primeira fase, logo que o C₃S ou cimento entra em contato com água, íons Ca⁺⁺ e (OH) são liberados para a solução. A seguir, ocorre uma rápida liberação de calor dentro 10-12 min, chamado de período de pré-indução. Na segunda etapa, a reação é lenta e é conhecido como o período de dormência ou indução. Isto pode ser estendido ou encurtado por algumas horas com o uso de aditivos. Na terceira etapa, a reação ocorre rapidamente, em processo acelerado, liberando uma quantidade máxima de calor no final do período. Nesta fase, ocorre uma rápida cristalização de CH e C-S-H. Na quarta fase, há uma desaceleração lenta. Na fase final, há apenas uma formação limitada de produtos e, nesta fase, a reação é controlada por difusão. A Fig. 2.3 mostra curvas de condução calorimétrica na hidratação do silicato tricálcico apresentado por Ramachandran (1971): desenvolvimento da taxa de calor (cal g⁻¹h⁻¹).

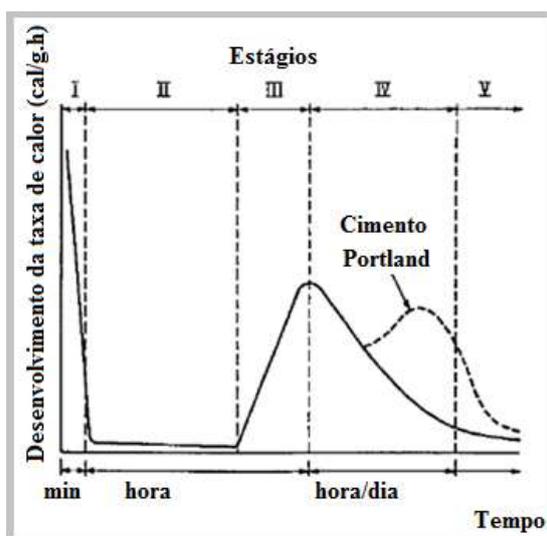


Figura 2.3 - Curvas de condução calorimétrica na hidratação do silicato tricálcico e cimento.
Fonte: Adaptado de Ramachandran, 1971.

Mehta e Monteiro (2014) explicam que, além dos produtos de hidratação, um pasta também é constituída de várias águas: aquela denominada água capilar, existente nos vazios maiores que 50\AA e que não está sujeita às forças de atração exercidas pela superfície dos sólidos da pasta. A água capilar pode ser dividida em duas categorias: água livre, localizada em grades vazios de diâmetro (maiores que 50 nm), cuja remoção não provoca variações de volume; e água retida por tensão. A água sujeita às forças de atração exercidas pela superfície dos sólidos da pasta é chamada de adsorvida. Dessa forma a pasta de cimento contém água quimicamente combinada, água livre e interlamelar (Figura 2.4).

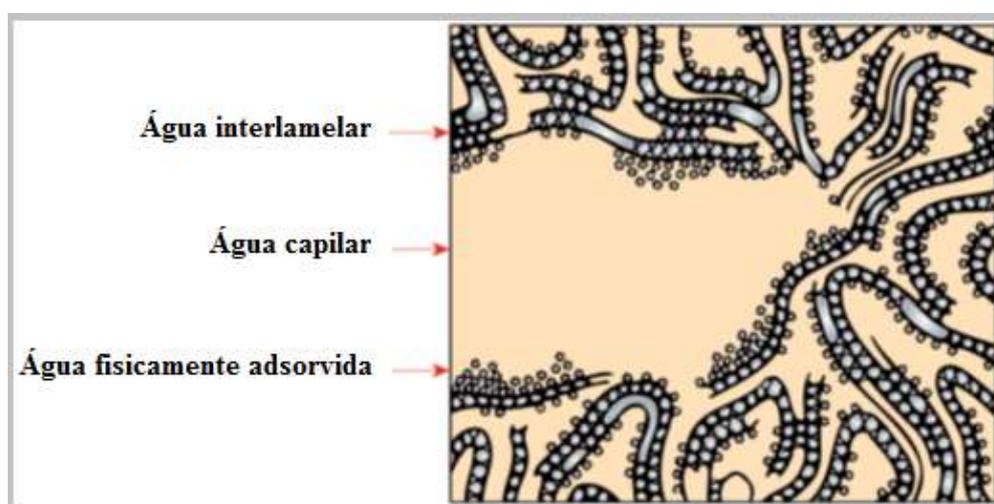


Figura 2.4 - Água em pasta de cimento.
Fonte: Mehta e Monteiro, 2014.

A literatura explica que, em média, e de acordo com a composição química do cimento, a completa reação de hidratação necessita cerca de 30% de água em relação ao seu peso. O restante da água se destina a necessária condição para que o concreto seja trabalhado. A água livre gera uma barreira, restringindo a termo ativação da reação de hidratação. Dessa forma, a pasta com maior fator água/cimento forma menos produtos de hidratação nos estágios iniciais do que nos demais casos. No transcorrer da hidratação, como a água livre vai sendo consumida na formação dos produtos, ela passa a ser o fator regulador da cinética de hidratação. Assim, a pasta com maior fator água/cimento, por fornecer maior umidade à mistura, favorece à formação de maior quantidade de produtos de hidratação.

Para uma menor relação água-cimento, Pane e Hansen (2005) mostram que há uma produção menor de calor de hidratação. Assim, para os autores, a hidratação é ligeiramente retardada em

pastas com menor relação água-cimento. Embora, ressaltem que, um maior calor de hidratação não significa, necessariamente, maior hidratação do cimento Portland com o tempo.

Kjellsen *et al.* (1990) relatam que, em temperaturas mais elevadas, a hidratação do cimento Portland com o tempo se desenvolve inicialmente mais rápido, porém, os valores finais são mais baixos. Observa-se, entretanto, em outros trabalhos da literatura, que esse comportamento não é constante para diferentes sistemas com diferentes adições (JUENGER e SIDDIQUE, 2015; LAWRENCE *et al.*, 2003; LOTHENBACH *et al.*, 2011). Tal influência parece ser exercida por adições que apresentem comportamento pozolânico. Mehta e Monteiro (2014) relatam que a intensidade desses processos físicos e químicos no preparo do concreto, depende da temperatura de exposição, composição e permeabilidade do composto cimentício, do carregamento a que é submetido, do tamanho da peça exposta e da taxa de aquecimento.

Segundo Beek *et al.* (1999) o processo de hidratação do cimento Portland pode ser dividido em três fases: período inicial, período intermediário e período tardio. A cinética de hidratação, o mecanismo de hidratação, a influência de aditivos, a identificação de novos compostos formados, a estimativa de produtos, etc., podem ser estudados por meio de processos térmicos como condução calorimetria: um processo térmico, que permite a determinação da taxa de hidratação como uma função da temperatura, da água empregada, do cimento utilizado, do tipo de mistura, do tamanho das partículas, pH, etc.

Estudos realizados por Zeng *et al.* (2012), para avaliação do grau de hidratação de cimentos, concordam com resultados apresentados pela literatura de que uma maior relação água/cimento promove um grau maior de hidratação nas pastas. A cinética de hidratação controla a eficiência do desenvolvimento de cura e, conseqüentemente, as propriedades do concreto. Massazza (1988) e Soroka (2004) definem a eficiência da cura pela sua capacidade de promover hidratação do cimento.

Zhutovsky e Kovler (2013) estudam o efeito de diferentes processos de cura na cinética de hidratação de pastas de cimento e verificam que o papel adicional da cura interna é a promoção de hidratação do cimento. Quanto menor é a relação água/cimento maior é a eficiência de diferentes tipos de água na promoção da hidratação do cimento.

De acordo com estudos realizados por Deschner *et al.* (2013), a hidratação do cimento Portland quando adicionado a cinzas volantes, sofre influência da temperatura de maneira tal que, o aumento da temperatura desloca o início da reação pozolânica. Assim, o aumento da temperatura de 7 para 23°C, desloca o início da reação pozolânica de 90 dias para 7 dias. A 50°C, a reação de cinzas volantes inicia-se após um dia de hidratação.

2.5.2 Fases de decomposição dos produtos de hidratação do cimento Portland

Muitos pesquisadores apresentam estudos sobre a decomposição do cimento Portland durante aquecimento e explicam a evolução das fases durante o processo. Observa-se que, as particularidades de cada material como composição, teor de adição, relação água cimento e granulometria podem gerar comportamentos distintos de decomposição. Em consequência, naqueles estudos fundamentados em Análises Térmogravimétricas, tem-se relatos de diferentes números de regiões de significativa perda de massa e diferentes gradientes térmicos associados a diferentes velocidades de decomposição.

Luo *et al.* (2000) bem como Xiao e König (2004) relatam que, diante de aquecimento, o concreto sofre ação de gradientes térmicos e há migração de água presente no composto, ocorrendo perda de umidade, desidratação da pasta de cimento e transformações de fase. Estas reações provocam mudanças significativas na microestrutura do concreto.

Lima (2005) relata em sua tese (com base no *Course on Effect of Heat on Concrete no International Centre for Mechanical Sciences*, Itália) que durante o processo de aquecimento, a evolução das fases cristalinas de cimentos que possuem teor normal de aluminato de cálcio (C₃A) se dá segundo o descrito na Fig. 2.5.

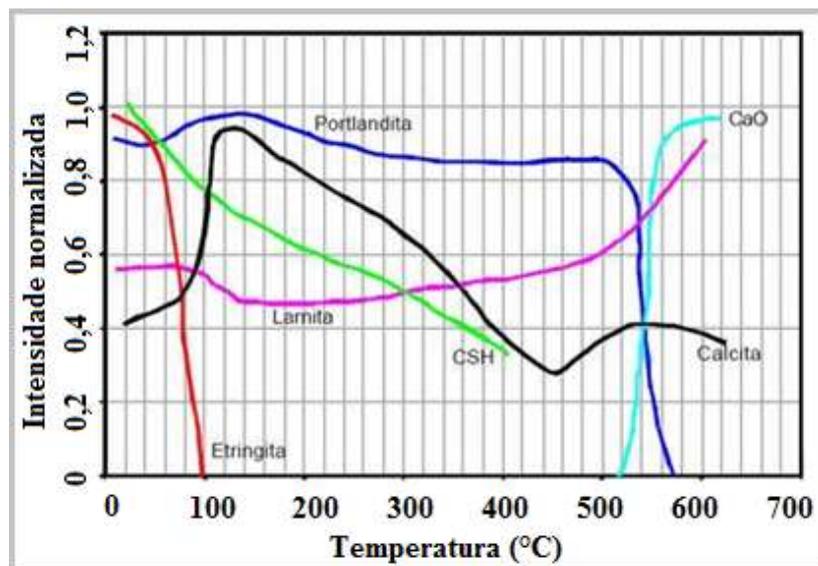


Figura 2.5 - Evolução das fases cristalinas de cimentos que possuem teor normal de Aluminato (C3A).
Fonte: Lima (2005).

Verifica-se que a etringita, ao ser aquecida, perde água e se decompõe até os 100°C. Observa-se a redução progressiva do silicato de cálcio hidratado com o aumento de temperatura até a sua extinção por volta dos 400°C. Esse processo de decomposição do C-S-H causa a produção de óxido de cálcio (CaO) que ao reagir com o CO₂ presente na atmosfera, forma a calcita (CaCO₃), encontrada em todos os intervalos de temperatura. A portlandita permanece estável até os 500°C, temperatura em que começa a se transformar em óxido de cálcio, e se decompõe completamente quando a temperatura chega aos 600°C. A presença do silicato de bicálcio (Ca₂SiO₄) é detectado em todos os patamares de temperatura avaliados, observando-se um aumento da intensidade dos picos deste composto à medida que se eleva a temperatura, o que pode servir de parâmetro para identificar amostras que foram aquecidas à temperatura superior a 600°C. Durante a exposição a altas temperaturas, somente após toda a água livre ter sido removida, é que a temperatura do concreto se eleva, pois, durante a conversão da fase líquida para a fase gasosa, há uma estabilização da temperatura associada ao calor latente, em torno dos 100°C.

Fordham e Smalley (1985) afirmam que a água livre começa a se evaporar a partir dos 100°C, retardando o aquecimento do concreto. De 200°C a 300°C o processo de evaporação finaliza, não havendo alteração significativa na estrutura do cimento hidratado, assim como perda considerável de resistência. De 300°C até 400°C ocorre a evaporação da água interlamelar,

momento em que há uma queda considerável na resistência do concreto e surgimento de fissuras.

Mehta e Monteiro (2014) relatam ainda que aos 300°C, além da evaporação da água interlamelar, parte da água quimicamente combinada do C-S-H e dos sulfoaluminatos hidratados também é perdida. Quando a temperatura do concreto atinge 300°C, a água entre as camadas de C-S-H e sulfato-aluminato hidratado é perdida. A cerca de 500°C a desidratação da pasta de cimento se inicia, mas somente nas temperaturas de 900°C a decomposição do C-S-H é completa. Em temperaturas perto de 550°C o quartzo α pode se transformar em β segundo uma reação que está associada a uma expansão de 0,85%. Em agregados calcários ocorre algo similar na temperatura de 700°C devido à reação de descarbonatação.

Cuoghi (2006) explica que, associado aos eventos térmicos apresentados por Mehta e Monteiro, em 500°C também ocorre a decomposição da Portlandita e a resistência do concreto é de 30 a 40% da resistência inicial.

Lima *et al.* (2007) descreve que no intervalo de 100 a 300°C, ocorre o aumento do volume dos poros devido à perda da água associada à estrutura do silicato de cálcio hidratado. O tamanho dos poros aumenta à medida que a temperatura é elevada, podendo alcançar dimensões superiores a 1 μm , em função do aparecimento de microfissuras. Até 450°C não há alterações consideráveis na forma e na localização do pico máximo no tocante ao diâmetro dos poros. Para valores superiores a 450°C, as modificações ocorrem de forma mais intensa, em virtude da desidratação dos produtos hidratados do cimento. Para a porosidade da zona de transição, à medida que se aumenta a temperatura, percebe-se um deslocamento na mesma direção do pico máximo, ao mesmo tempo em que se verifica um aumento do volume total dos poros, em função do surgimento das microfissuras provocadas pela diferença de movimentos entre a pasta e os agregados. A Fig. 2.6 a seguir apresenta esses dados.

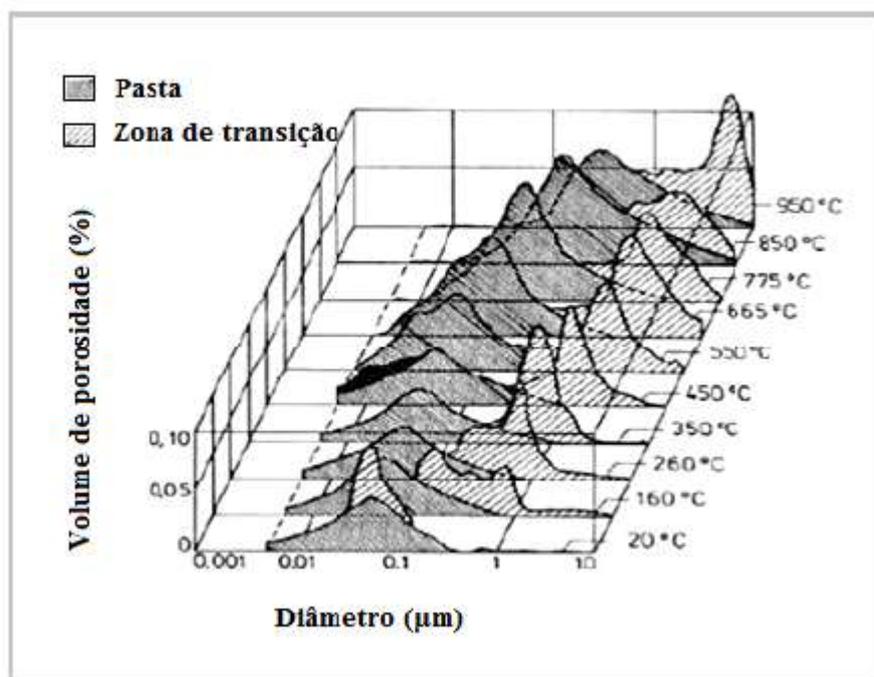


Figura 2.6 - Evolução da distribuição de tamanho de poros da pasta de cimento e da zona de transição de argamassas expostas a altas temperaturas.

Fonte: Lima, 2005.

De acordo com Lima *et al.* (2007), após a fase do resfriamento, algumas das fases cimentícias podem se reidratar, formando géis ou componentes cristalinos. A cal formada se reidrata, expandindo-se, propiciando o surgimento de microfissuras na pasta.

Noumowe *et al.* (1996) avaliam variações de massa associadas a mudanças de fases ou transformações químicas em função da variação de temperatura. A perda de massa do concreto ao ser aquecido resulta em um aumento de porosidade. As mudanças de inclinação indicam as temperaturas onde ocorrem perdas de massa significativas. Observa-se que até 70°C tanto o concreto de resistência moderada como o de alta resistência conservam até 99% de sua massa inicial, sendo que o primeiro apresenta uma perda um pouco maior. Entre 70 a 120°C, a água livre contida nos concretos se evapora. Entre 120 a 350°C, a variação de perda da massa chega ao máximo, devido à desidratação do C-S-H. A perda de massa é relativamente menos importante entre 350 e 600°C e é devida principalmente a decomposição da Portlandita entre 400 e 550°C. A partir dos 500°C, as modificações são também influenciadas pela perda de estabilidade de alguns dos agregados presentes no concreto.

Na Fig. 2.7 pode-se observar os resultados das variações de massa de amostras de concretos de resistência moderada ($f_{ck}=37\text{MPa}$; $a/c=0,56$) e concretos de alta resistência ($f_{ck}= 57\text{MPa}$; $a/c=0,6$) aquecidos até 600°C , conforme descrito por Noumowe *et al.* (1996).

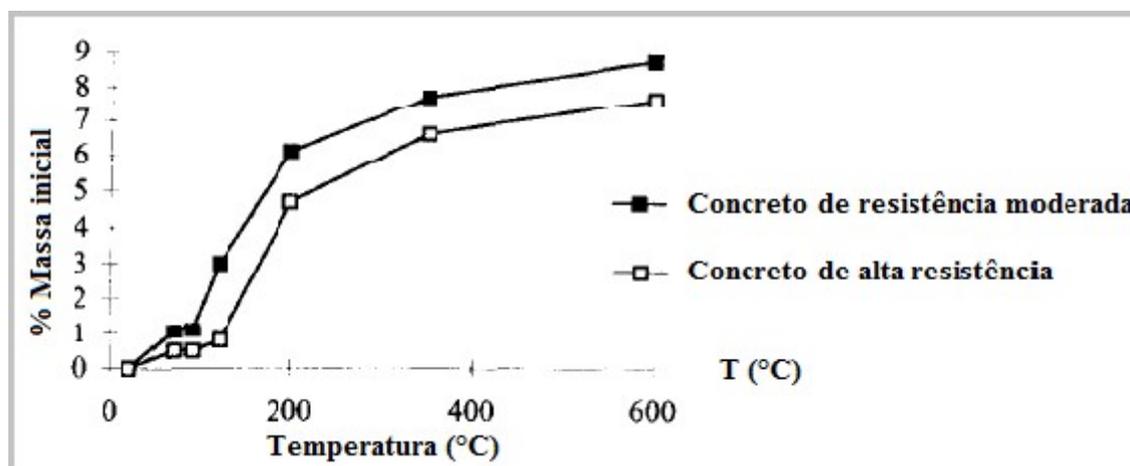


Figura 2.7 - Variação de massa das amostras de concretos aquecidas.
Fonte: Noumowe *et al.* (1996).

2.6 Análises Térmicas de Compostos Cimentícios

2.6.1 Análise Termogravimétrica

Quando um material é submetido a um aquecimento, na maioria das vezes, fica sujeito às variações físicas e químicas e a Análise Térmica permite que essas alterações sejam estudadas. Vários pesquisadores analisam a cinética de hidratação do cimento por meio de Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), e identificam as faixas de temperaturas onde ocorrem as principais reações de desidratação da pasta (LEMONIS *et al.*, 2015; SHUI *et al.*, 2009; SOARES, *et al.*, 2016).

Fordham e Smalley (1985) identificam a existência de seis reações distintas envolvidas na decomposição de uma pasta cimentícia: cinco reações de desidratação, uma de desidroxilação e uma de descarbonatação. As duas reações de alta temperatura (600°C e 780°C), representam a desidroxilação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a descarbonatação de CaCO_3 , respectivamente. As quatro reações de baixa temperatura (100°C , 180°C , 350°C e 400°C) representam a perda de vários

tipos de água a partir da estrutura da pasta de cimento (água capilar, intersticial e fisicamente combinada).

Knopf *et al.* (1999) constatam que a decomposição do carbonato de cálcio ocorre na faixa compreendida entre 600 e 700°C. O estudo analisa a diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio, uma vez que esta diminuição está associada ao crescimento proporcional na quantidade de CaCO₃.

Dweck *et al.* (2000), em Análises Térmicas realizadas em pastas de cimento com adições de carbonato de cálcio, observaram que: a desidratação do C-S-H inicia-se no intervalo de 0-60°C; entre 110-145°C ocorre a desidratação do sulfato de cálcio bi-hidratado, a desidratação do hidróxido de cálcio ocorre entre 410-460°C e a decomposição do carbonato de cálcio se dá de 520 a 730°C.

Payá *et al.* (2003) estudam o emprego de um material resíduo de refinaria, com área específica elevada (107 m²/g) que eleva a atividade pozolânica nas pastas de cal e chamado de FC3R, e encontram quatro picos principais em suas Análises Termogravimétricas. O pico 1 sobreposto com o pico 2 (100-180°C) corresponderia à decomposição de hidratados de silicato de cálcio (C-S-H) e etringita. O pico 3 (180-240°C) corresponderia à desidratação do aluminato de cálcio e dos aluminossilicatos e, finalmente, o pico 4 (520-580 ° C) seria devido à desidroxilação de Portlandita (CH) (Fig. 2.8). Na figura são apresentadas as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) para as pastas de cimento de controle, pastas confeccionadas com o resíduo de refinaria de petróleo a partir do processo de leito fluidizado chamado (FC3R) e metacaulim (MK).

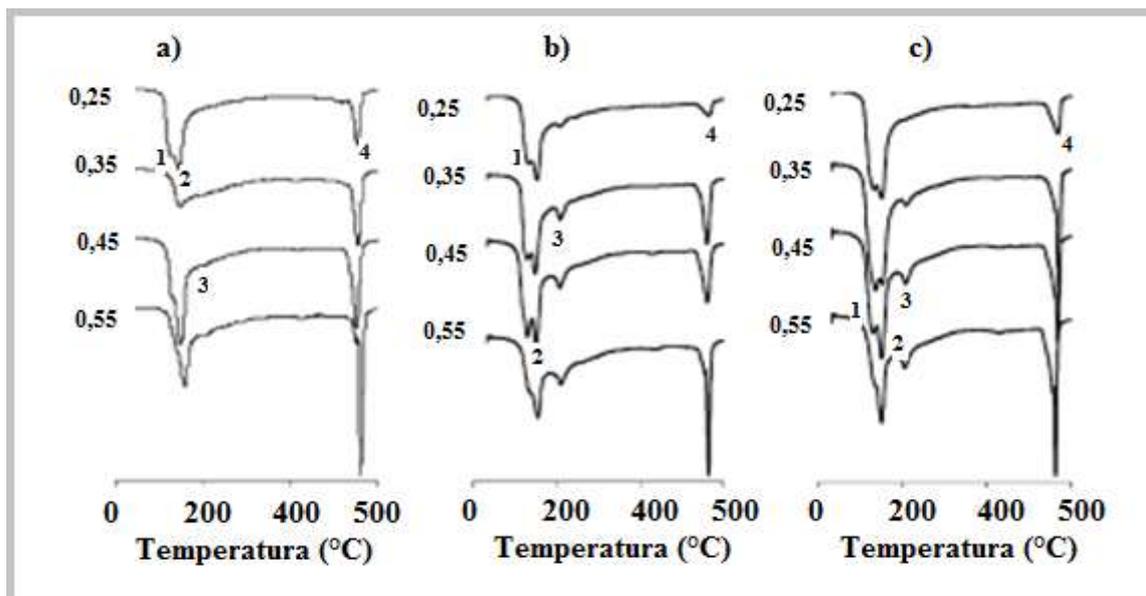


Figura 2.8 - Resultados das Análises Termogravimétricas obtidas por Payá para: (a) Pasta controle (somente cimento), (b) 15% de FC3R e (c) 15% de MK.

Fonte: Adaptado de Payá *et al.* (2003).

Alonso e Fernandez (2004) estudam o processo de hidratação e desidratação de pasta de cimento visando o comportamento de concretos submetidos ao incêndio. Identificam que entre 650°C a 750°C, as fases sólidas contêm principalmente: C-S-H desidratado, CaO, larnita (fase anidra) e etringita desidratada. Nas regiões expostas entre 600°C e 650°C, foram observadas as mesmas fases sólidas. Nas regiões expostas a temperaturas entre 450°C até 600°C, o C-S-H modificado coexiste com proporções menores do C-S-H desidratado e CaO em proporções decrescentes com a temperatura também é formado. Os autores concluíram que na temperatura de 750°C, o C-S-H está completamente transformado em C₂S. (Figura 2.9).

Alarcon-Ruiz *et al.* (2005) utilizam termogravimetria para o estudo das reações da pasta de cimento durante e após incêndio e concluem que a desidratação e as reações de decarbonatação no cimento são irreversíveis na pasta, e que a reação de desidroxilação da Portlandita é reversível. Segundo os autores, este produto de hidratação parece reidratar rapidamente após um tratamento térmico.

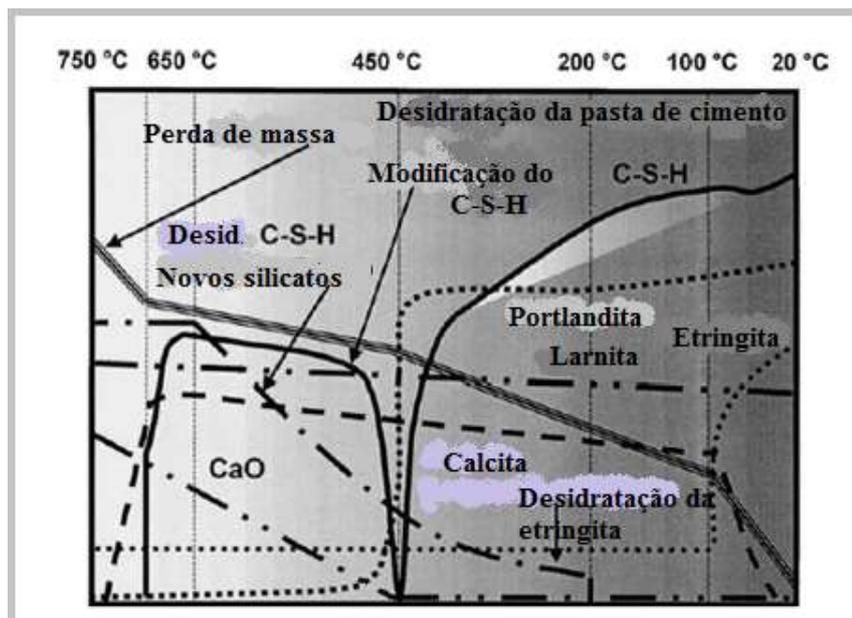


Figura 2.9 - Processos de desidratação de pasta de cimento exposta a alta temperatura.
 Fonte: Adaptado de Alonso e Fernandez (2004).

Alarcon-Ruiz *et al.* (2005) também descrevem o que seria a perda de massa durante o processo termogravimétrico: A primeira perda de massa, situado entre 100 e 200°C, seria o resultado de reações de desidratação de vários hidratos (C-S-H, carboaluminatos, etringita, etc.). Esta perda de água se deve, principalmente, à desidratação do C-S-H.

A Fig. 2.10 apresenta as curvas termogravimétricas associadas às perdas de massa obtidas nos estudos dos autores.

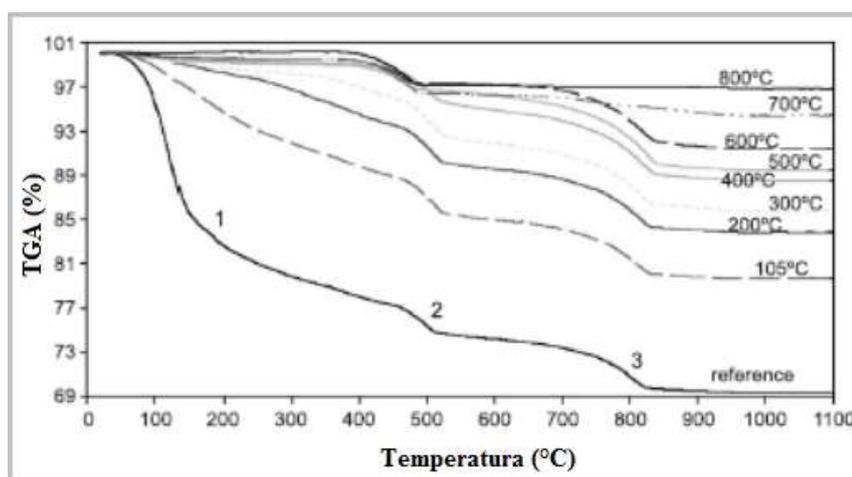


Figura 2.10 - Perda de peso obtida por Análise Termogravimétrica.
 Fonte: Alarcon-Ruiz *et al.* (2005).

A segunda maior perda de massa observada em 450-500 °C corresponderia a desidroxilação da Portlandita (ALARCON-RUIZ *et al.*, 2005; HOPPE *et al.*, 2015). A terceira perda de massa aparece em 750°C e corresponde a descarbonização do carbonato de cálcio vindo do clínquer e o material de enchimento/filer.

Segundo Wang *et al.* (2015), pastas de cimento curadas e expostas a temperatura de 400°C mantêm sua estrutura de poros e composição de fases, enquanto as mesmas pastas, submetidas a 800°C, apresenta novos produtos de hidratação, sua estrutura de poros pode ser mais fina, mas não pode recuperar totalmente seu estado original.

Villain *et al.*(2007) estudam a dissociação térmica de uma amostra de concreto, cuja mistura continha agregados silicosos. Cada fase (incluindo os hidratos) foi caracterizada pela sua faixa de temperatura própria de decomposição e por uma perda de massa específica. (Figura 2.11).

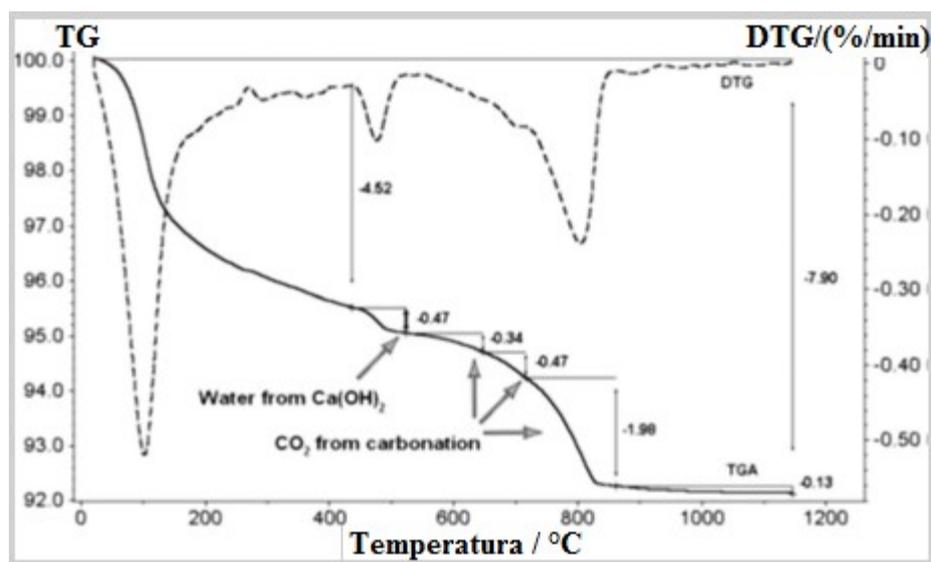


Figura 2.11 - Dissociação térmica de uma amostra de concreto, cuja mistura contém agregados silicosos.

Fonte: Villain *et al.* (2007).

Rodrigues *et al.* (2010) na Análise Termogravimétrica de argamassas contendo cinza de bagaço de cana de açúcar, identificam três zonas principais de desidratação na curva de termogravimetria derivada (DTA). A zona 1, entre 100°C e 180°C, foi atribuída a picos sobrepostos da desidratação da etringita e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a zona 2 (180-

240°C) corresponderia à desidratação de aluminato de cálcio e hidratos de alumínio e, finalmente, a zona 3, variando em 520-580° C, estaria relacionada à desidroxilação de Portlandita .

Estudos de Análise Termogravimétrica em pasta de cimento Portland e sílica de casca de arroz, após 28 dias de cura, relatam que, nas pastas estudadas, de maneira geral, a água quimicamente combinada para a formação de C-S-H e aluminatos hidratados volatiliza até a temperatura (aproximada) de 380 °C, seguido da volatilização da água de composição do hidróxido de cálcio (380°C ~ 480°C) e do dióxido de carbono contido no carbonato de cálcio (480°C ~ 1.000°C) (HOPPE *et al.*, 2017).

Sales *et al.* (2017) utilizam Análise Termogravimétrica, para avaliar a reutilização de micropartículas de vidro soda-cal incolor em substituição parcial ao cimento (10 e 20%). Em todas as amostras, com e sem substituição do cimento por 10 e 20% de micropartículas de vidro, é possível identificar três zonas principais, com correspondente perda de massa de água do Ca(OH)_2 na zona 2, que corresponderia a temperaturas compreendidas entre 420 a 450°C.

Molèn (2014) estuda a hidratação do cimento Portland nas primeiras idades, sobretudo a hidratação da alita (C_3S) e aluminato de cálcio por meio de Análise Térmica, e ressalta que as condições de mistura dos componentes, entre outros, são fatores críticos que têm enorme impacto sobre o comportamento da reação de hidratação. Mesmo para materiais semelhantes, a reatividade pode variar de acordo com as matérias-primas utilizadas para a síntese, com o tratamento térmico, com a distribuição do tamanho de partícula do pó e a presença de impurezas.

Cánovas (1988) utiliza a Análise Termogravimétrica para estudo da cinética de hidratação do cimento e os efeitos do tamanho da partícula nesse processo. A presença de partículas ultrafinas tem efeito sobre o processo nos primeiros sete dias e em idades tardias. Os dados indicam que em idades iniciais, o teor de água não evaporável da pasta de cimento ultrafino é maior do que o da pasta de cimento comum. E ressalta que, em maiores idades, a taxa de hidratação é retardada, pois a difusão de íons de silicato através de camadas de produtos já existentes limita a velocidade do processo.

Kovler e Roussel (2011) assim com Schöler *et al.* (2015) analisam a hidratação e desidratação do cimento Portland sob diferentes processos de cura e diferentes adições do cimento Portland por meio de Análise Térmica, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. Os autores consideram que, associadas, as técnicas podem gerar resultados que consideraram satisfatórios para descrever o fenômeno de hidratação. Scrivener *et al.* (2015) investigam a cinética de hidratação do cimento com adição de superplastificantes por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e técnica analítica de modelagem atômica. Alguns pesquisadores empregam técnicas de calorimetria isotérmica, termogravimetria, retração química e testes de índice de atividade pozolânica para comparar a hidratação e a retração química de pastas contendo materiais inertes (quartzo) e pozolânicos (cinza de casca de arroz) com diferentes finuras (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Assim, vários estudos vêm buscando associar técnicas empregadas a novas técnicas, na tentativa de uma melhor compreensão sobre os mecanismos de hidratação dos compostos cimentícios.

3

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo para desenvolvimento de um aglomerante hidráulico por meio do tratamento termomecânico dos produtos da hidratação da pasta de cimento Portland e da ativação de agregado miúdo silicoso foi essencialmente experimental. Foram avaliados resíduos provenientes de pastas produzidas em laboratório e areia isenta de impurezas, de forma a se ter um maior controle da contaminação dos materiais e a parametrização das variáveis do processo.

O trabalho foi realizado em três momentos:

- Primeiro: estudo da temperatura adequada para a desidratação do cimento presente em pastas de diferentes fatores água cimento (a/c) e diferentes granulometrias.
- Segundo: avaliação da possibilidade de se ativar a areia, por moagem, com vistas à funcionalização desse material, quando presente em resíduos, como material cimentício suplementar.
- Terceiro: avaliação da funcionalização do cimento e da areia provenientes de tratamento termomecânico de resíduos de pastas de cimento.

As Figs. 3.1 a 3.3 apresentam, esquematicamente, o processo experimental adotado.



Figura 3.1 - Esquema representativo da primeira etapa do trabalho.



Figura 3.2 - Esquema representativo da segunda etapa do trabalho.

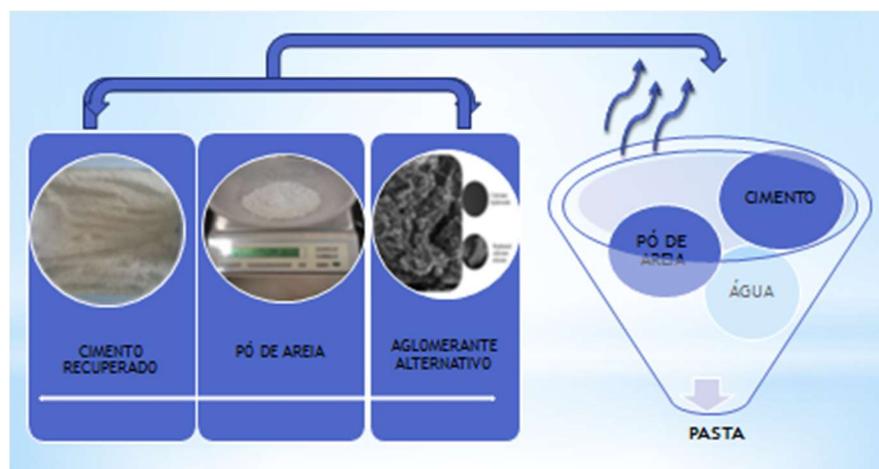


Figura 3.3 - Esquema representativo da terceira etapa do trabalho.

Desse modo, ficaram estabelecidas as seguintes etapas para o trabalho: caracterização dos materiais *in natura*; confecção de pastas com materiais *in natura*; estudo dos produtos de desidratação por tratamento termomecânico de pastas de diferentes relações água cimento e granulometrias, estudo da ativação mecânica do agregado miúdo silicoso cristalino e avaliação da reatividade do agregado miúdo silicoso (areia).

Os estudos propostos foram realizados em laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG): Laboratório de Caracterização de Materiais Cimentícios e Metálicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção (DEMC), Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química (DEQ) e no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET). Também foram realizados ensaios nos laboratórios dos Departamentos de Química, de Materiais e de Pavimentação do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

3.1 Materiais

Para a produção dos resíduos, pastas e argamassas estudadas foi utilizado cimento Portland, areia e água, sem aditivos ou adições.

O cimento empregado é o CPV, escolhido por apresentar baixo teor de adições, o que minimiza as variáveis de análise. Além disso, possui alto teor de silicato tricálcico, ou alita, composto que disponibiliza uma maior quantidade de hidróxido de cálcio (CH), em menor espaço de tempo para as reações pozolânicas.

A água utilizada foi a de classificação potável, fornecida pelos reservatórios de distribuição da Companhia de Saneamento de Minas Gerais S/A (COPASA), em Belo Horizonte – MG.

A sílica utilizada em alguns ensaios é não-densificada obtida a partir da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício, fornecida pela empresa Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção LTDA, localizada em Itupeva-SP. De acordo com os dados fornecidos pela empresa, é um material extremamente fino, constituído de pequenas partículas esféricas com diâmetros médios até 100 vezes menores que os das partículas de cimento, resultando em

uma área superficial específica elevada (15 a 25 m²/g). A sílica apresenta uma composição química quase pura, com altos teores de sílica amorfa (> 98% de SiO₂).

A areia empregada foi fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), em conformidade com a norma brasileira vigente NBR 7214 (2012).

3.2 Caracterização do cimento

O cimento Portland foi caracterizado química e fisicamente de forma a se ter uma referência para análise do cimento recuperado. A composição química foi determinada por via seca e úmida de acordo com as normas vigentes. A granulometria foi avaliada por peneiramento e análise da curva granulométrica. A finura também foi avaliada pela superfície específica, utilizando o permeabilímetro de Blaine, ou Superfície Específica Blaine, de acordo com a NBR 5.733 (ABNT, 1991)¹, e por adsorção gasosa por nitrogênio, utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) em equipamento Quantachrome Instruments (*Nova Station A – 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer*) no intervalo de pressão relativa compreendido entre 0,05 e 0,30 (De Lange *et al.*, 2014). O método BET foi empregado para as amostras de sílica ativa e pós de quartzo pois tais amostras tendem a ter pouca porosidade. Durante o ensaio, foi empregado gás nitrogênio como adsorvato. Antes de serem submetidas ao contato com o gás, as amostras foram purificadas a 200°C por 5 horas. A massa específica foi determinada pelo método do frasco de Le Chatelier, segundo a norma do Mercado Comum do Sul – MERCOSUL (NM 23, 2001). Também foram empregadas técnicas de difração de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, foram determinados os parâmetros físicos de acordo com a norma NBR 5.733 (ABNT, 1991)²; parâmetros químicos por meio das normas NM (NM 15, 2004), NBR (NM 18), NBR (NM 20) e NBR 14.656 (ABNT, 2001); e Equação de Bogue para determinação teórica do C₃A.

Para a análise DRX foi utilizado um equipamento de difração Philips PW 1710 *Diffractionmeter*, com radiação CuK α cromatizada, 1,54Å, 20°<2 θ <80° e tubo operacional com voltagem de 40kV e corrente de 30mA com intervalos de leitura de 0,06 (2 θ) (Fig. 3.4). A análise foi

¹ Durante a execução desta pesquisa a ABNT/NBR 5.733:1991 estava em vigor. Contudo, durante a finalização da escrita deste trabalho esta norma foi substituída pela ABNT/NBR 16.697:2018.

² Ibid.

realizada comparando-se linhas de difração obtidas com linhas padrão, disponíveis para vários compostos na base de dados *Powder Diffraction File* (PDF). Para a análise de refinamento no DRX e determinação da porcentagem de amorfo nas amostras em estudo, a fluorita foi escolhida como padrão interno a ser utilizado nas amostras por não apresentar picos de sobreposição aos das fases em estudo, por apresentar poucos picos de halos amorfos e por tornar o refinamento de sua estrutura mais simples em função do seu sistema cristalino cúbico.



Figura 3.4 - Difratorômetro de raios X.
Fonte: Departamento de Química da UFMG.

A microestrutura do cimento foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura com identificação de fases (MEV-FEG) acoplado a um espectrômetro por dispersão de energia (EDS-Energy Dispersive Spectrometry) em um equipamento Quanta FEG 3D FEI, com resolução de 0.8nm, distância focal de 3 mm a 99 mm e aumento de 24 a 800000 vezes em alto vácuo, disponibilizado pelo Centro de Microscopia da UFMG (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de Varredura.
Fonte: Centro de microscopia da UFMG.

3.3 Caracterização da água, areia e sílica ativa

A areia e a água foram caracterizadas pelas empresas fornecedoras de forma a se constatar sua adequação para o estudo.

Na caracterização química e avaliação da superfície específica da sílica ativa utilizou-se os mesmos equipamentos apresentados no item 3.2 para caracterização do cimento. A caracterização da sílica ativa teve como objetivo se estabelecer um parâmetro de referência de pozolanicidade.

3.4 Determinação da temperatura e finura para recuperação das fases anidras

Nesta etapa determinou-se a temperatura e finura mais adequadas para a desidratação dos resíduos a serem produzidos. Também, fez-se uma análise simplificada do consumo de energia envolvido no aquecimento considerado mais adequado. Para isto, foram confeccionadas pastas

com cimento *in natura* antes do tratamento termomecânico, com diferentes relações água/cimento (a/c): 0,4, 0,5 e 0,6, abrangendo-se, assim, os compostos cimentícios de alto desempenho e usualmente produzidos no Brasil. As pastas foram produzidas de forma controlada, em laboratório climatizado, isoladas em plástico filme para procedimento de cura durante 28 dias, quando foram trituradas, imersas em propanona (acetona) para interrupção da hidratação, lavadas com éter e mantidas em dessecador a vácuo na presença de sílica gel, de acordo com procedimentos usualmente adotados no laboratório e com relatos da literatura (Deschner *et al.*, 2013). As pastas foram, então, moídas até granulometrias passantes nas peneiras 0,15mm e 0,60mm. Em função do pequeno volume necessário, foi utilizado um moinho de bola e cadinho de aço inox 304 com cantos arredondados, marca Tecnal, modelo TE 350 (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Moinho de bolas.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

As pastas produzidas com cimento *in natura*, a/c de 0,4, 0,5 e 0,6, e granulometrias de 0,15 e 0,60mm foram nominadas conforme Tab. (3.1) e analisadas por difração de raios X no mesmo equipamento descrito no item 3.2. Também foram submetidas a ensaios termogravimétricos

(Análise Termogravimétrica – TGA, Análise Termogravimétrica Diferencial – DTG e Análise Térmica Diferencial – DTA, de forma a evidenciar os fenômenos e as variações mais significativas de massa durante o processo de aquecimento das pastas. No procedimento, utilizou-se um equipamento DTG-60H Shimadzu com atmosfera a ar e capacidade de operação até 1.200°C, e uma taxa de aquecimento de 10°C/min (Figura 3.7).

Tabela 3.1 - Denominação das pastas

Pasta	1	2	3	4	5	6
a/c	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
diâmetro (mm)	0,60	0,15	0,60	0,15	0,60	0,15

Em função dos resultados obtidos no DRX e Análises Térmicas, as amostras das pastas produzidas com fator a/c de 0,5 e granulometria de 0,15mm foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingirem as temperaturas de 200°C, 500°C, 550°C, 700°C e 750°C, no mesmo equipamento utilizado nas análises térmicas. Estes valores foram determinados a partir da literatura (ALARCON-RUIZ *et al.*, 2005; HOPPE *et al.*, 2015; IONASHIRO, 2004; RAMACHANDRAN, 1971). Em seguida foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura nos mesmos equipamentos anteriormente descritos.



Figura 3.7 - Equipamento para Análise Termogravimétrica e Termodiferencial – Modelo DTG 60 Shimadzu.

Fonte: Laboratório de Análise Térmica do departamento de Engenharia Mecânica - UFMG.

3.5 Ativação Mecânica da Areia

O objetivo dessa etapa foi a obtenção de um pó oriundo da areia que reagisse com o hidróxido de cálcio (pozolânico), processo aqui denominado de ativação mecânica. Para tanto, 10 amostras de areia foram cominuídas por meio de moagem de areia normatizada na fração 0,15 mm até granulometrias apontadas na literatura como passíveis de comportamento pozolânico ($\sim 5\mu\text{m}$) (BENEZET e BENHASSAINE, 1999; BENEZET e BENHASSAINE, 2009). Foi utilizado um moinho planetário de bola de alta energia (Planetary Mill Pulverisette 5), que executa movimentos rotacional e translacional com frequência de 300rpm. O equipamento opera de forma cíclica: a cada 10 minutos alterna funcionamento e desligamento. O moinho é dotado de cadinhos e esferas de zircônia. Cada recipiente possui capacidade para 200g de

material, podendo receber até 20 esferas de 20 mm de diâmetro. A Fig. 3.8 (a, b e c) ilustra o moinho.

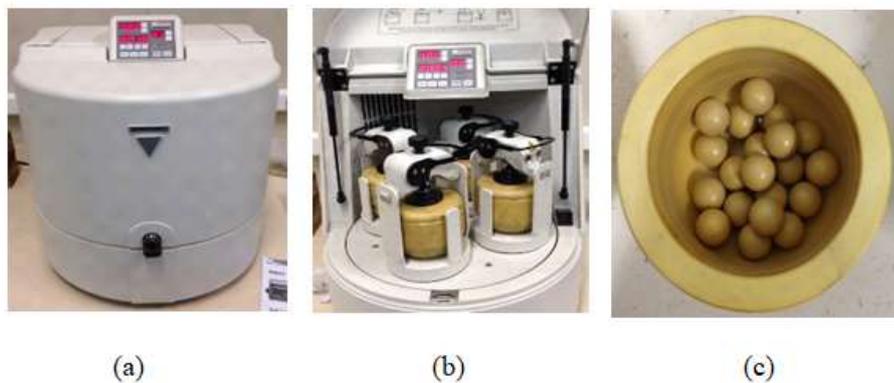


Figura 3.8 - Moinho planetário de bolas: (a) visão frontal; (b) cadinhos; (c) cadinho e bolas (visão interna).

Fonte: Laboratório de Transportes e Estradas, CEFET-MG.

3.5.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada para avaliação das granulometrias após moagem de forma a se determinar a mais adequada para continuação da pesquisa. Também se avaliou a superfície específica, de forma a se verificar a eficiência do processo para obtenção de uma areia reativa (BENZET e BENHASSAINE, 1999; BENZET e BENHASSAINE, 2009), considerando que o primeiro parametro se relaciona ao diâmetro da partícula e o segundo considera a rugosidade superficial.

A areia, após moagem, foi caracterizada quanto à granulometria pela técnica de espalhamento de feixe de laser ou Difração a Laser, também conhecido por Difração de Fraunhofer. Foi utilizado um granulômetro marca Cilas 1064, no qual as partículas da amostra foram dispersas em hexametáfosfato de sódio (Figura 3.9). A área superficial específica das amostras foi determinada utilizando-se o equipamento da marca Quantachrome Instruments (Nova Station A – 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer). Durante o ensaio, foi empregado gás nitrogênio como adsorvato, submetido a temperatura de 77,35 K e área de seção de 16,2 Å. Antes de serem submetidas ao contato com o gás, as amostras foram purificadas a 200°C por 5 horas. A análise dos resultados foi feita através do método BET linearizado no intervalo de pressão relativa

compreendido entre 0,05 e 0,30. Também empregou-se microscopia eletrônica de varredura para avaliação da morfologia dos grãos e difração de raios X, nos mesmos equipamentos e condições descritas no item 3.2.



Figura 3.9 - Granulômetro – Cilas 1064.
Fonte: Laboratório de materiais, CEFET-MG.

De forma a se averiguar a granulometria adequada para incitar a reatividade da areia com o hidróxido cálcio, foram realizados diferentes ensaios de pozolanicidade (KATARE e MADURWAR, 2018). Considerando que os ensaios para avaliação da pozolanicidade do material (não da pasta) podem ser influenciados pelos parâmetros de teste foram utilizadas 3 técnicas para avaliação de reatividade da areia com o hidróxido cálcio: Chapelle Modificado (ABNT, 2010; BENEZET e BENHASSAINE, 2009; RAVERDY *et al.*, 1980), Condutividade Elétrica segundo Luxán *et al.* (1989) e Condutividade Associada à Difração de Raios-X (SOARES *et al.*, 2016).

A Análise Térmica para avaliação da pozolanicidade de pastas (CORDEIRO e KURTIS, 2017; MEDEIROS *et al.*, 2014; LEMONIS *et al.*, 2015) foi realizada após determinação da granulometria mais adequada para continuação da pesquisa (apresentada no item 3.6.2). O método de determinação da atividade pozolânica por meio de Análise Térmica é indicado na literatura por ser capaz de detectar pequenas mudanças na composição química após reação do aglomerante com a pozolana (FRANKEOVÁ e SLÍŽKOVÁ, 2016).

Após emprego de diferentes técnicas de análise de pozolanicidade, a medida dessa propriedade para a areia foi comparada com a medida da atividade pozolânica da sílica ativa, material pozolânico comumente utilizado como material cimentício suplementar (GUIMARÃES, 2014).

3.5.2 Ensaio Chapelle Modificado

O ensaio Chapelle Modificado, preconizado pela norma Brasileira NBR 15.895 (ABNT, 2010) foi empregado com objetivo de se avaliar a pozolanicidade da areia com diferentes finuras e comparar os resultados com os da sílica ativa.

No ensaio Chapelle Modificado, que segue as diretrizes gerais propostas por Raverdy *et al.* (1980), foi utilizado 1g do material a ser analisado dissolvido em 2g de CaO (obtido por calcinação de CaCO_3 a 1000°C em mufla durante 1 hora) e 250 ml de água deionizada. Também foi preparada uma amostra de referência, constituída por 2g de CaO dissolvido em 250 ml de água deionizada. As três amostras (areia, pó de areia e sílica ativa) assim como a amostra de referência foram submetidas à agitação em banho-maria à temperatura de 90°C durante 16 horas (Figura 3.10).

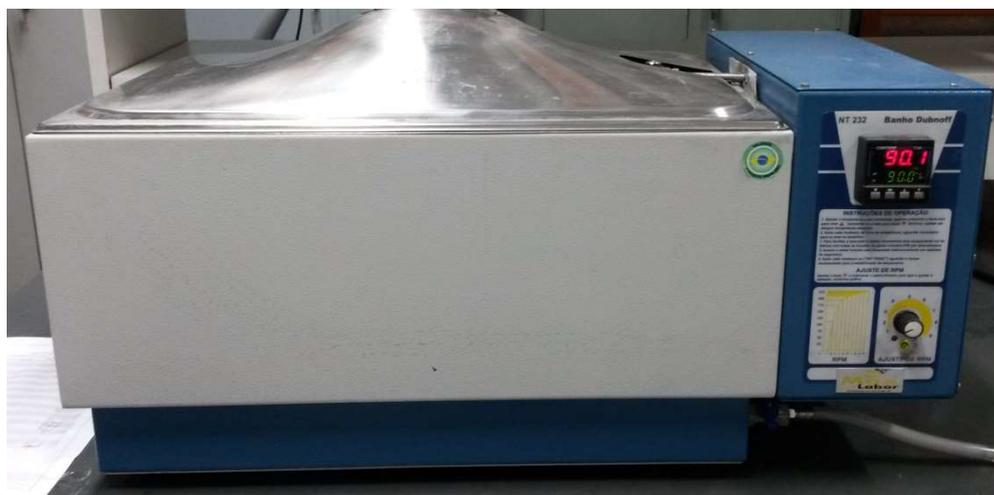


Figura 3.10 - Banho-maria com agitação – Banho Dubnoff.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

Após esse tempo, os recipientes contendo as amostras foram resfriados em água corrente e acrescidos em solução de sacarose e água deionizada. As amostras foram tituladas com a solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) e fenolftaleína como indicador (Figuras 3.11 a e b).



Figura 3.11 - Etapas de titulação com solução aquosa de ácido clorídrico.
Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

Os valores medidos foram comparados com o volume gasto para neutralizar a mistura contendo a amostra de referência. Os resultados foram expressos pelo teor de hidróxido de cálcio fixado para cada amostra, calculado pela Eq. (3.1):

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 \times (V_3 - V_2) \times F_c}{M_2} \times 1.32 \quad (3.1)$$

Sendo V_3 o volume de solução de HCl gasto para titular a mistura com amostra de referência, V_2 o volume de solução de HCl gasto para titular a mistura com sílica ativa ou areia, M_2 é a massa de areia ou sílica ativa (1 grama), F_c é o fator de correção da solução de HCl e Na_2CO_3 denominada V_s , dada pela Eq. (3.2).

$$F_c = \frac{25}{V_s} \quad (3.2)$$

3.5.3 Ensaio de condutividade elétrica

O teste de condutividade elétrica foi proposto por Luxán *et al.* (1989) como método de avaliação indireto de atividade pozolânica de materiais. Foi utilizado como uma ferramenta adicional de análise da pozolanicidade.

Foram preparadas soluções de hidróxido de cálcio com adições de sílica ativa e pó de quartzo, que foram mantidas aquecidas a 40°C utilizando-se uma chapa aquecedora acoplada ao condutivímetro Digimed D-32, sob agitação magnética (Figura 3.12).



Figura 3.12 - Condutivímetro.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

A seguir, foram realizadas medições da variação de condutividade elétrica ao longo de 410 minutos, segundo o método proposto por Luxán *et al.* (1989), no qual se avalia o decaimento da condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , acrescida de 5g de material pozolânico (pó de areia), por dois minutos a 40°C.

3.5.4 Condutividade elétrica associada à difração de raios X

De acordo com a literatura é possível se identificar, de forma direta, a formação de silicato de cálcio devido à reação pozolânica associando-se a técnica de condutividade elétrica à difração

de raios X (SOARES *et al.*, 2016). O ensaio foi utilizado como ferramenta adicional para avaliação da pozolanicidade. Para isso, soluções obtidas por meio do ensaio proposto por Luxán *et al.* (1989) foram preparadas e mantidas em repouso em temperatura ambiente durante 28 dias. Após este período foi feita a filtração da solução de forma a se separar os sólidos decantados. Esse material foi, então, armazenado em dessecador (Figura 3.13) por mais sete dias.



Figura 3.13 - Material em dessecador.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

Após esse procedimento, o resíduo seco foi macerado manualmente e submetido à análise por DRX, utilizando o mesmo equipamento e metodologia descrita no item 3.2. Esse procedimento teve como objetivo constatar a formação do hidróxido de cálcio, uma vez que no ensaio de condutividade elétrica, a verificação da ocorrência da atividade pozolânica é indireta, podendo variar em função da ocorrência de aglomeração de partículas finas devido ao potencial zeta ou fator de empacotamento (HADDAD *et al.*, 2016).

3.6 Avaliação da funcionalização do cimento e da areia provenientes de tratamento termomecânico

Esta etapa foi dedicada a verificar a reatividade do cimento recuperado (proveniente de tratamento termomecânico) e da areia cominuída quando submetidos à hidratação. Foram confeccionadas pastas de cimentos *in natura* com fator a/c de 0,5 (pastas AC). Após 28 dias de cura úmida, esses compostos foram transformados em resíduos em um britador de mandíbulas, da marca Renard, modelo Mass-200, para redução desses fragmentos em tamanhos menores (Figura 3.14).



Figura 3.14 - Britador de mandíbulas.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

Cuidados especiais foram adotados a fim de se evitar a contaminação por graxa, óleo ou resíduos de amostras. As principais etapas do processo são apresentadas na Fig. 3.15. A seguir, o material obtido foi processado por moagem de alta energia (conforme item 3.5) até se atingir uma superfície específica de aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ (Blaine), valor próximo à superfície específica do cimento utilizado, empregando-se o mesmo equipamento utilizado para a cominuição da areia (ver etapa 3.5). Em seguida o material foi aquecido na temperatura de

550°C (dado obtido na etapa descrita no item 3.4), em um forno mufla com atmosfera controlada via programação computacional, modelo FL1300 e marca Pechini, munido de controlador de temperatura, durante o período de uma hora, com objetivo de eliminar a água presente (livre e combinada) das pastas e recuperar as fases do cimento *in natura* (Figura 3.16). Este tempo foi determinando em função da potência térmica do forno, massa e calor específico da pasta, de forma a ter um processo de maior eficiência para a desidratação do material.



Figura 3.15 - Principais etapas do processo de britagem.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.



Figura 3.16 - Forno com atmosfera controlada.

Fonte: Laboratório de Tecnologia de Materiais de Construção Civil (DEMC), UFMG.

Durante o aquecimento considerou-se o balanço energético entre o processo de laboratório e o consumo de energia na produção cimenteira a partir da etapa de início do tratamento térmico até a etapa que se considera a desidratação do cimento (550°C). Tomando-se medidas de parametrização como especificação do equipamento a ser utilizado, tipo de pastas a ser funcionalizada e tempo de aplicação do tratamento térmico, foi possível estimar o consumo de energia empregado no processo de tratamento visando a recuperação das fases anidras de pastas de cimento confeccionadas em laboratório.

3.6.1 Produção de pastas fabricadas com resíduos ativados

Para avaliar a capacidade cimentante do material obtido por tratamento térmico de pastas de cimento Portland e estudar a viabilidade do emprego da areia proveniente de resíduos como material cimentício suplementar foram confeccionadas novas pastas, empregando-se o cimento resultante do tratamento termomecânico (cominuição mecânica e aquecimento a 550°C). Essas pastas foram produzidas com substituição parcial do material tratado termicamente por 15% de pó de areia (Pastas RCQ) e sem substituição (Pastas RC). Este valor foi escolhido em função de testes preliminares de forma a manter a trabalhabilidade da mistura sem alterar o fator água

cimento. A Tab. (3.2) apresenta a fração de água, de cimento *in natura* e pó de areia empregado na confecção das pastas: pasta de referência (Pasta AC), pasta confeccionada com aglomerante/cimento recuperado termomecanicamente (Pasta RC) e pasta com substituição parcial do aglomerante recuperado por 15% de areia moída/pó de areia (pasta RCQ), de modo a se ter uma relação água-sólido igual a 0,5.

Tabela 3.2 - Composição das pastas: Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ

Pasta	Água (%)	Cimento <i>in natura</i> (%)	Cimento recuperado (%)	Areia A (%)
AC	33	67	0	0
RC	33	0	67	0
RCQ	33	0	57	10

Os parâmetros de água/cimento desses compostos, procedimentos de cura, interrupção do processo de hidratação e moagem foram os mesmos adotados para as pastas confeccionadas na primeira etapa 3.4.

3.6.2 Estudo das fases presentes em pastas fabricadas com resíduos ativados

O estudo das fases presentes em pastas confeccionadas com resíduos ativados foi realizado para identificar e comparar as fases das pastas compostas de cimento recuperado – com e sem substituição por pó de areia – com as fases presentes nas pastas confeccionadas com cimento *in natura* ou pastas de referência (AC).

As fases presentes nas pastas AC, RC e RCQ foram identificadas utilizando simultaneamente Análises Termogravimétricas de Espectrometria de Massa (TGMS), em um analisador térmico simultâneo Perkin-Elmer STA-6000 acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo Hiden HPR 20. Os testes foram conduzidos a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de Hélio (20 mL min^{-1}). Também foi empregado difração de raios X (mesmo equipamento e condições descritas no item 3.2). A microestrutura das pastas foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura no mesmo equipamento descrito no item 3.2.

4

RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados em consonância com os métodos adotados para esta pesquisa, e que advém da caracterização dos materiais *in natura*, do estudo da temperatura de recuperação/desidratação de pastas por tratamento térmico e mecânico, bem como do estudo da ativação mecânica do agregado miúdo silicoso cristalino (areia). Também são apresentados resultados de caracterização de compostos confeccionados com os resíduos e pó de areia produzidos em laboratório.

4.1 Caracterização do cimento CPV-ARI

4.1.1 Caracterização química e física do cimento

Os resultados obtidos para a composição química/constituintes do cimento Portland *in natura* (CPV ARI), tendo como base a NBR 5733 (ABNT, 1991), são apresentados na Tab. (4.1).

Tabela 4.13- Caracterização química do cimento Portland de cordo com as normas vigentes

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	K ₂ O(%)	Aluminatos de cálcio
19	5	3	63,3	0,7	3,0	3,0	0,8	8,1

Na Tab. (4.2) são apresentados os resultados da caracterização física do cimento *in natura*. Os resultados de superfície específica e massa específica são semelhantes aos relatados por White *et al.* (2017).

Tabela 4.2 - Caracterização físico-química do cimento Portland

Início de pega (min)	Fim de pega (min)	Perda ao fogo (1000°C)	Perda ao fogo (500°C)	Resíduo insolúvel	Blaine (m ² /kg)	Superfície específica (m ² /kg)	Massa específica (g/cm ³)	Resistência à compressão (MPa)		
								3dias	7dias	28dias
131	185	3,5	0,7	0,8	476,5	470,8	3,11	30	46	55

4.1.2 Difração de raios X do cimento Portland CPV-ARI

A caracterização do cimento *in natura*, obtida por difração de raios X em amostras pulverizadas de cimento é apresentada na Fig. 4.1. O difratograma corresponde ao que se encontra na literatura: é observado a presença de picos principais correspondentes à presença de silicato dicálcico (C₂S) - B, silicato tricálcico (C₃S) - A e ferroaluminato cálcico (C₄AF) - F (MEHTA e MONTEIRO, 2014; SOARES *et al.*, 2016).

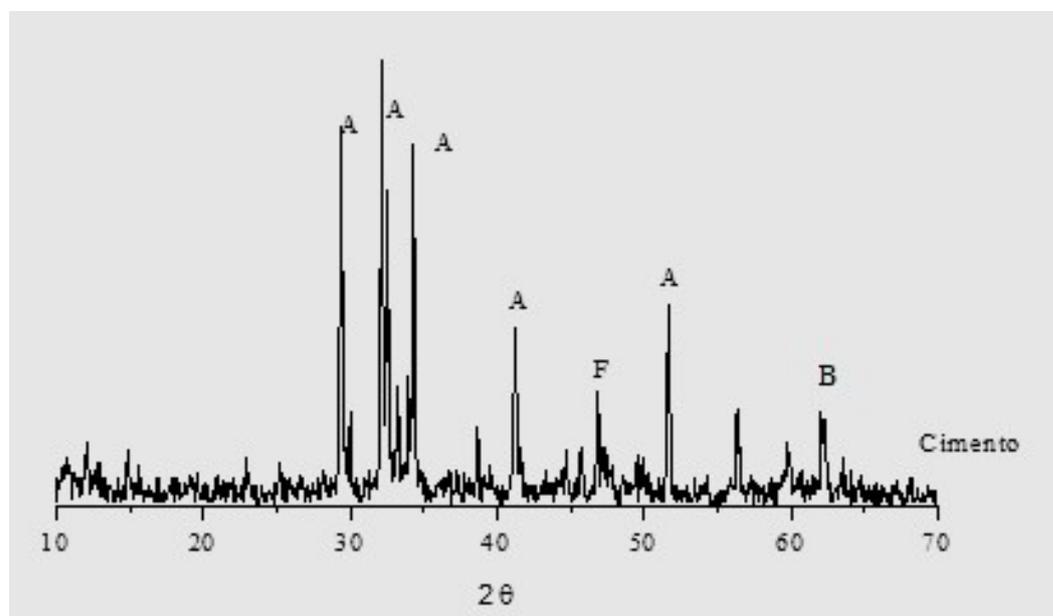


Figura 4.1 - Difração de raios X do cimento CPV-ARI pulverizado, com presença predominante de silicato dicálcico-B, silicato tricálcico-A e ferroaluminato cálcico-F.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura do cimento Portland CPV-ARI

A Fig. 4.2 apresenta a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura para o cimento. A imagem encontradas é típica daquelas apresentadas na literatura para cimento Portland *in natura*: silicato tricálcico na forma de cristais em placas, o silicato bicálcico como grãos arredondados. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), o aluminato tetracálcico e ferroaluminato estariam nos interstícios.

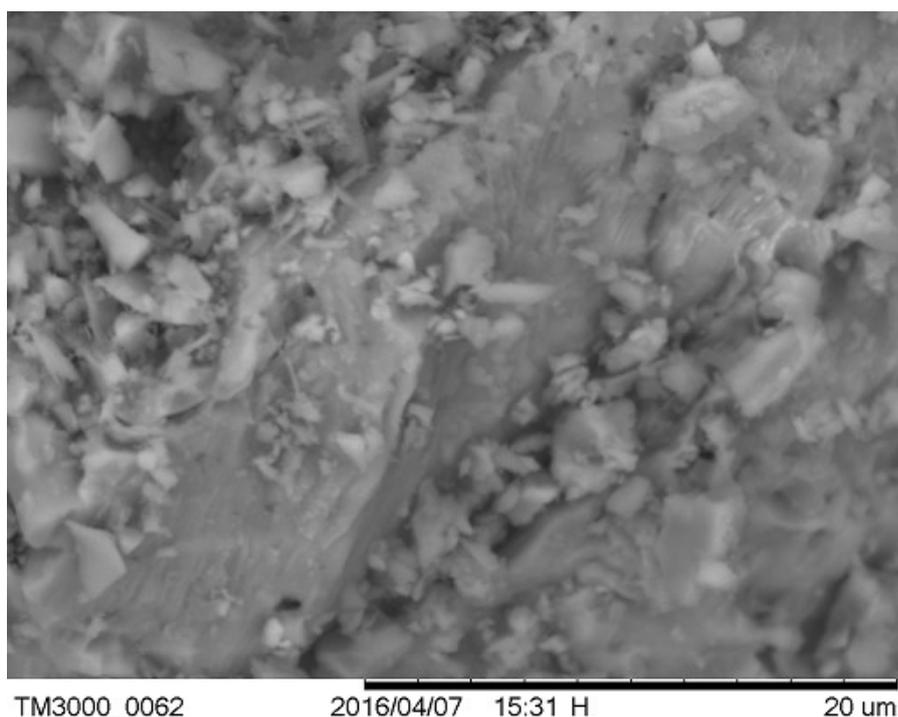


Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura do cimento *in natura*.

4.2 Caracterização da Água

A Tab. (4.3) apresenta os parâmetros físicos e químicos da água.

Os parâmetros físicos e químicos da água foram disponibilizados pela própria companhia de abastecimento por meio de boletim técnico disponibilizado via *web* no dia 8 de agosto de 2013 e correspondem a valores praticados comumente pela concessionária. Os valores limites encontrados neste boletim estão dentro dos valores permitidos em todo o território estadual.

Tabela54.3 - Parâmetros físicos e químicos da água

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Analizadas	Fora do padrão	Que atende	Valor	Limites
Cloro	mg/L Cl	1857	2104	3	2101	1,12	0,2 a 2
Coliformes Totais	NMP/100mL	1857	2102	50	2052	97,62%	Obs.
Cor	UH	429	717	5	712	0,24	15
Escherichia coli	NMP/100mL	1857	2102	3	2099	-	Obs.
Fluoreto	mg/L F	0	328	29	299	0,73	0,6 a 0,85
Turbidez	UT	1857	2106	5	2101	0,36	5
pH	-	0	717	0	717	8,03	6 a 9,5

Fonte: COPASA (2018).

4.3 Caracterização da Areia

A caracterização química da areia, realizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), indica se tratar de agregado natural, de grãos arredondados, massa específica de 2.650 kg/m³ e de teor de sílica de 98%.

4.4 Caracterização da sílica ativa

Os dados de composição química da sílica ativa são apresentados na Tab. (4.4):

Tabela64.4 - Parâmetros físicos e químicos da sílica ativa

Materiais	Perda ao fogo	SiO ₂	CaO	Al ₂ O	Fe ₂ O	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
sílica ativa	2,74	90,98	1,04	0,69	0,18	1,68	0,26	0,36	0,20	0,66	1,03

Traços= 0,18

A área de superfície específica da sílica ativa, determinada pela técnica BET, é de aproximadamente 16 m²/g. A sílica ativa apresenta difratograma característico de materiais predominantemente amorfos, não sendo detectado nenhum pico de difração na amostra

(difratograma apresentado em comparação com aqueles obtidos para areias cominuídas – Figura 4.27).

A fotomicrografia da sílica ativa obtida com microscópio eletrônico de varredura é apresentada em comparação ao pó de areia e areia no item 4.6.3 (Figura 4.25). A análise permite visualizar a morfologia das partículas compostas de grãos predominantemente rugosos.

4.5 Determinação da temperatura e finura para recuperação das fases anidras

São apresentados a seguir os resultados obtidos para a Análise Térmica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura das pastas confeccionadas com a/c: 0,6; 0,5 e 0,4 bem como granulometrias 0,60 e 0,15mm, com e sem aquecimento, de modo a identificar a temperatura e a finura mais adequada para a desidratação dos resíduos das pastas.

4.5.1 Análise Térmica de pastas com diferentes a/c e granulometrias

A seguir são apresentados os resultados obtidos nas Análises Termogravimétricas (TG) e Análises Térmicas Diferenciais (DTA), assim como as curvas derivadas da TGA (DrTGA) para as pastas confeccionadas com duas diferentes granulometrias (0,15 e 0,60mm) e três fatores água cimento (0,6; 0,5 e 0,4). Também são apresentadas as regiões em que ocorrem variações significativas de calor e massa, de forma a evidenciar os pontos onde ocorrem as principais reações. Nessas regiões estão identificadas a variação de energia térmica e as temperaturas mais aproximadas da ocorrência desses eventos. Com este mesmo objetivo é apresentada a curva derivada da variação de massa. Dos dados obtidos, foi analisada a influência da granulometria e do fator água/cimento no tempo e temperatura de desidratação das pastas, de forma a identificar as condições de tratamento que garantam uma maior desidratação dos compostos. As curvas estão mostradas nas Fig. 4.3 a 4.8.

Nota-se similaridade às curvas descritas na literatura que analisa a hidratação de pastas de cimento Portland por Análise Térmica (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; CÁNOVAS, 1998; CHEN *et al.*, 2014; FORDHAM *et al.*, 1984). Dados da mesma literatura acrescidos dos estudos

de Ruiz *et al.* (2005) e Rodrigues *et al.* (2010) ressaltam que três temperaturas críticas, nas quais ocorrem maiores perdas de massa, sintetizam o processo de desidratação. A primeira perda de massa, situada entre 100 e 200°C, é o resultado de reações de desidratação de vários hidratos (C-S-H, carboaluminatos, etringita, etc.). Esta perda de água se deve, principalmente, à desidratação do C-S-H. A segunda maior perda de massa, observada entre 450 e 550°C corresponde à desidratação da Portlandita. A terceira perda de massa ocorre em torno de 750°C e trata-se da descarbonização do carbonato de cálcio. Os dados mostram que a finura da pasta praticamente não afeta a composição dos produtos obtidos por desidratação. Bentz *et al.* (2008) e Chen *et al.* (2014) relatam que a granulometria do cimento influencia na cinética de hidratação e mostram que esta influência existe sobre hidratação do cimento comum e ultrafino, mas não é tão significativa com partículas de ordem micrométrica.

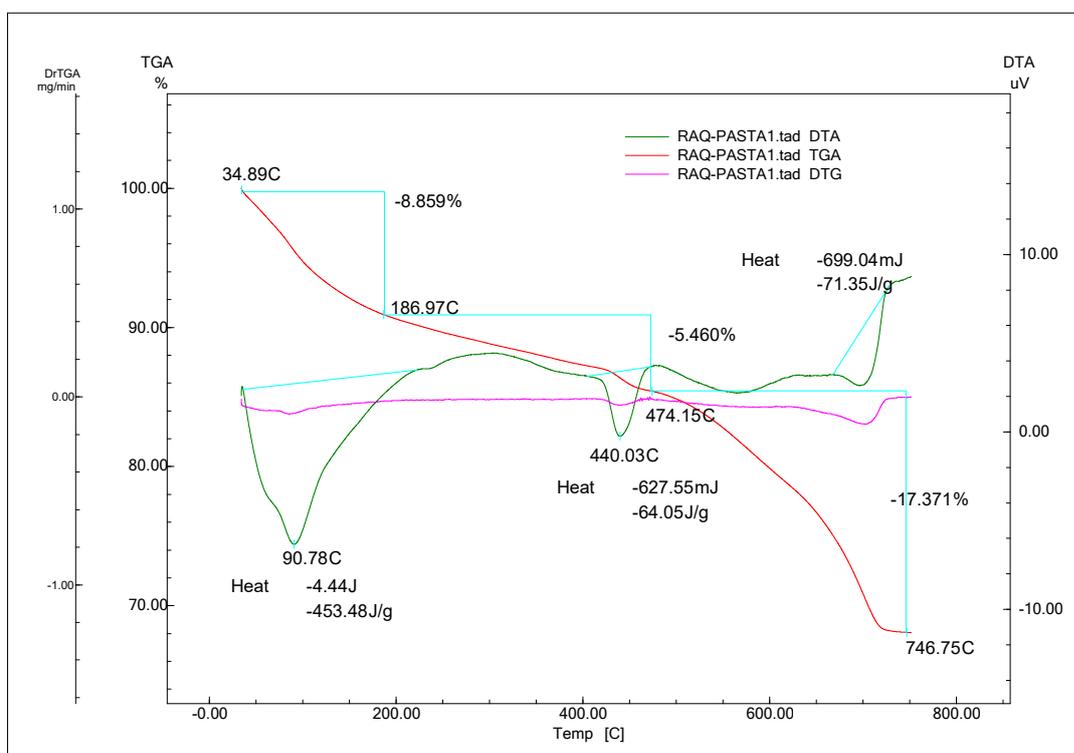


Figura 4.3 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 1 ($a/c = 0,6$; $D = 0,60$ mm).

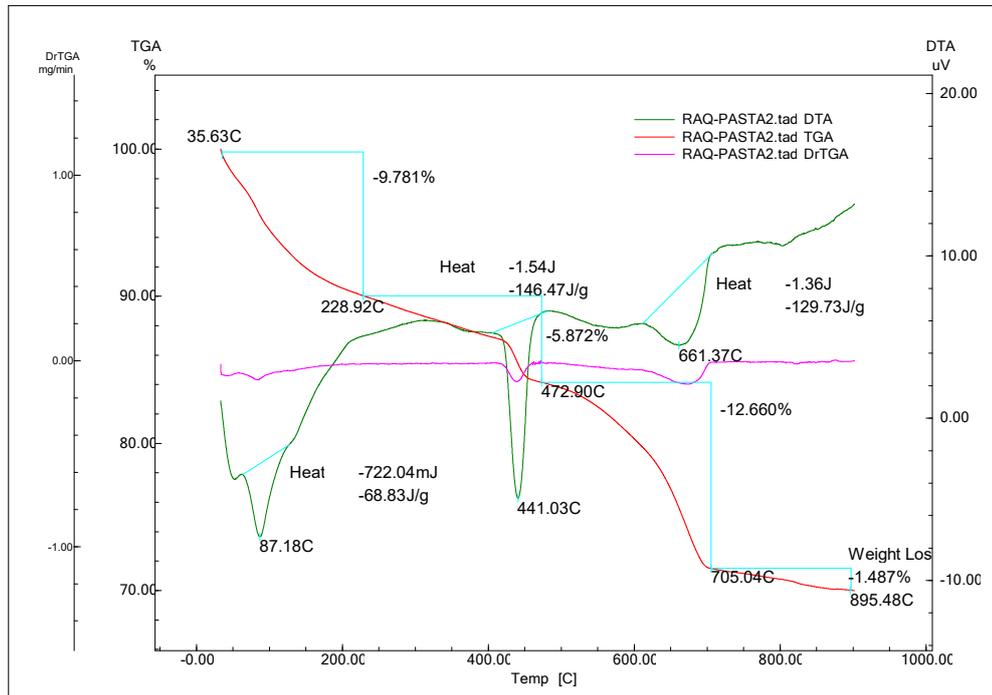


Figura 4.4 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 2 ($a/c = 0,6$; $D = 0,15$ mm).

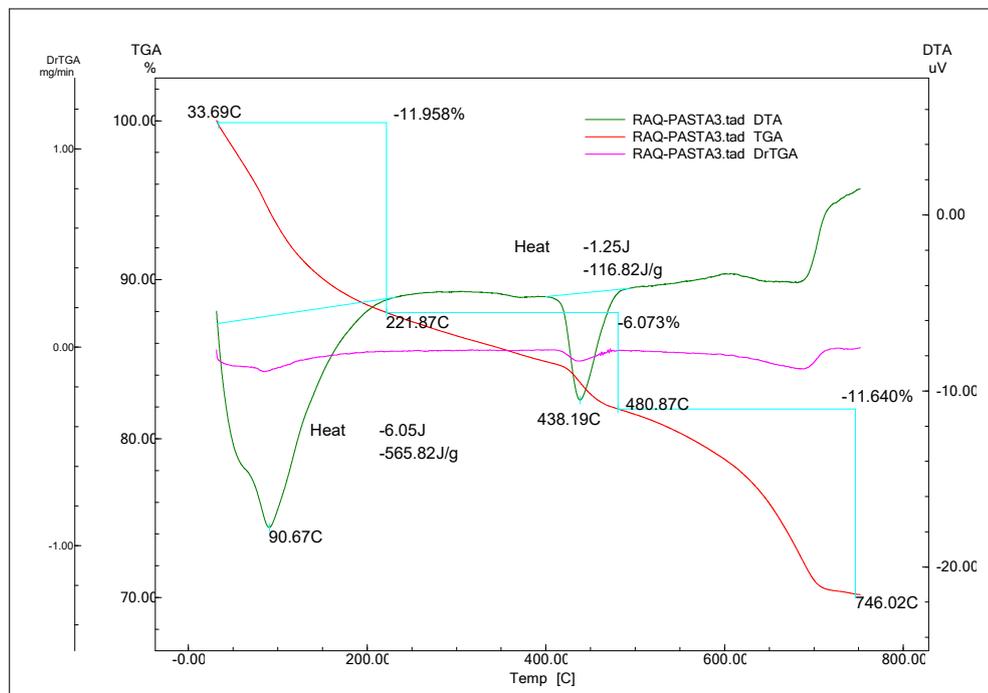


Figura 4.5 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 3 ($a/c = 0,5$; $D = 0,60$ mm).

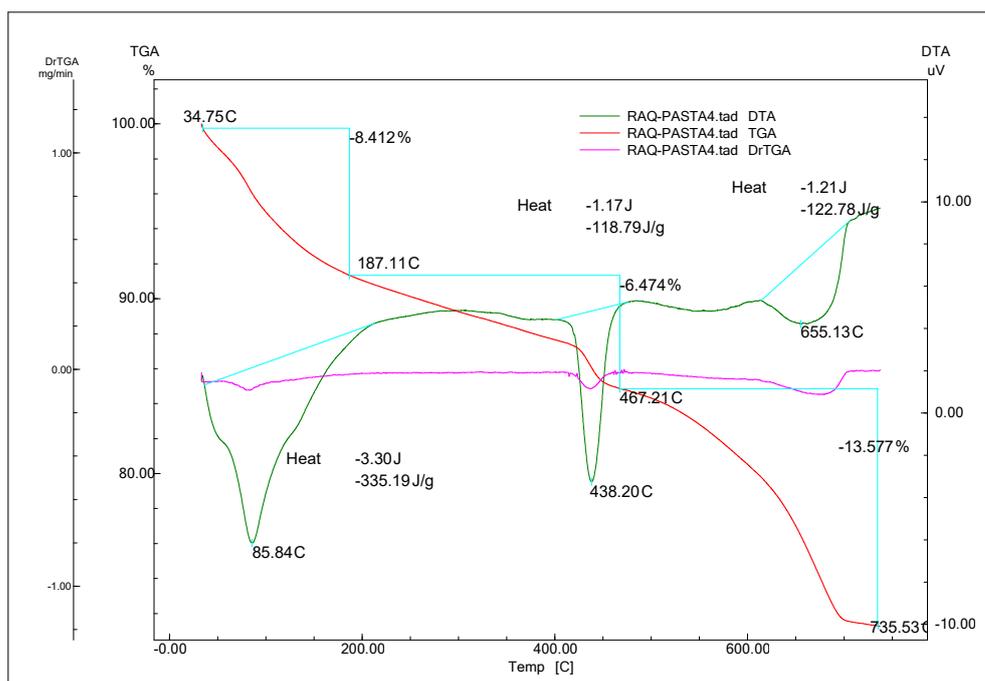


Figura 4.6 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 4 ($a/c = 0,5$; $D = 0,15$ mm).

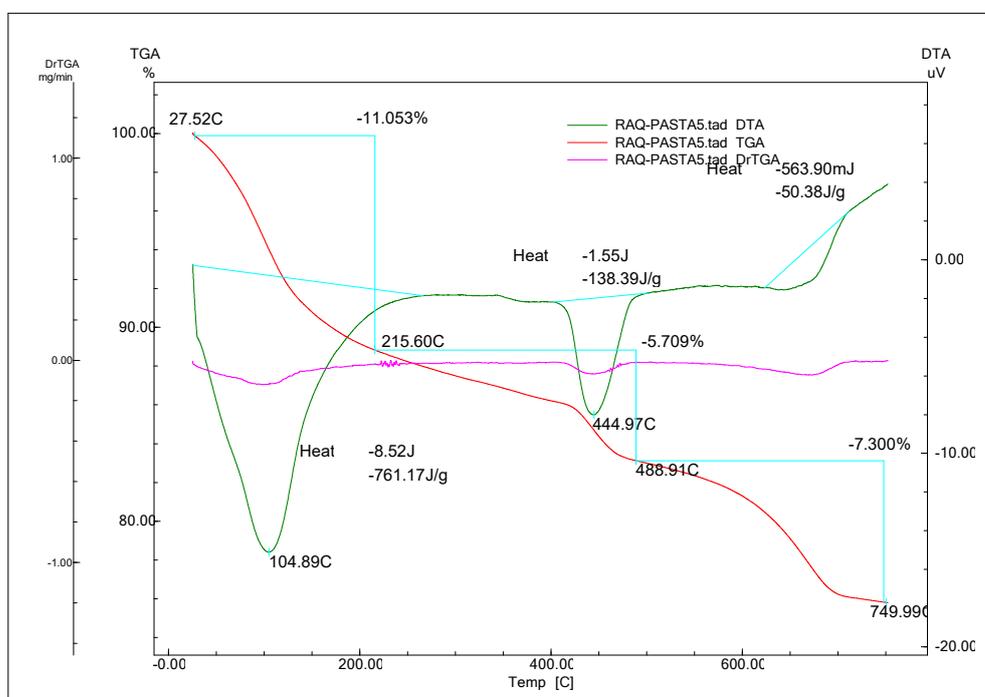


Figura 4.7- Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 5 ($a/c = 0,4$; $D = 0,60$ mm).

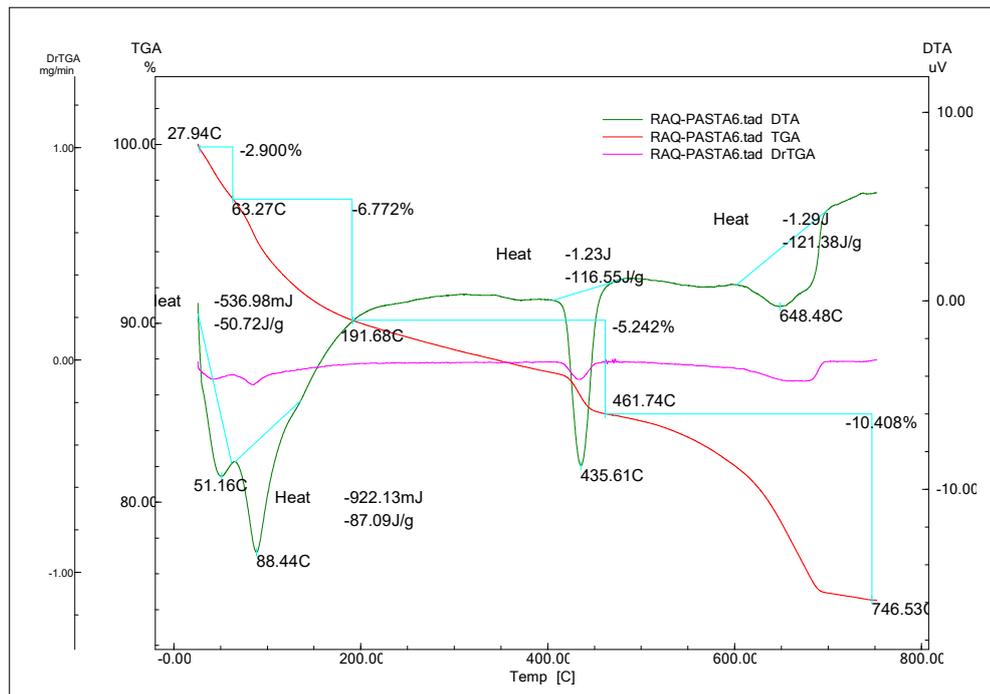


Figura 4.8 - Resultados do ensaio de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Diferencial (DrTGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra 6 ($a/c = 0,4$; $D. = 0,15$ mm).

Este trabalho considera 3 regiões ou zonas térmicas (1, 2 e 3) responsáveis pelos processos de decomposição das pastas e identifica pico adicional na Pasta 2 inserido na sua zona 3 e na Pasta 6 inserido na sua zona 1.

As tabelas 4.5 a 4.7 apresentam valores coletados nas Análises Termogravimétricas das amostras e suas respectivas zonas térmicas.

Tabela74.5 - Dados termogravimétricos das Pasta 1 e 2. a/c = 0,6

Amostra (gran.)	Temperatura (°C)	Zona 1 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 2 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 3 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona F* (°C)	Perda De Massa (%)
1(0,60)	T ₀	34,8	8,85	186,4	5,48	474,4	17,36	-	-
	T _P	90,71		440,0		X		-	
	T _F	186,5		474,1		746,7		-	
2(0,15)	T ₀	35,6	9,78	228,9	5,87	472,9	12,66	705,0	1,48
	T _P	87,1		441,0		661,3		X	
	T _F	228,9		472,9		705,0		895,4	

Tabela84.6 - Dados termogravimétricos da Pastas 3 e 4. a/c = 0,5

Amostra (gran.)	Temperatura (°C)	Zona 1 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 2 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 3 (°C)	Prda De Massa (%)
3(0,60)	T ₀	33,7	11,9	221,9	6,1	480,9	11,64
	T _P	90,67		438,2		X	
	T _F	221,9		480,9		746,0	
4(0,15)	T ₀	34,8	8,4	187,1	6,5	467,2	13,6
	T _P	85,8		438,2		655,1	
	T _F	187,1		467,2		735,5	

Tabela 94.7 - Dados termogravimétricos da Pastas 5 e 6 a/c = 0,4

Pasta (gran.)	Temperatura (°C)	Zona I* (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 1 (°C)	Perda De Massa (%)	Zona 2 (°C)	Perda de Massa (%)	Zona 3 (°C)	Perda De Massa (%)
5(0,60)	T ₀	-	-	27,5	11,1	215,6	5,7	488,9	7,3
	T _P	-		104,9		444,9		X	
	T _F	-		215,6		488,9		749,9	
6(0,15)	T ₀	27,9	2,9	63,3	6,8	191,7	5,2	461,7	10,4
	T _P	51,2		84,4		435,6		648,5	
	T _F	63,3		191,7		461,7		746,5	

Em cada quadro, são apontados os dados de temperatura inicial T₀, temperatura de pico T_P e temperatura final T_F, em que ocorrem os principais eventos térmicos. São apresentadas, simultaneamente, amostras com mesma relação a/c, a fim de se observar o efeito da granulometria no fenômeno de desidratação. Foram apresentadas, em algumas amostras, perdas significativas de massa além daquelas observadas nas três zonas térmicas citadas pela literatura (BEEK *et al.*, 1999). Esses eventos foram apresentados em função das temperaturas iniciais (zona I) e finais (zona F).

É importante salientar que os eventos adicionais (zona I e zona F) foram considerados subzonas das zonas principais (zona 1, 2 e 3), pois o evento ocorrido a 51°C está relacionado à perda de água por capilaridade que é liberada do material e, em casos isolados, a ocorrência de condensações com o aumento do teor de umidade no interior dos poros. Entre 650°C e 750°C observa-se a presença do silicato de cálcio desidratado, CaO, fase anidra (Larnita) e etringita desidratada (ALONSO e FERNANDEZ, 2004).

A Figura. 4.9 apresenta a variação da massa em função da zona térmica enquanto que a Fig. 4.10, mostra comparativamente a temperatura de pico para cada zona térmica. Na transição da zona 1 para a zona 2, tem-se uma perda de água provavelmente decorrente da decomposição e desidratação do C-S-H. Ainda na zona 2, encontra-se também a decomposição do hidróxido de cálcio.

Para a avaliação da recuperação do cimento por desidratação é necessário contabilizar a perda de massa da decomposição do hidróxido de cálcio, uma vez que sua formação envolve a presença de água. Ou seja, deve ser analisada a perda de massa até 550°C, pois a partir dessa temperatura, a perda de água estaria relacionada à decomposição do carbonato de cálcio (ALARCON-RUIZ *et al.*, 2005; FORDHAM e SMALLEY, 1984; MASCOLO; RAMACHANDRAN, 1975).

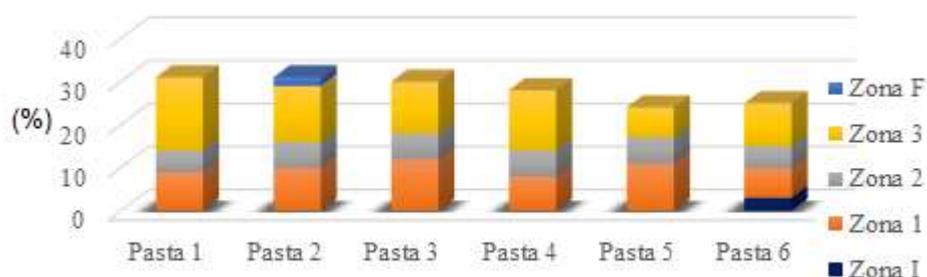


Figura 4.9 - Variação da massa em função das zonas térmicas versus pastas.

Conforme estudos de Beek *et al.* (1999), o processo de hidratação do cimento Portland pode ser dividido em três fases: inicial, intermediária e tardia. Nesse contexto, as comparações das perdas significativas de massa com as zonas térmicas sugerem que o quarto pico encontrado na pasta 2 estaria relacionado à cinética da fase tardia e o quarto pico encontrado na pasta 6 à cinética da fase inicial. A variação da T_p em função das zonas térmicas, também pôde ser observada, conforme apresentado na Fig. 4.10.

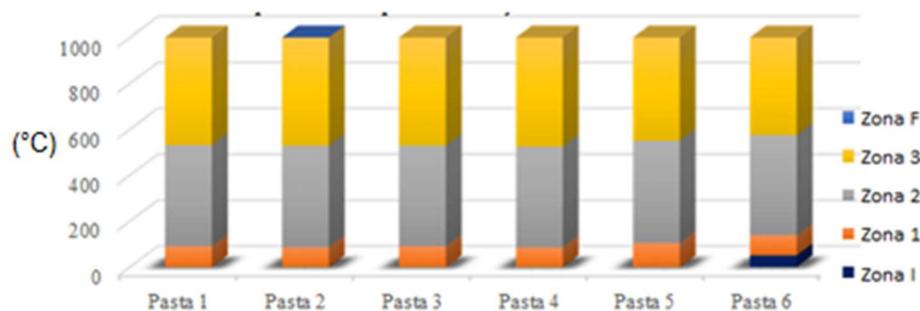


Figura 4.10 - Variação da temperatura de pico em função das zonas térmica.

As Figs. 4.11 e 4.12 apresentam os valores de perda de massa percentual para cada amostra de pasta. São apresentados os valores relativos a cada evento térmico (zona térmica) e global, o que possibilita uma comparação entre o comportamento das amostras diante a variação da temperatura.

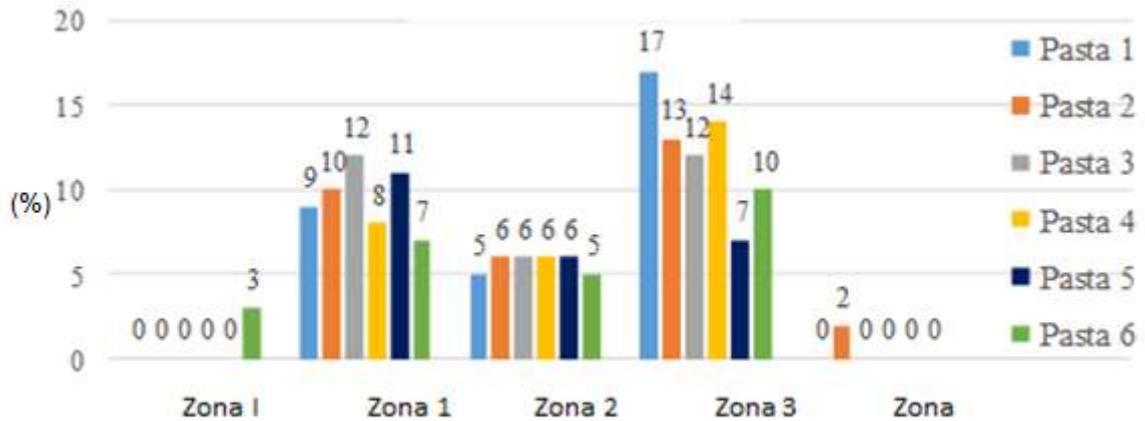


Figura 4.11 - Perda de massa por zona térmica.

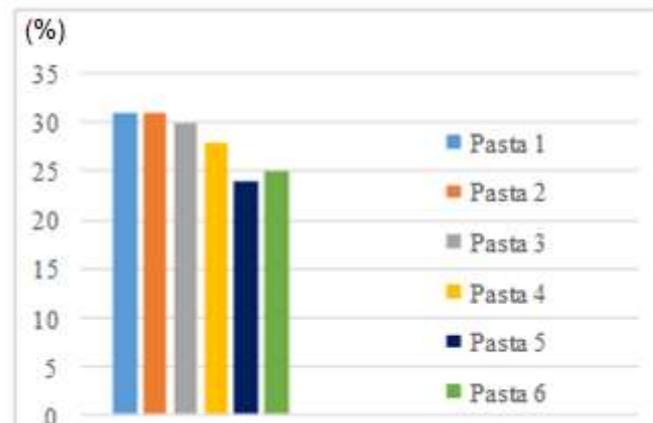


Figura 4.12 - Perda global de massa (perda % versus pastas).

Os resultados obtidos para pastas com a/c de 0,6, 0,5 e 0,4 são coerentes com os resultados obtidos em estudos realizados por Zeng *et al.* (2012) para avaliação do grau de hidratação de cimentos: uma maior relação água cimento promove um grau maior de hidratação nas pastas de cimento.

Com base nos dados das Tabs. 4.8 a 4.10 observa-se que as pastas 1 e 2 sofreram perda de massa de 52% em relação à massa inicial de água. As pastas 3 e 4 perderam em média, 58% de massa e as pastas 5 e 6 perderam 61% de massa, em média, a partir da massa inicial (cimento + água).

Utilizando a Equação (4.1) pode-se determinar a massa de cimento constituinte da pasta inicial (m_c):

$$m_c = \frac{100}{[(a/c) + 1]} \quad (4.1)$$

Com os dados obtidos com a equação acima e da Análise Termogravimétrica, para cada amostra estudada, pode-se determinar a perda de água necessária para a desidratação do cimento considerando que, para a reação de hidratação do cimento são necessários 25% de água em relação ao peso inicial de cimento (PAPADAKIS, 1999). Assim, para a desidratação das amostras com a/c 0,6, 0,5 e 0,4 deve ser observada uma perda de massa em torno de aproximadamente, 10, 13% e 15%, respectivamente. Os valores para perda de massa total (referente à massa de pasta), a perda de massa de água (referente à massa de água inicial) e em relação à perda de massa necessária para que ocorra a hidratação do hidróxido de cálcio (perda até 550°C).

As três temperaturas críticas com maiores perdas de peso, são semelhantes às mencionadas por Alonso e Fernandez (2004). Também estariam relacionadas à decomposição de calcita e geração de CO₂ a cerca de 650°C, desidratação de portlandita acima 450°C e desidratação do C-S-H, em torno de 100°C (Tab. 4.8).

Tabela104.8 - Comparações entre perdas relativas de massa (%)

Perda de massa (%)		Amostras					
		Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4	Pasta 5	Pasta 6
Total	Em relação à massa inicial	31,7	29,8	30,0	28,0	24,0	25,0
	Em relação à água inicial	52	52	60	56	60	62
Necessária para hidratação	* 25% massa de cimento	15,6	15,6	16,8	16,8	17,9	17,9

Alonso e Fernandez (2004) verificaram que com um aquecimento até 750°C deve-se obter a completa desidratação do C-S-H e sua substituição principalmente por um novo silicato (C₂S) menos cristalino, mas cujo equilíbrio químico (definido pela relação CaO/SiO₂) resultante é semelhante ao obtido antes do aquecimento. Estes dados sugerem, para a continuidade do estudo em questão, a utilização desta temperatura para a completa recuperação do aglomerante.

Entretanto, os trabalhos da literatura não explicitam o percentual de água perdido para a completa desidratação, de forma a se comparar com o valor teórico, que seria o de 25% necessário para a hidratação (PAPADAKIS, 1999). Esse dado foi determinado, para este estudo, a partir das planilhas de dados gerados pelo *software* durante o processo de Análises Termogravimétricas (Apêndices I a VI). Os valores obtidos da perda de massa nas amostras das pastas investigadas, após aquecimento em temperatura de 550°C, são apresentados na Tab. (4.9).

Tabela 14.9 - Perda de massa das pastas submetidas a 550°C

Pastas	Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4	Pasta5	Pasta 6
Perda de massa %	17,4	17,8	19,8	17,4	17,7	16,5

4.5.2 Difração de raios X de pastas com diferentes a/c e granulometrias

As pastas confeccionadas sem tratamento térmico (*in natura*), com relação água/cimento de 0,6, 0,5 e 0,4 foram caracterizados por difração de raios X. Os principais picos identificados, para ambas as granulometrias, estão apresentados no Quad. (4.1). A fases presentes, em cada amostra, foram obtidas por comparação com fichas catalogadas: a intensidade e a angulação (2θ) dos picos dos difratogramas de difração de raio X foram comparados, por superposição, com dados de difratogramas padrões. Os dados mostram, independentemente da amostra, aspecto característico de materiais cristalinos e típicos de pastas de cimento (ALMEIDA *et al.*, 2010). Os constituintes de todas as pastas são compostos comumente encontrados em pastas de cimento Portland (FARAGE *et al.*, 2003; RAMACHANDRAN, 1971; SHUI *et al.*, 2009; TAYLOR, 1990). Os resultados sugerem que o uso de diferentes fatores água cimento não altera os principais constituintes dos compostos cimentícios.

Quadro 4.1 - Principais fases identificadas nas pastas com fator a/c 0,6, 0,5 e 0,4

a/c	0,6	0,5	0,4
	silicato de cálcio hidratado hidróxido de cálcio silicato dicálcico silicato tricálcico sulfoaluminato de cálcio hidratado ferroaluminato tetracálcico carbonato de cálcio	silicato de cálcio hidratado hidróxido de cálcio silicato dicálcico silicato tricálcico sulfoaluminato de cálcio hidratado ferroaluminato tetracálcico carbonato de cálcio	silicato de cálcio hidratado hidróxido de cálcio silicato dicálcico silicato tricálcico sulfoaluminato de cálcio hidratado ferroaluminato tetracálcico carbonato de cálcio

4.5.3 Difração de raios X de pastas com a/c 0,5 aquecidas

Na Fig. 4.13 são apresentados os difratogramas das pastas confeccionadas com fator água cimento de 0,5 e granulometria de 0,15mm, antes (26°C) e após aquecimento nas temperaturas de 200°C, 500°C, 550°C, 700 °C e 750°C. Na pasta não aquecida, identifica-se presença de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, silicato dicálcico, silicato tricálcico, ferroaluminato de cálcio hidratado, sulfoaluminato de cálcio hidratado e silicato de cálcio hidratado, constituintes comumente presentes em pastas de cimento Portland (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; SHUI *et al.*, 2009). Na pasta aquecida a 200°C foi identificado a presença de hidróxido de cálcio, silicato dicálcico, silicato tricálcico, silicato de cálcio hidratado, carbonato de cálcio, sulfoaluminato de cálcio hidratado e ferroaluminato de cálcio hidratado. A 500°C, as fases identificadas foram hidróxido de cálcio, silicato dicálcico, carbonato de cálcio. Em 550°C, notou-se a presença de hidróxido de cálcio, silicato dicálcico, silicato tricálcico, carbonato de cálcio e ferroaluminato de cálcio. Na pasta tratada a 700°C a identificação foi para cristais de silicato tricálcico, carbonato de cálcio e óxido de cálcio. De acordo com a literatura em 700°C coexistem o silicato de cálcio desidratado, o óxido de cálcio e o sulfoaluminato de cálcio desidratado (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; JANOTKA *et al.*, 2005; SCHÖLER *et al.*, 2015; SHUI *et al.*, 2009; SPLITTGERBER e MUELLER, 2003).

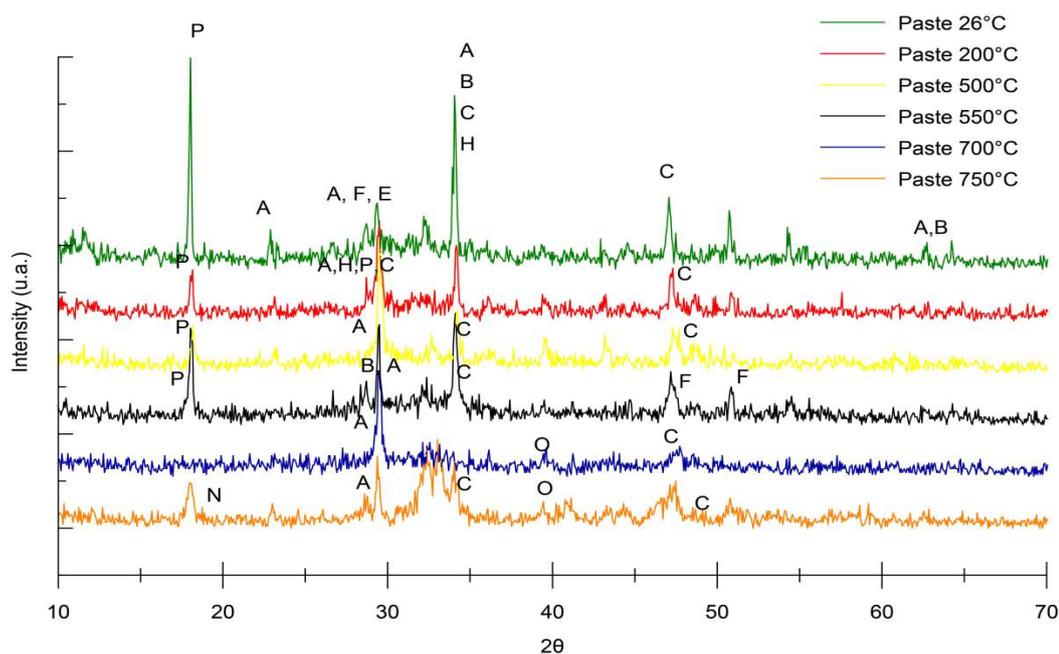


Figura 4.13 - Difractogramas de pastas de cimento Portland (a/c de 0,5 e granulometria de 0,15mm com e sem aquecimento a 200°C, 500°C, 550°C, 700°C e 750°C. A - silicato tricálcico, B - silicato bicálcico, C - carbonato de cálcio, E – sulfoaluminato de cálcio hidratado, F – ferroaluminato de cálcio hidratado, H - silicato de cálcio hidratado, P - hidróxido de cálcio, N - novo silicato, O - óxido de cálcio.

Em todas as pastas foram identificados picos referentes à presença de CaCO_3 , o que indicaria a ocorrência de carbonatação. O silicato de cálcio hidratado foi observado na amostra sem aquecimento e na amostra tratada termicamente a 200°C. Apenas na amostra tratada a 700°C não foi identificada presença de hidróxido de cálcio.

Em função desses resultados, dos dados obtidos na Análise Térmica e da literatura, de que pastas tratadas a temperaturas superiores a 700°C podem conter silicatos de cálcio hidratados decompostos em novas fases (SPLITTGERBER e MUELLER, 2003; ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013), tomou-se como referência a temperatura de 700°C para se recuperar o cimento anidro. No entanto, as pastas produzidas com o cimento obtido por tratamento térmico nesta temperatura não apresentaram coesão suficiente para moldagem (SPLITTGERBER e MUELLER, 2003; ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013), enquanto aquelas produzidas com cimento obtido do tratamento térmico a 550°C apresentaram coesão suficiente. Optou-se, então, em trabalhar com a temperatura de 550°C para obtenção do aglomerante. Para isto, verificou-

se a adequação desta temperatura comparando-se os difratogramas da pasta tratada na temperatura de 550°C e do cimento Portland (Figura 4.14).

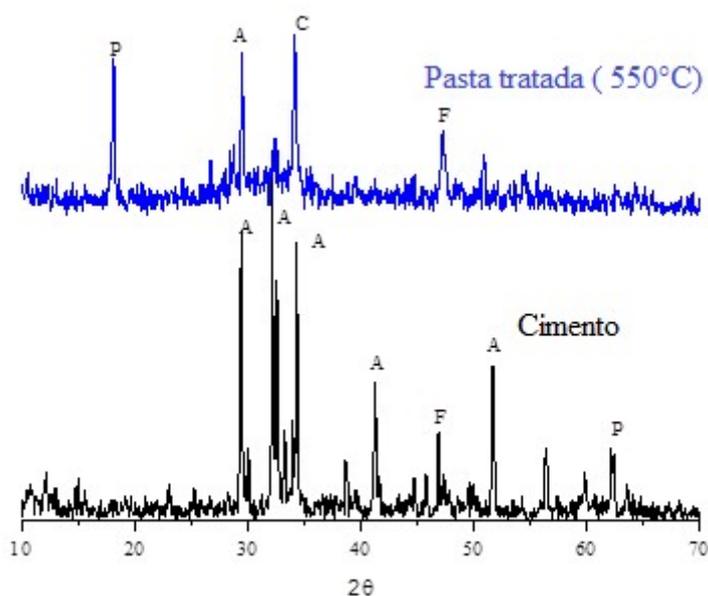


Figura 4.14 - Difratogramas do cimento *in natura* e da pasta tratada termicamente a 550°C (cimento recuperado). P – hidróxido de cálcio; A - silicato tricálcico; C – calcita; F – ferroaluminatocálcico.

As mesmas fases foram identificadas nos principais picos de ambos os difratogramas: hidróxido de cálcio, silicato tricálcico; carbonato de cálcio e ferroaluminato cálcico, o que indicaria ser a temperatura adequada para a desidratação das pastas. Em função disto, a pasta tratada a 550°C foi nomeada “cimento recuperado”.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura do cimento *in natura* e cimento recuperado.

A Fig. 4.15 apresenta as micrografias do cimento *in natura* e recuperado. A imagem obtida foi utilizada em consonância à difração de raios X para comparação das fases constituintes nesses compostos cimentícios, antes e após aquecimento a 550°C. Os resultados sugerem que, as fases encontradas são as mesmas (hidróxido de cálcio, silicato bicálcico, silicato tricálcico e ferroaluminatocálcico), entretanto, no cimento recuperado essas fases apresentam maiores dimensões, podendo ter ocorrido o coalescimento das mesmas em função da temperatura.

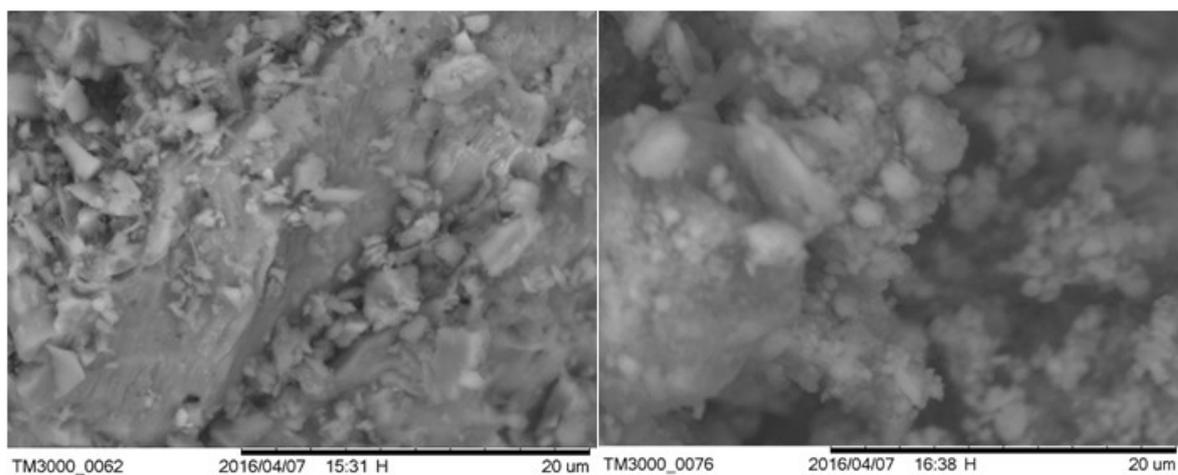


Figura 4.15 - Micrografias do cimento in natura (à esquerda) e recuperado (à direita).

4.6 Avaliação da Atividade Pozolânica da areia

4.6.1 Distribuição granulométrica

As Figs. 4.16 a 4.17 mostram os resultados da distribuição granulométrica de três amostras de areia, após moagem, obtidas por espalhamento do feixe de laser. Os resultados para amostra 1 indicam que 90% da amostra possui diâmetro abaixo de 21,49 μm , 50% com 6,88 μm , chegando a ter 10% da amostra a 1,68 μm e sendo o diâmetro médio de 9,47 μm .

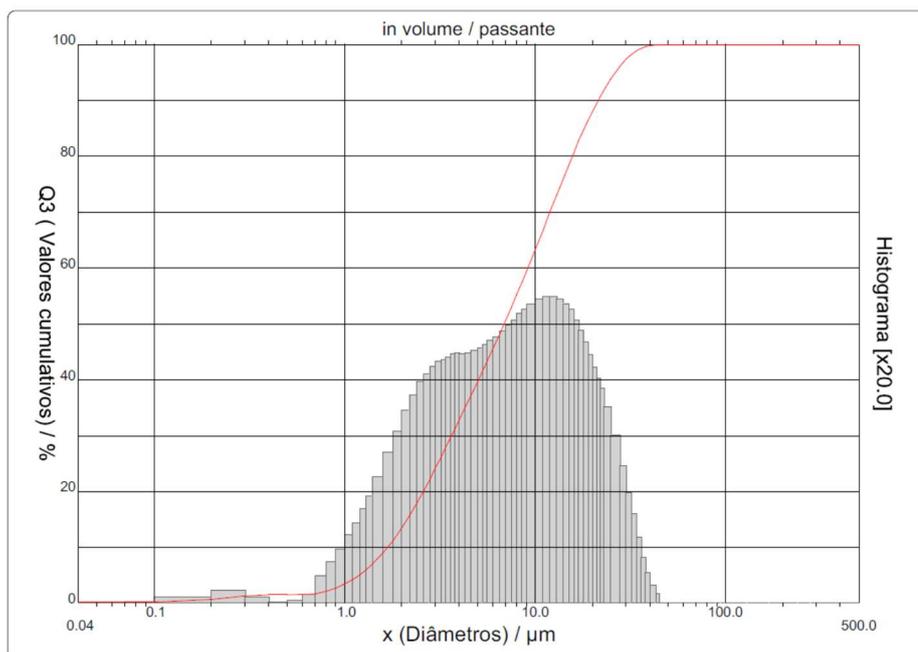


Figura 4.16 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 1.

Os resultados obtidos para a distribuição granulométrica da amostra 2 apresentam, pela análise dos resultados, que 90% da amostra possui diâmetro abaixo de 22,27 μm , 50% com 6,97 μm , chegando a ter 10% da amostra a 1,71 μm e sendo o diâmetro médio de 9,80 μm . Acrescenta-se que a distribuição granulométrica da amostra 3 se assemelha à das amostras 1 e 2.

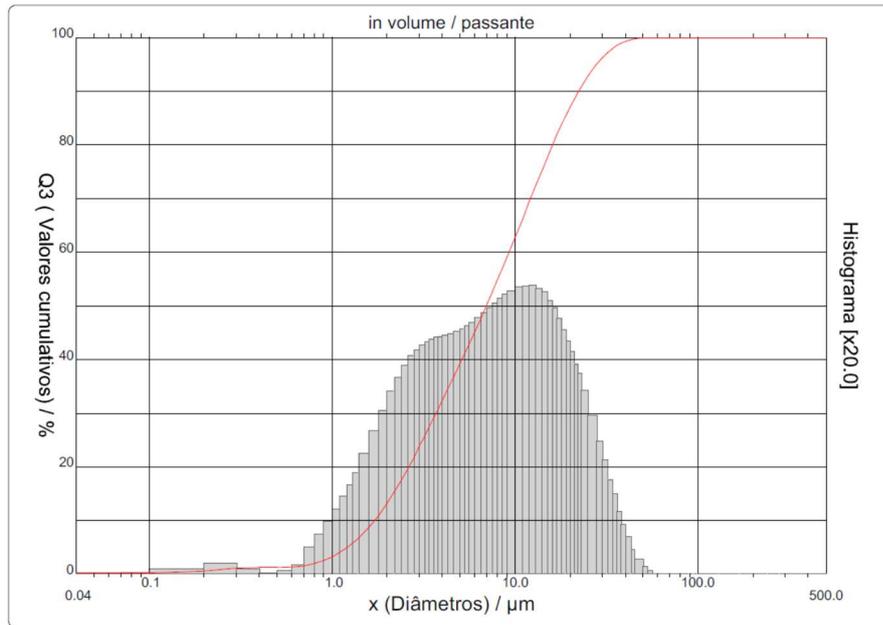


Figura 4.17 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 2.

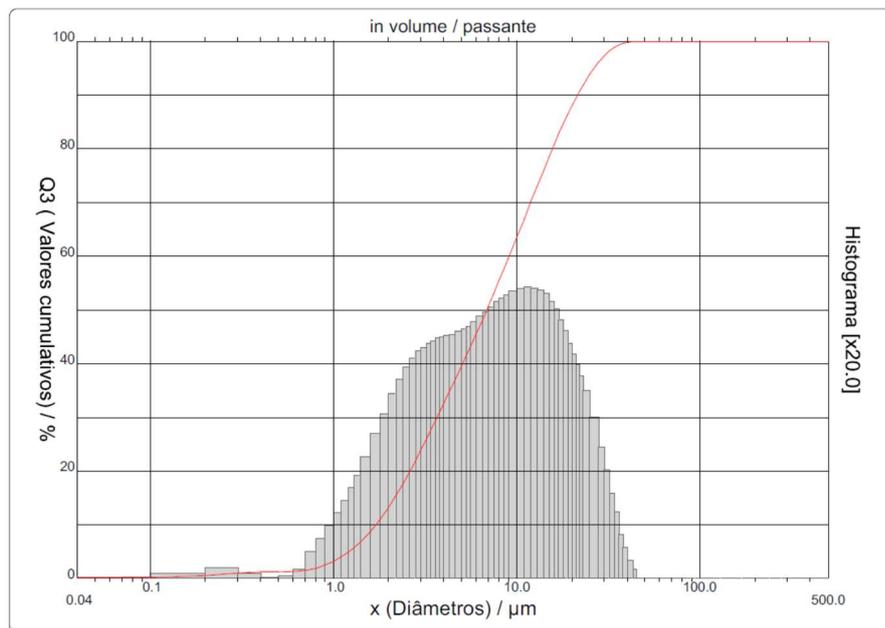


Figura 4.18 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 3.

A Tab. (4.10) apresenta os resultados para os diâmetros granulométricos obtidos para as três amostras de areia após primeiro processo de cominuição mecânica.

Tabela 124.10 - Resultado da granulometria a Laser para a areia (primeira etapa)

Dm	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
10% (μm)	1,68	1,71	1,7	1,70
50% (μm)	6,88	6,97	6,86	6,90
90% (μm)	21,49	22,27	21,5	21,75
dm* (μm)	9,47	9,8	9,47	9,58
* dm = diâmetro médio				

Os estudos de Benezet e Benhassaine (1999) identificam um diâmetro crítico de $5\mu\text{m}$ para que o quartzo apresente atividade pozolânica. Verificam ainda, que a dimensão e diâmetro destas partículas, acima do diâmetro crítico, independentemente da proporção e dimensão, não influem na taxa de atividade. Considerando os dados da tabela anterior, verifica-se que apenas 10% do material estão abaixo dessa granulometria e 50% estão próximos a $5\mu\text{m}$.

Baseando-se nesses estudos e nos trabalhos de Benezet e Benhassaine (1999), Isaia (2007) e Garcés *et al.* (2010), sobre o tamanho da partícula para um comportamento pozolânico, uma sequência de moagem foi realizada após análise das três amostras preliminares. Nesta sequência, admitiu-se um ciclo de moagem mais prolongado, com interrupções consecutivas e intervenção mecânica manual, para minimização dos efeitos de aglomeração das micropartículas. Nesse processo, atingiu-se uma granulometria a 50%, de $3,03\mu\text{m}$ e um diâmetro médio de $4,93\mu\text{m}$. Os principais resultados desse processo são apresentados a seguir (Figuras 4.19 a 4.25).

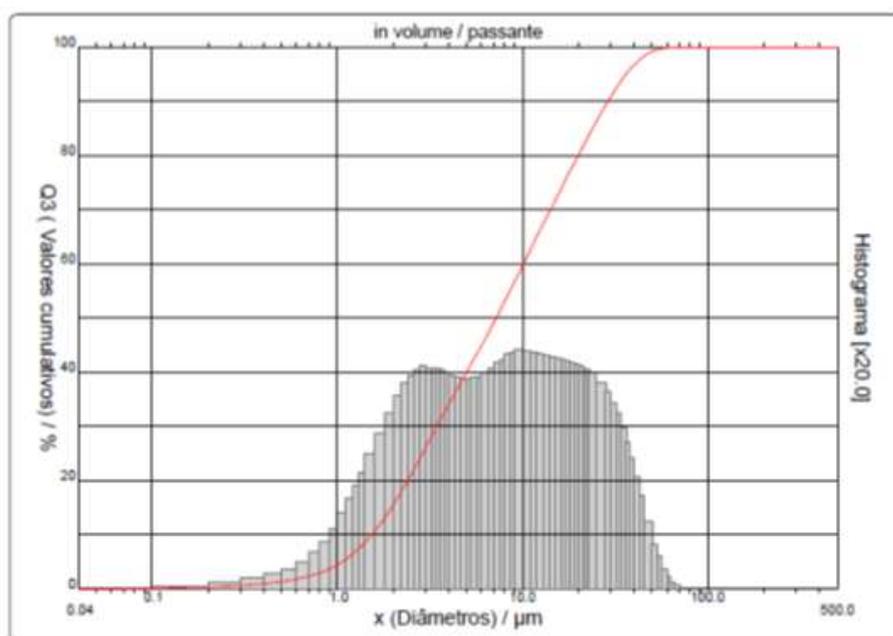


Figura 4.19 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 4.

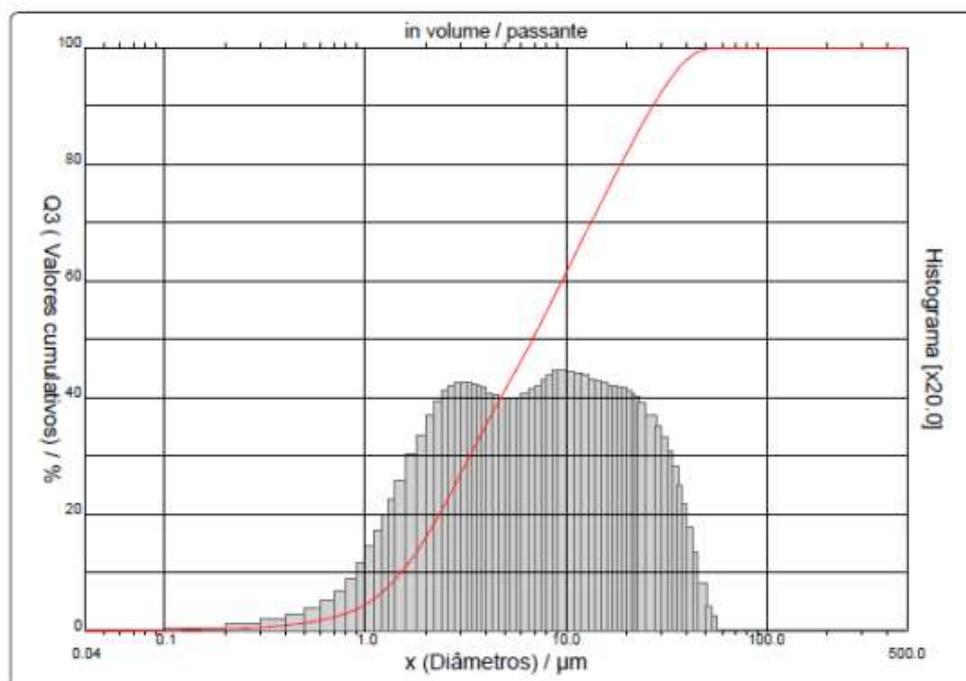


Figura 4.20 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 5.

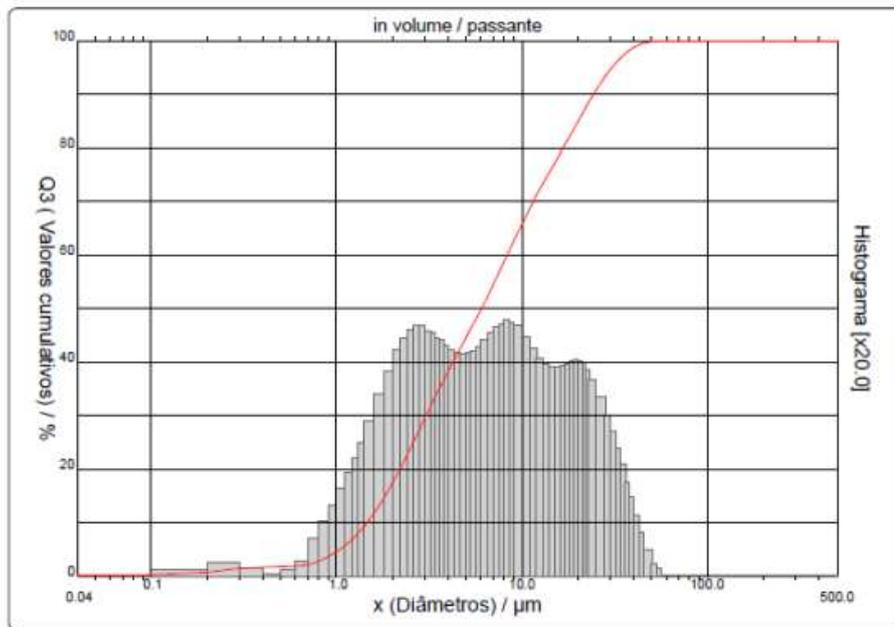


Figura 4.21 - 21Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 6.

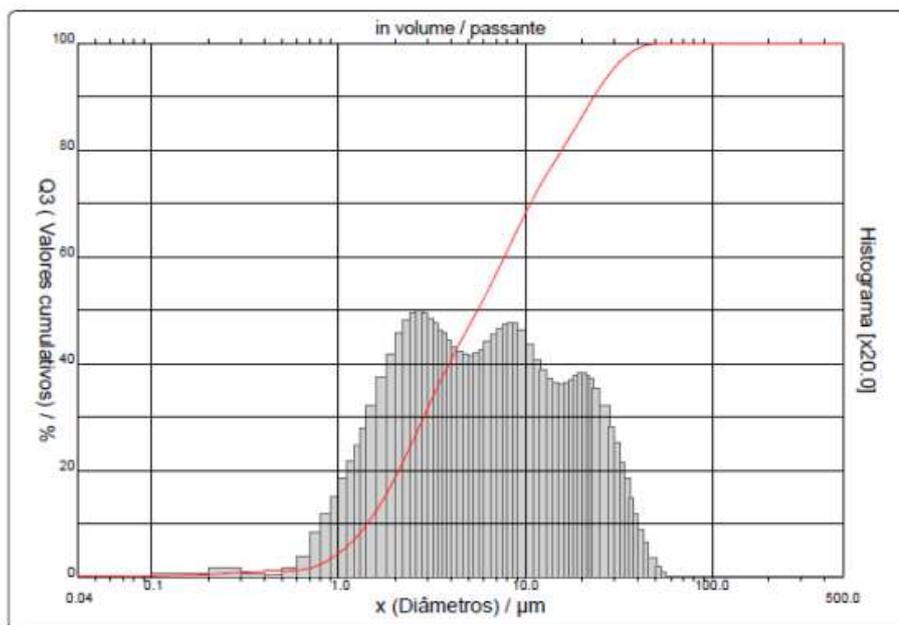


Figura 4.22 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 7.

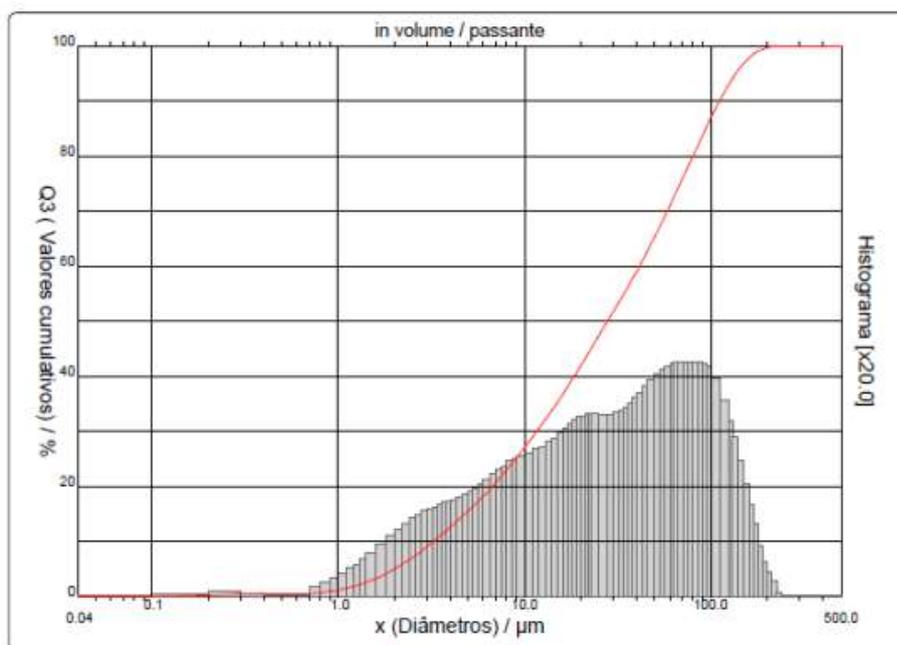


Figura 4.23 - 23Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 8.

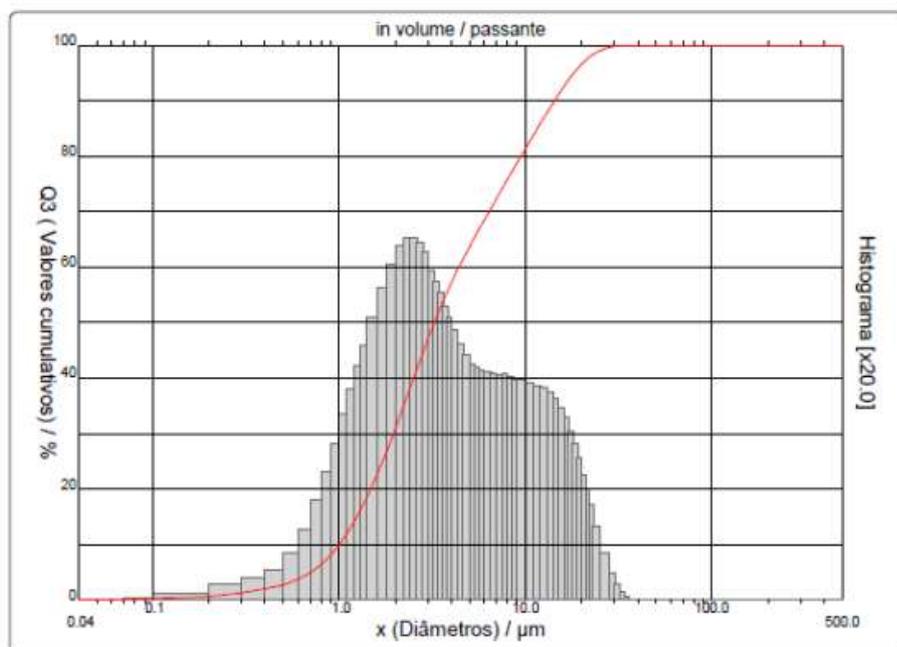


Figura 4.24 - 24Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 9.

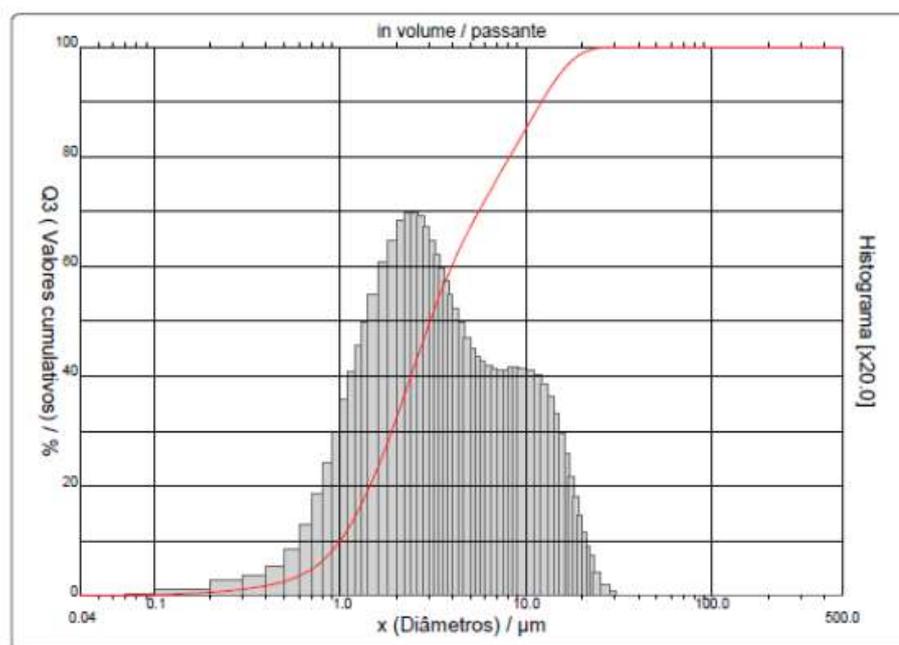


Figura 4.25 - Curva granulométrica da areia, obtida por espalhamento do feixe de laser para amostra 10.

A Tab. (4.11) apresenta os diâmetros granulométricos obtidos para as amostras após processo preliminar de cominuição mecânica. Nela são apresentados os dados para 10 amostras submetidas ao processo continuado de moagem de alta energia. O resultados mostram, para a técnica d emoagem adotada, a obtenção de granulometrias cada vez menores em função do aumento do ciclo de moagem.

Tabela 4.13 - Diâmetro obtido para amostras de areia (amostras 1 a 10) após processo contínuo de moagem de alta energia

Diâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10% (μm)	3,23	1,71	1,70	1,53	1,52	1,51	1,46	1,42	1,00	1,00
50% (μm)	27,93	6,97	6,86	7,21	7,06	6,82	6,04	5,55	3,24	3,03
90% (μm)	111,31	22,27	21,50	28,98	28,84	27,23	24,35	23,32	14,30	12,09
dm* (μm)	44,36	9,80	9,47	11,58	11,50	10,86	9,75	9,20	5,65	4,93

Optou-se pelo processo de cominuição que permitiu material nos diâmetros médios de 9,20 e 4,93 μm e realizou-se mais um ciclo, produzindo-se então, as quantidades necessárias ao estudo. O material produzido foi caracterizado novamente quanto à distribuição granulométrica e adotou-se duas granulometrias para o estudo (uma maior e outra menor) que passaram a ser denominadas de *Areia A* e *Areia B*, com diâmetro médio igual a 3,6 μm e 8,38 μm , respectivamente.

As Figs. 4.26 mostra os resultados obtidos pela técnica de espalhamento de feixe de laser das duas amostras de areia, com maior granulometria (areia B) e areia com menor granulometria (areia A), a serem avaliados nos demais experimentos. A areia A tem maior proporção de partículas inferiores a 5 μm (~80%). Uma das amostras de quartzo apresentou porcentagem de massa passante ao tamanho 0,04 μm de 0,17% e as partículas apresentaram diâmetro variando até cerca de 23 μm , com tamanho médio igual a 3,6 μm . A areia B possui porcentagem de massa passante acumulada ao tamanho 0,04 μm de 0,11%, partículas com tamanho máximo entre 49 μm e 50 μm e tamanho médio igual a 8,38 μm . A amostra de sílica possui partículas com tamanho mínimo entre 0,2 μm e 0,3 μm e tamanho máximo entre 36 μm e 38 μm , com diâmetro médio igual a 12,96 μm .

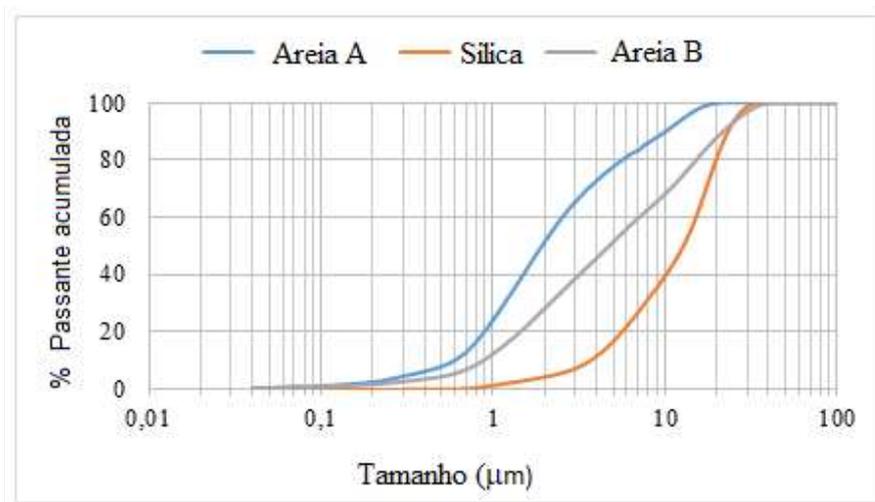


Figura 4.26 - Curvas de tamanho de partículas das amostras das areias pela técnica de espalhamento do feixe de laser, utilizando a teoria de Fraunhofer.

As Figs. 4.27 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas das amostras estudadas. Nota-se que as três amostras possuem curva de distribuição bimodal (dois picos), o que certamente interfere na reatividade das amostras, uma vez que a subpopulação de menor tamanho de partículas tende a ser mais reativa do que a subpopulação de maior tamanho, conforme explica BENEZET & BENHASSAINE (1999). Tal figura mostra que a amostra de Areia A tem maior proporção de partículas inferiores a 5 μm , seguida pela amostra de Areia B e por último a de sílica ativa. As curvas obtidas revelam que o diâmetro modal da amostra de Areia A mede entre 1 e 2 μm , enquanto o diâmetro modal da Areia B e da Sílica mede entre 10 e 11 μm .

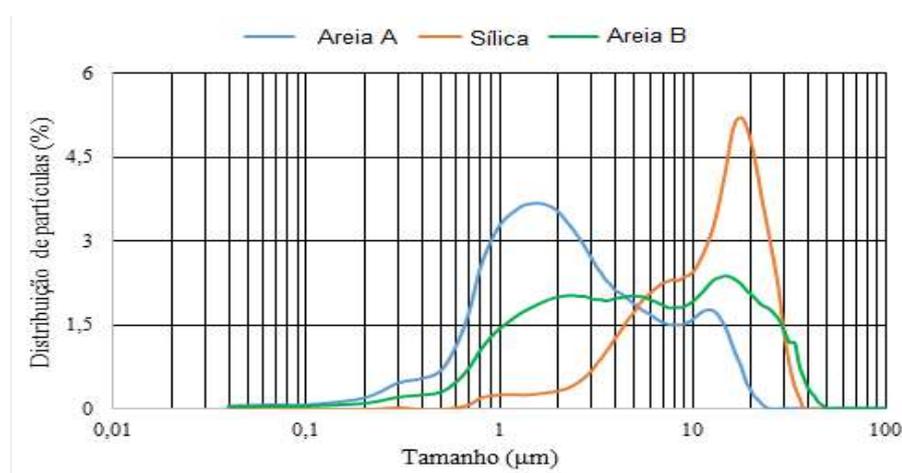


Figura 4.27 - Curvas de frequência de distribuição de tamanho de partículas das amostras das areias pela técnica de espalhamento do feixe de laser, utilizando a teoria de Fraunhofer.

Nas curvas de distribuição de tamanho de partículas observa-se que as amostras possuem curva de distribuição bimodal (dois picos) decorrente provavelmente, da agregação das partículas finas durante o processo de moagem (PALANIANDY *et al.*, 2007), relacionada a elevada energia superficial adquirida durante as interações físicas entre as partículas durante a cominuição. Verifica-se que a amostra de areia fina apresenta uma maior homogeneidade de tamanho.

4.6.2 Difração de raios X

A Fig. 4.28 apresenta os difratogramas obtidos para a areia de granulometria maior (Areia B) e a areia fina (Areia A) em comparação a sílica ativa. Não se observam picos cristalinos na sílica ativa. Nas amostras de areia observa-se a presença predominante de cristais de quartzo (SiO_2), sem indicação de impurezas.

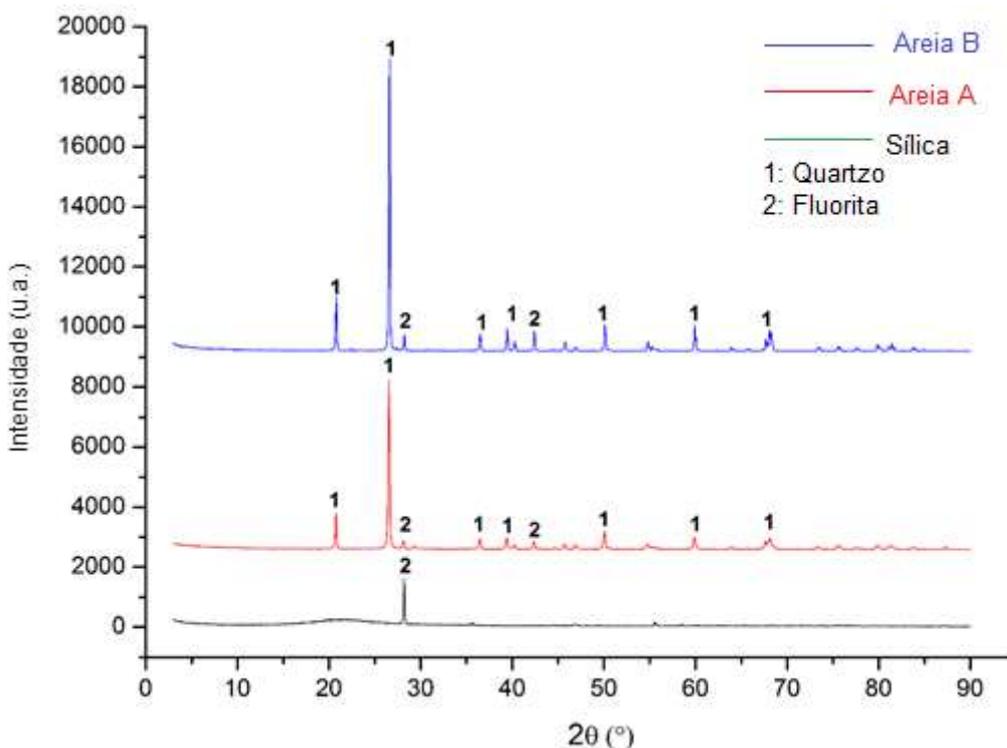


Figura 4.28 - Difratograma de raios X da Areia A, Sílica e Areia B.

O grau de cristalinidade dos materiais pelo método de refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) está apresentado na Tab. (4.12). Optou-se em empregar a fluorita como padrão interno para análise das amostras de Areia A, Areia B e Sílica, por não apresentar picos de sobreposição aos das fases em estudo e por apresentar poucos picos de halos amorfos, permitindo, em função do seu sistema cristalino cúbico, tornar o refinamento de sua estrutura mais simples. Os dados mostram ser predominantemente cristalina a estrutura das areias A e B enquanto a Sílica, conforme esperado, apresenta estrutura amorfa.

Tabela 4.14 - Percentual de amorfo das amostras de areia A, areia B e Sílica ativa obtido por difratogramas dos padrões internos.

Amostra	Amorfo (%)
Areia B	2,5
Areia A	5,5
Sílica ativa	100

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Fig. 4. 29 são apresentadas as fotomicrografias das areias A e B em comparação com a Sílica ativa, obtidas com microscópio eletrônico de varredura. A análise permite avaliar a morfologia das partículas da areia após a moagem: as superfícies e grãos se tornam mais rugosos, apresentando maior superfície específica que, por sua vez, pode facilitar a ocorrência de reações químicas (efeito pozolânico), conforme descreve Rêgo *et al.* (2015). A sílica ativa apresenta partículas de superfície rugosa e granulometria mais refinada.

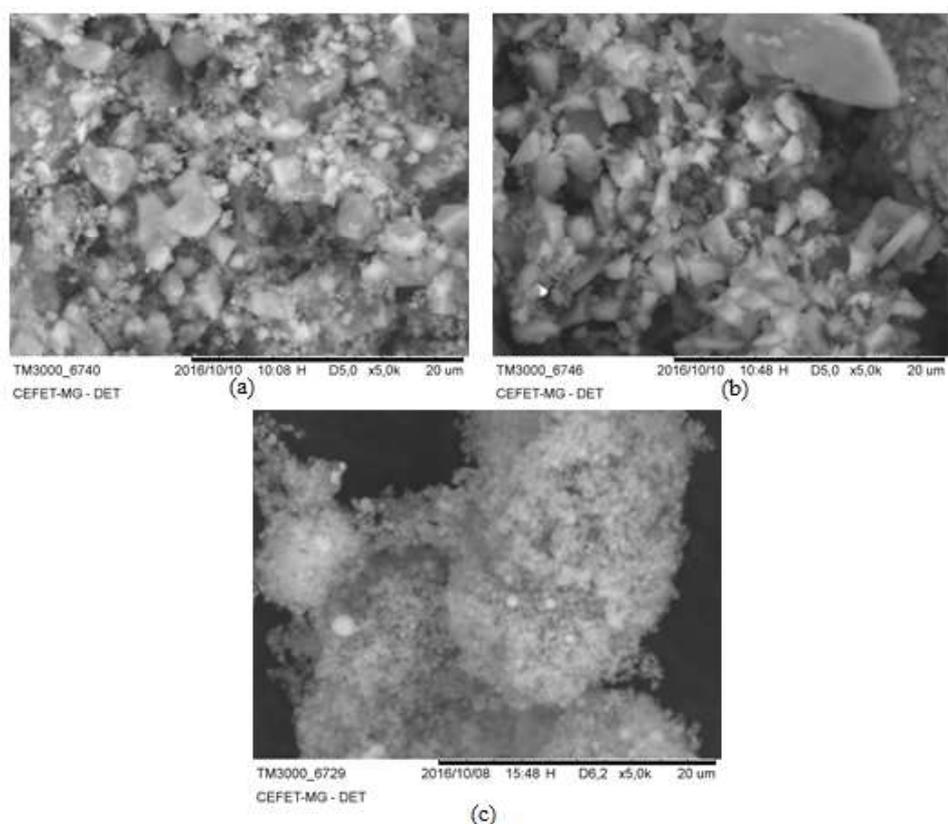


Figura 4.29 - Micrografias. (a) amostras de Areia A; (b) Areia B; (c) Sílica ativa.

4.6.4 Determinação da superfície específica

A Tab. (4.13) mostra os valores de superfície específica para as amostras de areia (Areia A e areia B) e Sílica ativa, assim como os respectivos graus de liberdade obtidos pelo método. A análise dos resultados foi realizada empregando-se o “método linear”. Para cada amostra, obteve-se 7 pontos no gráfico linear de adsorção, o que corresponde a 5 graus de liberdade segundo (DE LANGE *et al.*, 2014). O intervalo de pressão relativa aplicada sobre o adsorvato (gás nitrogênio) variou entre 0,05 e 0,30. A tabela mostra os valores de área superficial específica para as amostras, bem como o grau de liberdade, intervalo de pressão aplicada e o valor da constante C para cada material. Os valores de grau de liberdade e o intervalo de pressão aplicada estão de acordo com as recomendações de De Lange *et al.* (2014).

Os dados mostram que a área superficial específica da Areia A é maior que o dobro da área superficial específica da sílica ativa que, por sua vez, é maior que a área superficial específica da amostra de Areia B.

Tabela 4.153 - Área superficial específica obtida pelo método BET linearizado para as amostras de areia A, Areia B e Sílica ativa

Amostra	Graus de liberdade	Área superficial específica (m ² /g)	Constante C	Intervalo de pressão relativa aplicada
Areia A	5	37	170	0,06 a 0,28
Areia B	5	3	171	0,05 a 0,30
Sílica ativa	5	16	181	0,06 a 0,30

Estudos realizados por Klimesch e Ray (1997) indicam que partículas de quartzo com superfície específica de 67,5m²/g podem agir como nucleante, acelerar a formação dos silicatos de cálcio e hidróxido de cálcio. Dessa forma se fez necessário avaliar a reatividade dos materiais nas dimensões produzidas.

4.6.5 Ensaio Chapelle Modificado

A Tab. (4.14) mostra os resultados obtidos para o teor de Ca(OH)_2 fixado pelas amostras de areias e Sílica ativa, pelo método Chapelle Modificado.

Tabela 4.16 - Teor de Ca(OH)_2 fixado para amostras de Areia A, Areia B e Sílica ativa obtido no ensaio Chapelle Modificado

Amostras	Teor de Ca(OH)_2 fixado (mg/g)
Areia A	958,2
Areia B	268,6
Sílica ativa	520,7

De acordo com Raverdy et al. (1980) o consumo mínimo de CaO para que o material apresente atividade pozolânica é de em 330 mg/g. Para converter o teor de CaO fixado em teor de Ca(OH)_2 fixado, deve-se multiplicar o teor de CaO pelo coeficiente 1,32 (QUARCIONI et al, 2015), que representa a relação entre as massas molares de Ca(OH)_2 e CaO . Assim, o teor mínimo de Ca(OH)_2 fixado para um material ser considerado pozolânico mede em torno de 435,6 mg/g. Nessas condições, a Sílica ativa e a Areia A em estudo apresentam atividade pozolânica. Os resultados mostram que a reatividade da areia fina (A) é 54% maior que a reatividade da sílica ativa, indicando que amostras desta areia obtidas por moagem em moinho de alta energia podem apresentar significativa pozolanicidade.

Apesar do grau de cristalinidade (94,5%), o Areia A apresentou pozolanicidade. Isto estaria relacionada à sua superfície específica 2,3 vezes maior do que a Sílica ativa. Os resultados corroboram com os estudos de Cordeiro *et al.* (2008), Cordeiro e Kurtis (2017), Scrivener e Nonat (2011), e Sanchez e Sobolev (2010), por relatarem que a adição de partículas cada vez menores nos materiais cimentícios pode promover sua ativação e, também, com estudos de Benezet e Benhassaine (1999), que indicam um diâmetro crítico de 5 μm para atividade pozolânica da areia.

Considerando os resultados obtidos para a sílica ativa e que a reatividade pozolânica de um metacaulim, de acordo com a normalização francesa NF P18-513 (ASSOCIATION

FRANÇAISE DE NORMALISATION, 2010), não deve ser inferior a 700 mg Ca(OH)₂/g metacaulim, pode-se considerar que ambas as micropartículas apresentaram atividade pozolânica moderada. A diferença entre os dois tipos de micropartículas não foi significativa considerando-se o ensaio que envolveu titulação.

4.6.6 Ensaio de condutividade elétrica – Luxán

A Fig. 4.30 mostra os resultados do ensaio de condutividade elétrica segundo Luxán *et al.* (1989). Verifica-se que a amostra de Areia B apresentou variação de condutividade de 0,40 mS/cm nos primeiros 2 minutos de ensaio, enquanto a Areia A respondeu por uma variação de 0,86 mS/cm e a Sílica ativa demonstrou uma variação de 0,77 mS/cm. Esses dados indicariam atividade pozolânica moderada para a Areia A. Os resultados não apresentam a mesma tendência observada no ensaio Chapelle. Isto poderia estar relacionado à ocorrência de aglomeração de partículas mais fins (potencial Zeta) que, dessa forma, não reagiriam com o hidróxido de cálcio.

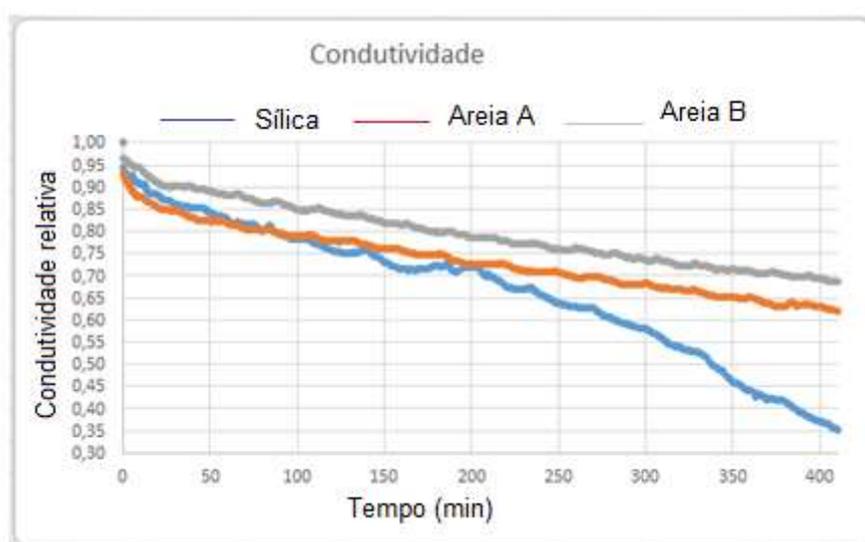


Figura 4.30 - Variação de condutividade elétrica versus tempo para amostras de Areia A, Areia B e Sílica ativa ao longo de 410 minutos.

4.6.7 Condutividade elétrica associada à DRX

A Fig. 4.31 mostra os difratogramas dos sólidos oriundos da decantação de soluções contendo hidróxido de cálcio com Sílica, com a Areia A e Areia B. A presença de picos de quartzo menos intensos (27°C) é observada na amostra de Areia A. Picos localizados a 29° e 40° são observados nos sólidos da decantação da solução de Areia A e, de acordo com a literatura, podem ser atribuídos à presença de C-S-H e calcita, o que indica a possibilidade de consumo de Areia A devido à reação química com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010). No entanto, não foi detectado nenhum pico relativo ao C-S-H nos sólidos decantados da solução de Sílica ativa - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que dificulta avaliação da atividade pozolânica por meio deste método.

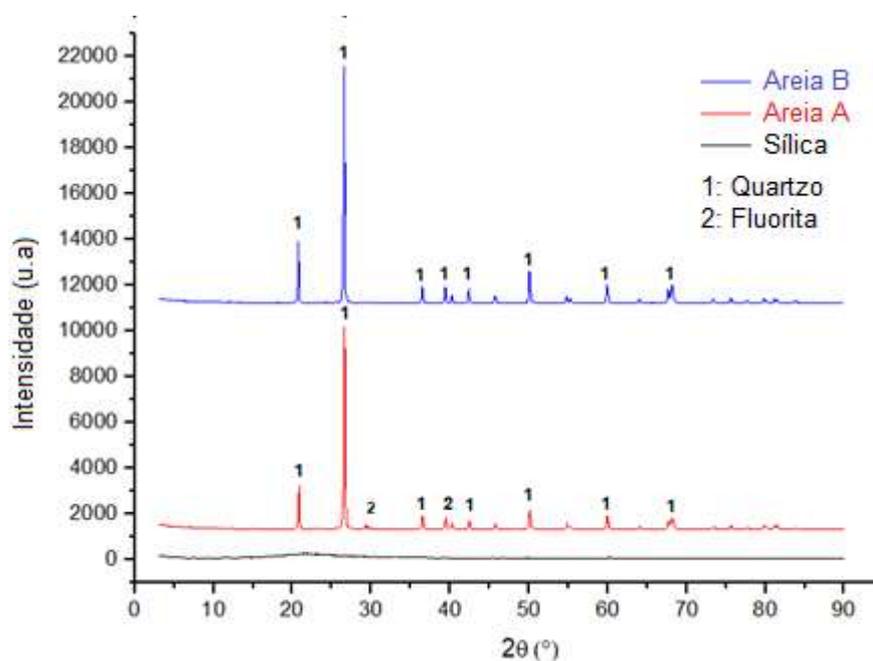


Figura 4.31 - Difratogramas dos resíduos obtidos no ensaio de condutividade: 1- quartzo, 2 – silicato de cálcio hidratado.

4.7 Avaliação da funcionalização do cimento e da areia provenientes de tratamento termomecânico

Os resultados acima relatados permitiram estabelecer dois tipos de misturas a serem avaliadas e comparadas com pastas de cimento *in natura*: pastas confeccionadas com cimento tratado a 550°C e pastas com substituição parcial do aglomerante recuperado por 15% de Areia A (areia de menor granulometria obtida de moagem de alta energia).

Primeiramente é apresentada a análise do consumo de energia envolvida no processo de aquecimento dos resíduos de pasta a 550°C. Em seguida são apresentados os resultados das Análises Termogravimétricas e de espectrometria de massa, assim como da difração de raios X e da microscopia eletrônica de varredura da pasta de referência (Pasta AC), da pasta confeccionada com aglomerante recuperado termomecanicamente (Pasta RC) e da pasta com substituição parcial do aglomerante recuperado por 15% de Areia A (Pasta RCQ).

4.7.1 Análise de consumo de energia equivalente

Foi realizada uma estimativa para o consumo de energia elétrica no processo de recuperação e produção de cimento. Para o forno empregado, de aproximadamente 15kW de potência e 1kg de massa de pasta, de acordo com o princípio fundamental da calorimetria e Lei de Fourier para o fluxo do calor, foram consumidos aproximadamente, 105Kcal, o que equivale a 0,12KWh. Agregando a isto, o processo de moagem em um moinho de aproximadamente 1,5KW de potência, obteve-se o balanço de energia descrito na Tab. (4.15). A emissão de CO₂ nesse processo seria desprezível, visto que o aquecimento não atingiria a temperatura de calcinação que é maior que 750°C (TAYLOR, 1990). Os dados indicam que o consumo de energia elétrica no tratamento térmico de pastas para obtenção de cimento reciclado em escala industrial bem como a emissão de CO₂ tendem a ser inferiores àqueles percentuais obtidos em escala laboratorial visto que algumas etapas concernentes à produção cimenteira, como uma extensa distribuição por malha rodoviária, seriam dispensadas.

Tabela 4.17 - Balanço de energia entre produção de cimento *in natura* e cimento recuperado.

	Fonte	Consumo energético kWh	Emissão de CO ₂
Produção de cimento (1kg)	cimenteira	120	~1kg
Recuperação de cimento da pasta (1kg)	laboratório	31,6	desprezível

4.7.2 Análise Termogravimétrica

Na Fig. 4.32 são apresentados os resultados da Análise Termogravimétrica das pastas confeccionadas com cimento *in natura*, cimento termicamente tratado (cimento recuperado) e cimento termicamente tratado com substituição parcial por Areia A e relação água cimento de 0,5. As curvas obtidas para todas as pastas analisadas são similares às descritas na literatura para o cimento Portland sem elevados teores de adições (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; DOMÍNGUEZ, 2015; FARAGE *et al.*, 2003; JANOTKA *et al.*, 2005; TREZZA e LAVAT, 2001).

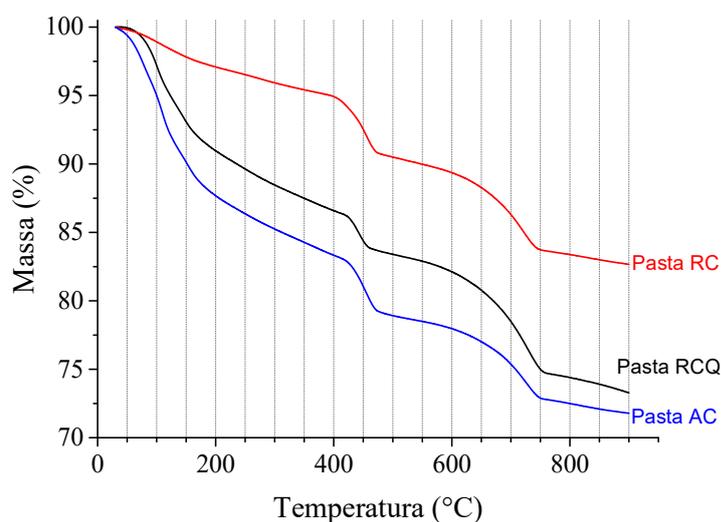


Figura 4.30 - Curvas termogravimétricas comparativas entre Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ.

Observam-se três temperaturas críticas com maiores perdas de massa, que indicam o processo de desidratação. Os resultados são similares aos descritos no item 4.4.1. A primeira perda de massa, situada entre 100 e 200°C, é o resultado de reações de desidratação de vários hidratos (FARAGE *et al.*, 2003). A segunda maior perda de massa, observada a 400-500°C corresponde à desidratação da portlandita (FORDHAM e SMALLEY, 1985; HOPPE *et al.*, 2015; HOPPE *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2010; ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013). A terceira perda de massa em torno de 750°C corresponde a descarbonização do carbonato de cálcio proveniente do processo de decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) levando à produção de óxido de cálcio (CaO) que, por sua vez, ao reagir com o CO₂ presente na atmosfera do equipamento, forma a calcita (CaCO₃) (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; CHEN *et al.*, 2014; KOVLER e ROUSSEL, 2011; SHUI *et al.*, 2009; ZHUTOVSKY e KOVLER, 2013).

Os dados indicam que a pasta produzida com cimento termicamente recuperado apresenta perda de massa na região compreendida entre 400 e 500°C, significativamente inferior às demais. Isto se deve, provavelmente, à menor quantidade de água livre ou menor teor de sulfoaluminato de cálcio hidratado, ou ainda, devido à hidratação de cimento *in natura*. Da análise dos dados, constata-se uma menor perda de massa (7%) na Pasta A, identificada na região de decomposição da portlandita, o que indicaria uma menor quantidade de hidróxido de cálcio, ou seja, uma evidência do comportamento pozolânico da Areia A. Tal fato poderia estar associado à formação de etringita presente nesta pasta (item 4.6.4), resultante da interação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons de hidroxilas presentes nas fases identificadas no cimento após aquecimento a 550°C.

Os gases são gerados nas temperaturas em torno de 450 e 720°C para todas as amostras. Pode-se concluir que a quantidade de CO₂ gerado é o mesmo para as 3 amostras. No entanto, para aquelas confeccionadas com cimento termicamente tratado e com substituição parcial do cimento por Areia A, a quantidade de água desprendida é significativamente inferior, indicando uma menor extensão da reação de desidroxilação da Portlandita e a pozolanicidade da Areia A.

4.7.3 Análise comparativa associada ao desprendimento de produtos voláteis

A Figs. 4.33 a 4.35 apresentam os dados da análise dos produtos voláteis desprendidos pela Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ, durante a Análise Termogravimétrica. Os dados mostram que, nas pastas confeccionadas com proporções iguais de cimento, são gerados dois tipos de gases durante o aquecimento: um gás contendo hidrogênio (tal fenômeno se refere ao grupo OH) e oxigênio em temperatura próxima de 450°C; e outro contendo carbono e hidrogênio no intervalo de 580 a 750°C, o que pode estar relacionado à desprendimento referente ao grupo CH, relacionadas à perda de água. Considerando as fases presentes, pode-se induzir que um gás seria a água no estado gasoso proveniente do fenômeno de desidratação e o outro seria CO₂ gerado pela decomposição do carbonato de cálcio (ALARCON-RUIZ *et al.*, 2005; ALONSO e FERNANDEZ, 2004; FORDHAM e SMALLEY, 1985; RAMACHANDRAN e BEAUDOIN, 1999). Os dados mostram que, o tratamento térmico a 550°C adotado para recuperação do cimento, não gera desprendimento de gás carbônico por estar na faixa térmica inferior aquela responsável pelo processo de calcinação.

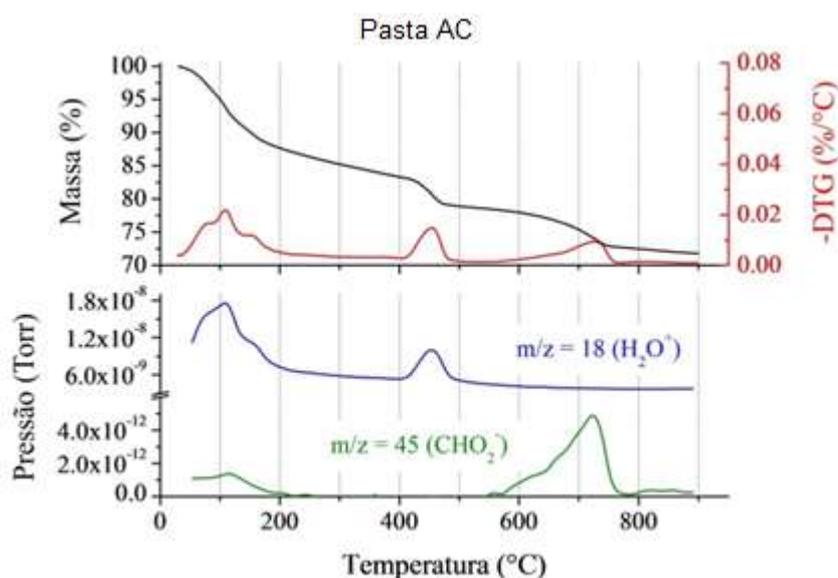


Figura 4.31 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta AC, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.

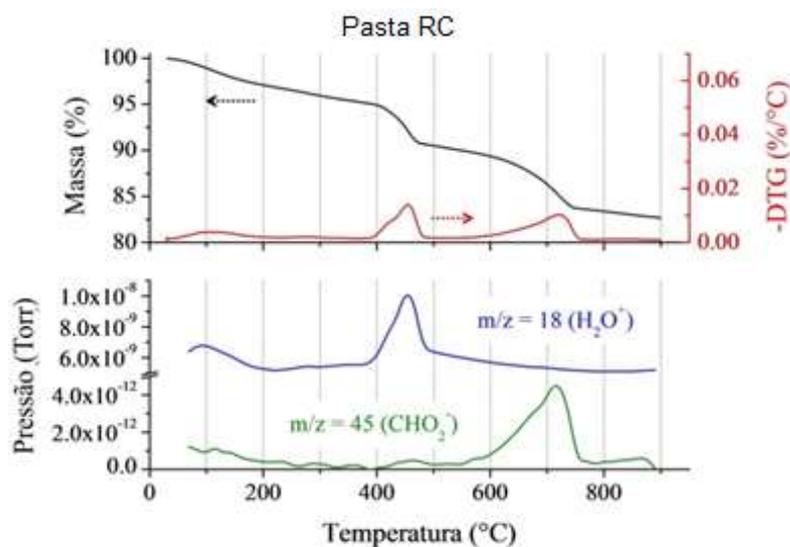


Figura 4.32 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta RC, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.

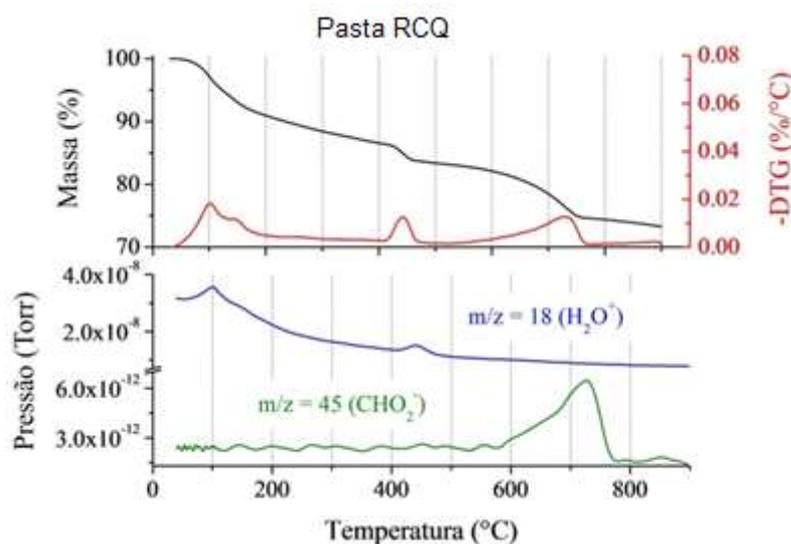


Figura 4.33 - Curvas simultâneas de termogravimetria e gás desprendido para a Pasta RCQ, confeccionadas com relação água-cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias.

A perda de massa em torno de 750°C corresponde a descarbonização do carbonato de cálcio proveniente do processo de decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e que leva à produção de óxido de cálcio (CaO) que, por sua vez, ao reagir com o CO₂ presente na atmosfera do equipamento, forma a calcita (CaCO₃).

4.7.4 Difração de raios X

Na Fig. 4.36 são apresentados os difratogramas das pastas confeccionadas com cimento *in natura* (Pasta AC), pasta confeccionada com aglomerante recuperado termomecanicamente (Pasta RC) e pasta com substituição parcial do aglomerante recuperado por 15% de Areia A (Pasta RCQ). No Quad. (4.2) são apresentadas as fases identificadas nas pastas. As fases apresentadas na Pasta AC são as mesmas identificadas na pasta confeccionada com cimento obtido por tratamento termomecânico ou cimento recuperado (Pasta RC). Os principais constituintes cristalinos identificados foram carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado e silicato tricálcico. Na pasta confeccionada com aglomerante obtido pelo tratamento termomecânico e substituição parcial por Areia A (Pasta RCQ) foi identificado pico adicional referente à presença de óxido de silício (quartzo) na forma cristalina (BACARJI *et al.*, 2013).

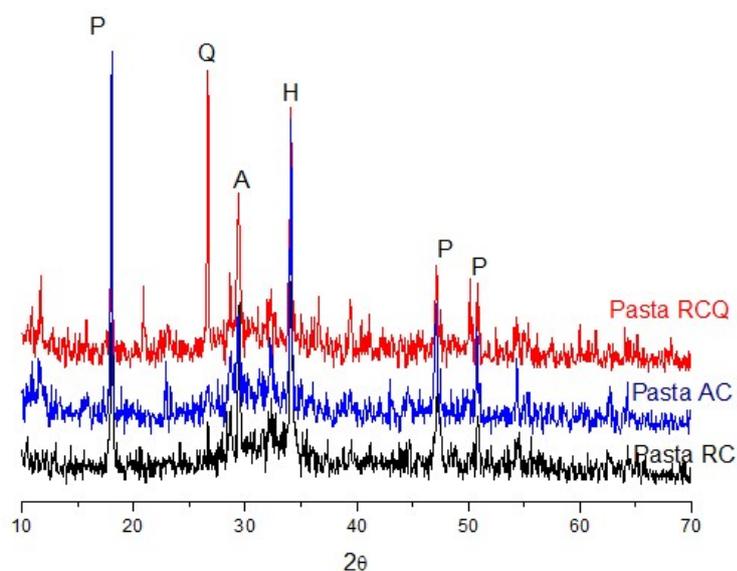


Figura 4.34 - DRX da Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ, confeccionadas com relação água cimento de 0,5 e cura úmida por 28 dias. P – hidróxido de cálcio; Q – quartzo; A – silicato tricálcico; H – silicato de cálcio hidratado.

Quadro 4.2 - Principais fases identificadas entre as pastas: Pasta AC, Pasta RC e Pasta RCQ

	Pasta AC	Pasta RC	Pasta RCQ
DRX Constituintes	silicato de cálcio hidratado	silicato de cálcio hidratado	silicato de cálcio hidratado
	silicato tricálcico	silicato tricálcico	silicato tricálcico
	hidróxido de cálcio	hidróxido de cálcio	hidróxido de cálcio
	--	--	quartzo (óxido de silício)

4.7.5 Análise da microestrutura MEV/EDS

Nas Figs. 4.37 a 4.39 são apresentadas as microestruturas e os espectros de EDS obtidos para as pastas confeccionadas com cimento *in natura* (AC), com cimento recuperado (RC) e com cimento recuperado substituído parcialmente por Areia A (RCQ).

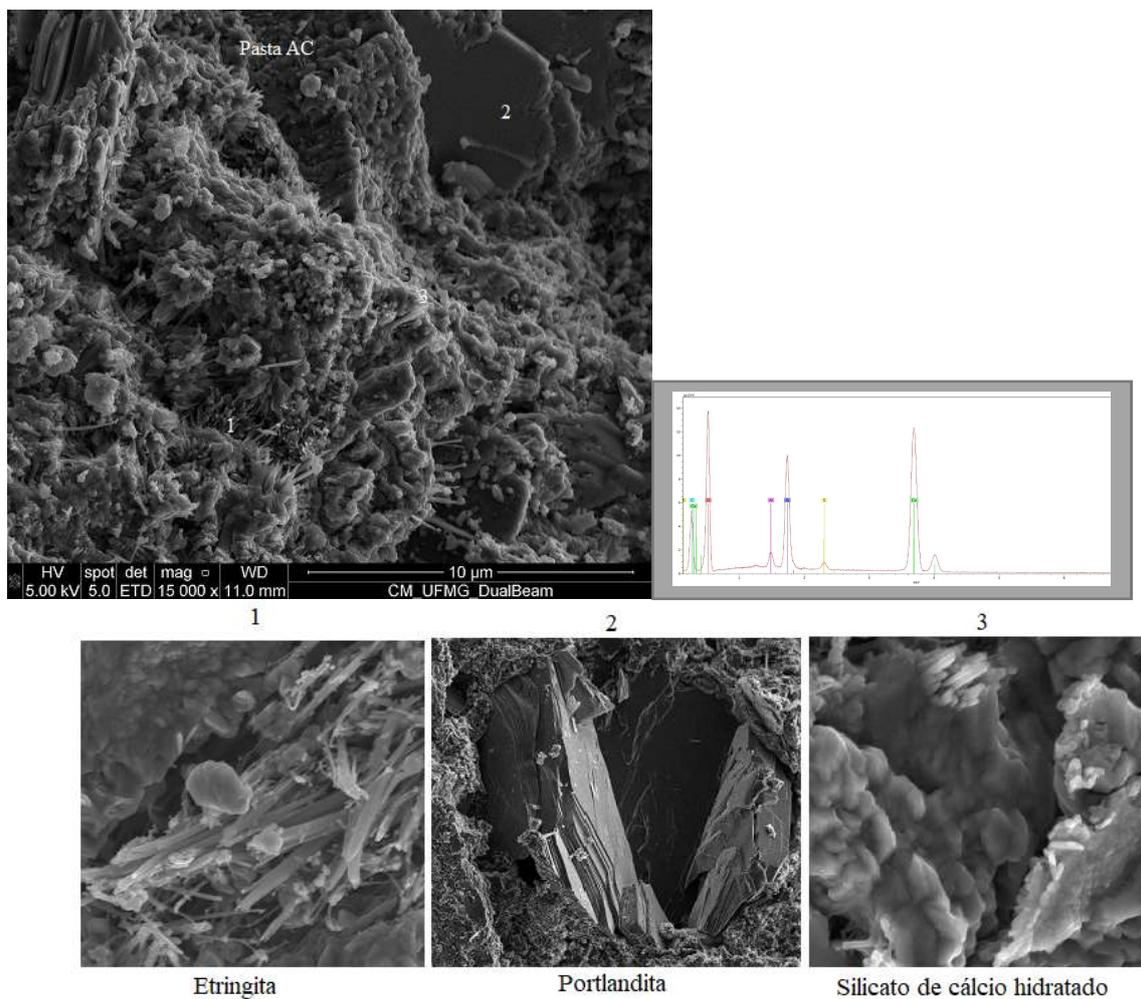


Figura 4.35 - Microestrutura da pasta AC confeccionada com cimento *in natura*.

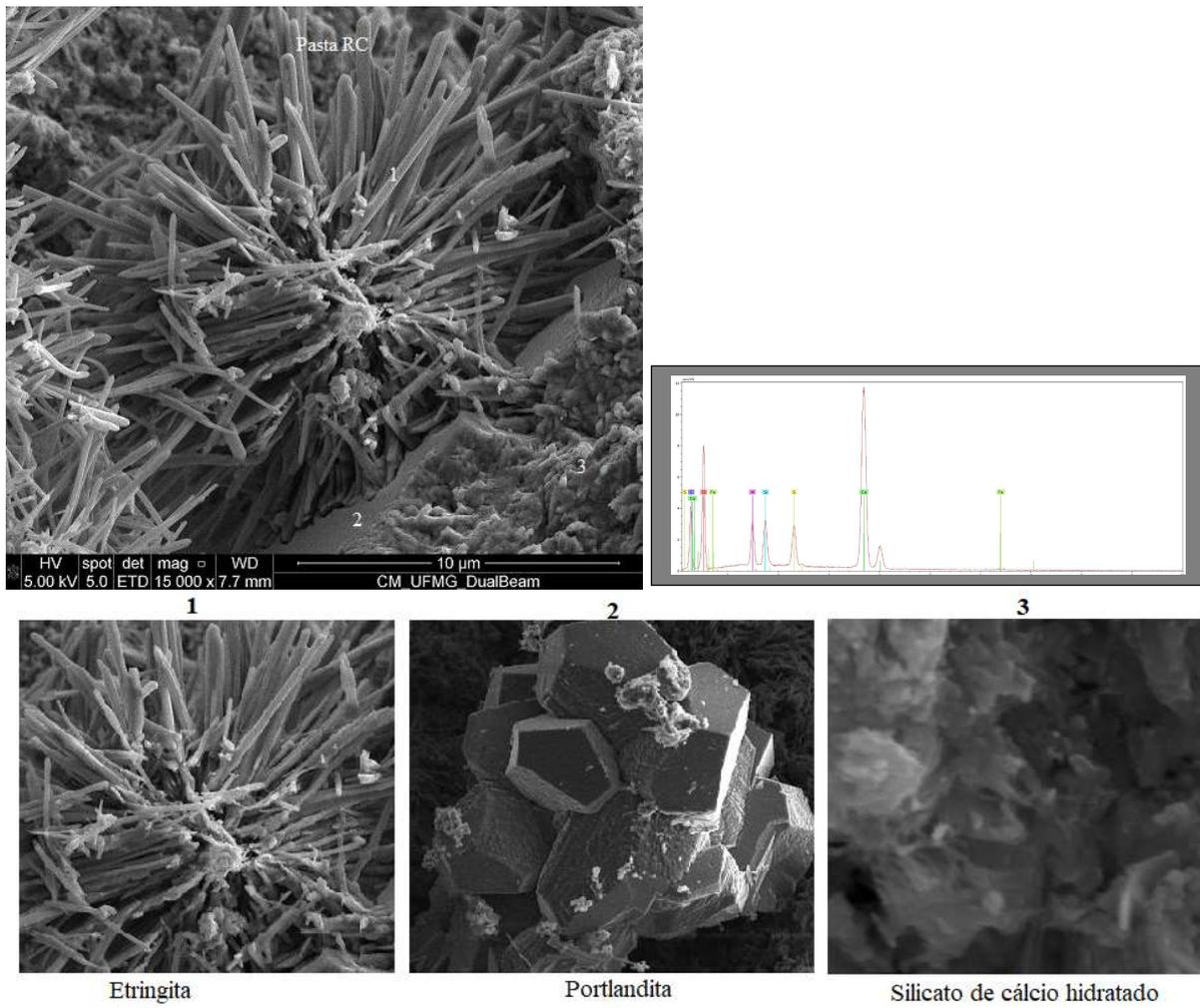


Figura 4.36 - Microestrutura da pasta RC confeccionada com cimento recuperado.

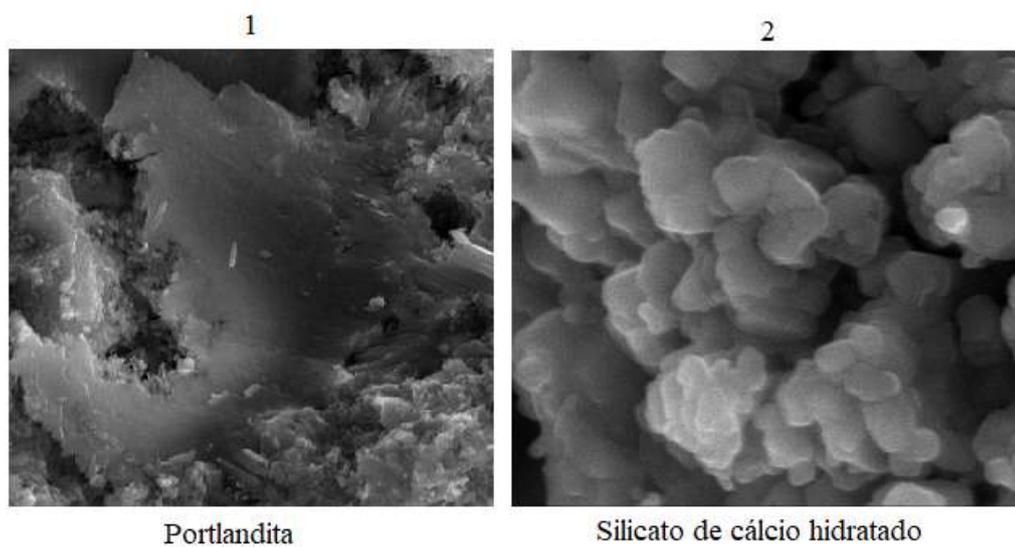
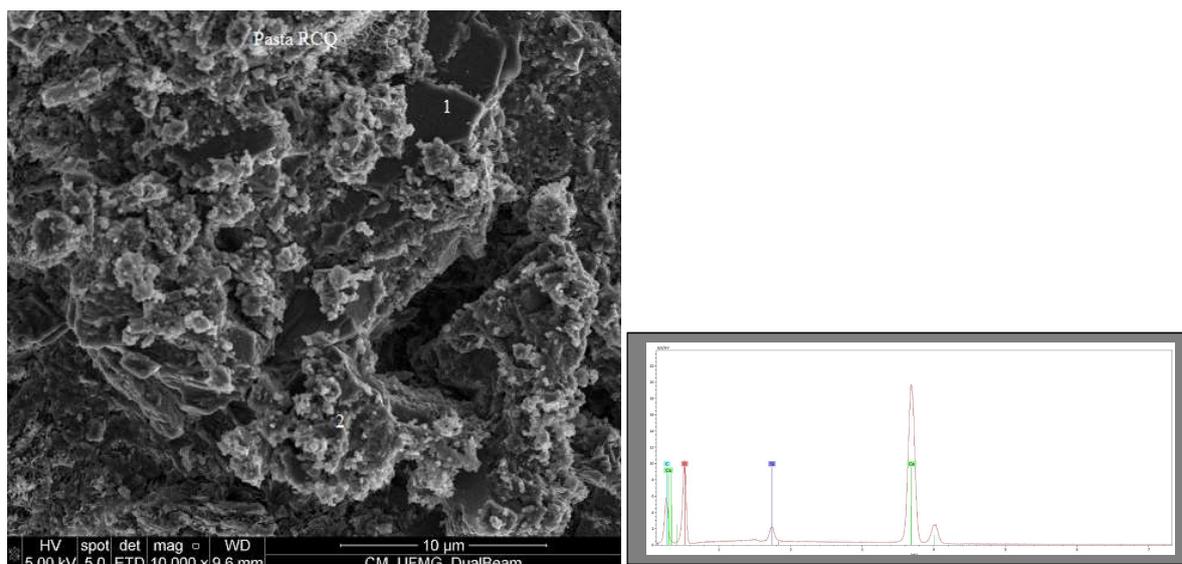


Figura 4.37 Microestrutura da pasta RCQ confeccionada com cimento recuperado (550°C e cominuído) substituído parcialmente por pó de areia (15% de Areia A).

Na análise microestrutural com identificação de fases (MEV-FEG) foi encontrado hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado em todas as pastas. Na análise química qualitativa obtida por EDS foram encontrados elementos relativos a formação desses. Uma percentagem significativa de carbono encontrado nas amostras pode dever-se à contaminação durante preparo e fixação em porta amostra.

Na análise por EDS para a pasta AC, foram identificados os elementos químicos S, C, Ca, O, Al e Si. Na pasta RC foram identificados S, C, Ca, O, Al, Si e Fe. Na pasta RCQ, aparecem C, Ca, O e Si.

Na Pasta RC a micrografia obtida revela presença predominante de etringita, enquanto na Pasta AC, sua presença é pouco observada. Na Pasta RCQ, por sua vez, a imagem não revela presença da etringita. O fato pode estar associado à minimização da interação entre o cálcio, sulfato, aluminato e íons de hidroxila com a água na formação da etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2014), provavelmente decorrente da reação entre a Areia A e os constituintes do cimento recuperado quando submetidos à hidratação. Tal fato pode ser explicado pelo aumento de reatividade associado ao aumento da superfície específica (RÊGO *et al.*, 2015). Esta hipótese reforça a teoria do comportamento pozolânico da Areia A junto ao cimento.

As micrografias analisadas evidenciam que o agregado miúdo na forma de pó (Areia A) com superfície específica de $37,4\text{m}^2/\text{kg}$ quando empregado para substituir parcialmente (15%) o cimento recuperado por tratamento termomecânico, gera os mesmos produtos identificados na hidratação do cimento Portland *in natura* sem substituição.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos pelo método Chapelle modificado indicam que a areia, isenta de impurezas, na granulometria média de $3,6\mu\text{m}$, apresenta atividade pozolânica superior à da sílica ativa. A mesma tendência foi observada no ensaio de variação de condutividade elétrica.

Os resultados da análise por difração de raios X dos sólidos oriundos da decantação das soluções utilizadas no ensaio de condutividade foram inconclusivos quanto à pozolanicidade das areias cominuidas analisadas.

Os dados obtidos por Análise Térmica mostram que a areia ativada mecanicamente (Areia A) reage com o hidróxido de cálcio e sugere que seu uso em substituição a 15% de cimento não altera as fases presentes na argamassa hidratada.

Os dados indicam que a areia com uma área de superfície específica de $37,4\text{ m}^2/\text{g}$, obtida por moagem de alta energia, pode atuar como material suplementar ao cimento, o que indica que sua funcionalização é tecnicamente viável em resíduos de construção.

Os resultados indicam que as pastas aquecidas a 550°C apresentam fases semelhantes às aquelas encontradas para o cimento *in natura* empregado e que nesta faixa térmica seria possível se recuperar o cimento.

Pastas confeccionadas com cimento termicamente tratado e com substituição de 15% do cimento por Areia A, quando comparadas a pastas confeccionadas com cimento *in natura* ou com cimento recuperado por tratamento termomecânico, sem substituição por Areia A, apresentam desprendimento de gases em quantidade significativamente inferior, indicando uma menor extensão da reação de desidroxilação da portlandita e a pozolanicidade da Areia A.

Pastas confeccionadas com cimento recuperado por tratamento termomecânico (550°C e cominuição) sem substituição por Areia A apresentam, principalmente, etringita em sua microestrutura.

Pastas confeccionadas com cimento recuperado por tratamento termomecânico (550°C e cominuição) e substituição parcial (15%) por Areia A (superfície específica de 37 m²/g), apresentam fases semelhantes àqueles presentes no cimento Portland *in natura*, o que indica ser possível recuperar o cimento por aquecimento nesta temperatura.

Uma análise do consumo equivalente de energia permite estimar em 31,6 kWh a energia elétrica necessária para a decomposição de 1 kg da pasta por tratamento termomecânico, enquanto o consumo de carbono equivalente pode ser considerado desprezível. Os dados apresentam valores significamente menores que aqueles associados à produção de cimento Portland.

Este estudo é um primeiro passo na avaliação do reuso do cimento e da areia contidos em resíduos de construção como aglomerantes alternativos, e indica a viabilidade do uso simultâneo de cimento proveniente de pastas termicamente tratadas e de areia proveniente da moagem de areia quartzosa (granulometria média de 3,6µm) como aglomerante alternativo, de forma a se recuperar o cimento e a areia presentes em resíduos de argamassa e concreto.

5.2 Sugestão de trabalhos futuros

- Estudo do desempenho do cimento recuperado por tratamento térmico por meio de ensaios normatizados para qualificação de cimentos Portland.
- Obtenção de aglomerante alternativo obtido por tratamento termomecânico de argamassas.
- Estudo de mecanismos de transformação de argamassas em aglomerante hidráulico alternativo em escala industrial.
- Estudo do consumo energético na transformação de argamassas em aglomerante hidráulico alternativo em escala industrial.
- Estudo do comportamento de compósitos confeccionados com cimento e areia recuperados quando submetidos a condições de incêndio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGLIETTI, E.F.; PORTO LOPEZ, J.M.; PEREIRA E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. *International Journal of Mineral Processing*, v. 16, p. 125-133, 1986(a).

AGLIETTI, E.F.; PORTO LOPEZ, J.M.; PEREIRA E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. *International Journal of Mineral Processing*, v. 16, p. 135-146, 1986(b).

AİTCIN, P. C. Phenomenology of cement hydration. *Science and Tecnology of Concrete Admixtures*, p. 15-25, 2016.

AKINADE, O. O.; OYEDELE, L. O.; AJAYI, S. O.; BILAL, M.; ALAKA, H. A.; OWOLABI, H. A.; ARAWOMO, O. O. Designing out construction waste using BIM technology: Stakeholders' expectations for industry deployment. *Journal of Cleaner Production*, v. 180, p. 375-385, 2018.

ALARCON-RUIZ, L.; PLATRETB, G.; MASSIEUB, E.; EHRLACHER, A. The use of Thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 609-613. 2005.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES F. G.; MACHADO R.; BALDO J. B.; BOSCHI A. O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. *Cerâmica*, v. 48 n. 305, 2002.

ALMEIDA E. F. S.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. J. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. *Ambiente Construído*, v. 10, n. 4, p. 233-246, 2010.

ALONSO C.; FERNANDEZ L. Dehydration and rehydration processes of Cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of materials science*, v. 39, p. 3015 – 3024, 2004.

ANJOS M.; FONSECA T.; MENDONÇA L.; PEDERNEIRAS C. Avaliação da atividade pozolânica de microsilica cinza densificada e não densificada. *Holos*, v. 32, p. 88-99, 2016.

ASENSIO, E.; MEDINA, C.; FRÍAS, M.; ROJAS, M. I. S. Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: use as Pozzolan in Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 12, p. 4121-4127, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 5.733: *Cimento Portland de alta resistência inicial*. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 5.752: *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento*. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 14.656: *Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio*. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 15.895: *Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado*. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 16.697: *Cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION – AFN. NF P18 513: *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons*. 2012.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO - AMN. NM 15: *Cimento Portland - Análise química -Determinação de resíduo insolúvel*. 2004.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO - AMN. NM 18: *Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo*. 2004.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO - AMN. NM 20: *Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria*. 2012.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO - AMN. NM 23: *Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica*. 2001.

BACARJI, E.; TOLEDO FIHO, R.; KOENDERS, E. A. B.; FIGUEIREDO, E. J. P.; LOPES, J. L. M. P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. *Construction & Building materials*, v. 45, p. 1-10, 2013.

BAKSHAN, A.; SROUR, I.; CHEHAB, G.; EL-FADEL, M.; KARAZIWAN, J. Behavioral determinants towards enhancing construction waste management: A Bayesian Network analysis. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 117, p. 274-284, 2017.

BALÁŽ, P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. *Springer*, Berlin/London, 2008.

BEEK V.; HILHORST A.; BEEK M. V. Dielectric measurements to characterize the micro structural changes of young concrete. *Heron*, v. 44, p. 3-17, 1999.

BEGIN-COLIN, S.; GIROT, T.; MOCELLIN, A.; LE CAER, G. Kinetics of formation of nanocrystalline TiO₂ II by high energy ball milling of anatase TiO₂. *Nanostructure Materials*, v. 12, p. 195-198, 1999.

BEHERA, M.; BHATTACHARYYA, S.K.; MINOCHA, A. K.; DEOLIYA, R.; MALTI S. Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete – A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review. *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 501-516, oct. 2014.

BELO HORIZONTE. Superintendência de Limpeza Urbana – SLU. Disponível em: <<http://portalpbh.pbh.gov.br/>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

BELO HORIZONTE. Prefeitura Municipal de Belo Horizonte – PBH. Seção de Estatísticas da SLU. Disponível em:<<http://prefeitura.gov.br/>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

BENEZET J. C.; BENHASSAINE, A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powders. *Powder Technology*, v. 103, p. 26–29, 1999.

BENEZET J. C., BENHASSAINE, A. Contribution of different granulometric populations to powder reactivity. *Particuology*, v. 7, p. 39–44, 2009.

BENTZ, D. P. *et al.* A review of early-age properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 196-204, 2008.

BOUASKER, M.; MOUNANGA, P.; TURCRY, P.; LOUKILI A.; KHELIDJ, A. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 13-22, 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. *Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos*. Brasil, 2017.

BURGH J. M.; FOSTER S. J. Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 92, p. 37-55, 2017.

CÁNOVAS, M. F. *Patologia e terapia do concreto armado*. São Paulo: Pini, 1988, 522 p.

CHEN, X.; ZHOU, J.; YAN, Y. Hydration of ultrafine and ordinary Portland cement at early ages., *Journal of Civil Engineering*, v. 18, p. 1720-1725, 2014.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS. *Relatório de Qualidade da água - 2013*. Disponível em: <<http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/abastecimento-de-agua/relqual>>. Acesso em: 15 ago. 2013.

CONSELHO EMPRESARIAL MUNDIAL PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – WBCSD. 2007. Disponível em: <<https://www.wbcso.org/>>. Acesso em: 5 dez. 2013.

CONSELHO EMPRESARIAL MUNDIAL PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – WBCSD. *Iniciativa por la sostenibilidad del cemento*. Disponível em:

<[https://www.wbcscement.org/pdf/CSI-RecyclingConcrete-FullReport%20\(Spanish\).pdf](https://www.wbcscement.org/pdf/CSI-RecyclingConcrete-FullReport%20(Spanish).pdf)>. Acesso em: 18 ago. de 2018.

CORDEIRO G. C., KURTIS K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. *Cement and Concret Research*, v. 97, p. 41-49, 2017.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete. *Cement & Concrete Composites*, v. 55, p. 331-336, 2015.

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

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

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

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M; FAIRBAIRN, E. M. R.; HEMPEL, S. Influence of particle size and specific surface área on the pozzolanic activity of residual rice hush ash. *Cement & Concrete Composites*, 33, p. 529-534, 2011.

COUTINHO, A. S.; GONÇALVEZ, A. *Fabrico e propriedades do betão*. 2. ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 500 p., 1998.

CUOGHI, R. S. *Aspectos de análise de risco das estruturas de concreto em situação de incêndio*. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Construção Civil e Urbana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

CYR, M.; RIVARD, P.; LABRECQUE, F. Reduction of ASR-expansion using powders ground from various sources of reactive aggregates. *Cement and Concrete Composite*, v. 31, p. 438-46, 2009.

D'ALESSANDRO, A.; FABIANI, C.; PISELLO, A. L.; UBERTINI, F.; MATERAZZI, A. L.; COTANA, F. Innovative concretes for low-carbon constructions: a review. *International Journal of Low-Carbon Technologies*. vol. 12, p.289-309,2017.

DE LANGE, M. F.; VLUGT, T., J. H.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 199-215, 2014.

DESCHNER, F.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; NEUBAUER, J. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 52, p. 169-181, 2013.

DOMÍNGUEZ, A. D. *Study of the variation of the morphology and microstructural properties of cement base materials with silica additions of different granulometry*. Thesis (PhD in Chemical Sciences). Complutense University – Madrid, 2015.

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

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

FARAGE M. C. R.; SERCOMBE J.; GALLÉ C. Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 °C. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1047-1056, 2003.

FAVARETTO, P.; HIDALGO, G.E.N.; SAMPAIO, C.H.; ALMEIDA SILVA, R.; LERMEN, R.T. Characterization and use of construction and demolition waste from South of Brazil in the production of foamed concrete blocks. *Applied Sciences*, v. 7, n. 10, 2017.

FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVA, S.; SANTOS SILVA, A.; ROCHA, F.; VELOSA, A. Utilização do ensaio de Chapelle modificado para avaliação da reactividade pozolânica de metacaolinos. *In: 4º CONGRESSO PORTUGUÊS DE ARGAMASSAS E ETICS*, U. Coimbra, v. 29-30 (CD-rom), 2012.

FLORES Y. C.; CORDEIRO G. C.; TAVARES L.M. Investigação da moagem ultrafina de quartzo. *In: XXIV ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia – Salvador, Bahia*, 2011.

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. *Cement and Concrete Research*, v. 15, p. 141-144, 1985.

FRANKEOVÁ D.; SLÍŽKOVÁ Z. Determination of the pozzolanic activity of mortar's components by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 125, p. 1115–1123, 2016.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES-VALENCIA, E. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. *Waste management*, v. 27, p. 533-538, 2007.

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

GARCÉS, P.; PÉREZ, C. M.; GARCIA-ALCOCEL, E.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Management*, v. 28, p. 2495-2502, 2008.

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

GAVA G. P.; PRUDÊNCIO J. R. L. R. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans performance. Part 1. *Magazine of Concrete Research*, v. 59, n. 10, p. 729-734, 2007.

GOLDEMBERG, J. O papel da indústria do cimento nas emissões de CO₂. In: CONFERÊNCIA DE ABERTURA DO 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO. São Paulo, Brasil, 20 jun. 2016.

GUIMARÃES, J. P. F. Sinergia entre a nanosílica e a sílica ativa na produção de concreto. In: 56º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Natal, Rio Grande do Norte. CBC, 8 out. 2014.

HADDAD, L., D.; COSTA, C., M.; LOPES, P., H., P.; NEVES JÚNIOR, A., C.; SANTOS, W., J. Analysis of influence of the fine aggregate particle size in the mechanical properties and durability of coating mortar. *Science & Engineering Journal*, v. 25, p. 07-16, 2016.

HAFEEZ, A.; SENTHILKUMAR, V. Role of Nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, v. 505, p. 772-782, 2010.

HOPPE F.; SOUZA D. J.; MEDEIROS M. H. F.; PEREIRA E.; PORTELLA K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. *Cerâmica*, v. 61, p. 168-177, 2015.

HOPPE F.; GOBBI A.; PEREIRA E.; TANAKA R. S.; MEDEIROS M. H. F. Pozzolanic activity of mineral additions to Portland cement (Part II): Pozzolanic activity index with Portland cement (PAI), X-ray diffraction (XDR) and termogravimetry (TG/DTG). *Matéria*, v. 22, 2017.

IDIR, R.; CYR, M.; TAGNIT-HAMOU A. Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, p. 19–29, 2011.

INSTITUTO FRAUNHOFER PARA FÍSICA DE CONSTRUÇÃO – IBP. Disponível em: <https://www.brazil.fraunhofer.com/pt/fraunhofer_institutes/fraunhofer_ibp.html>. Acesso em: 5 dez. 2012.

INTERNACIONAL DESIGN EXCELLENCE AWARD – IDEA. ERO: Concrete Recycling Robot. Disponível em: <<https://www.idsa.org>>. Acesso em: 9 jan. 2018.

IONASHIRO, M. *Fundamentos de análise termogravimétrica, Análise Térmica diferencial e Calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz, 2004.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A.L.G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. *Cement & Concrete Composites*, v. 25, p. 69-76, 2003.

ISAIA, G. C. *Materiais de Construção Civil e princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 1. ed. v. 1-2. São Paulo: Ibracon (Instituto Brasileiro do Concreto), 2007.

ISTUQUE, D. B. et al. Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). *Materials Letters*, v. 180, p. 192-195, 2016.

JAMIL, M.; KAISH, A. B. M. A.; RAMAN, S. N.; ZAIN, M. F. M. Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials*, v. 47, p. 588-593, 2013.

JANOTKA I.; NÜRNBER G.; TEREZIA. Effect of temperature on structural quality of the cement paste and high-strength concrete with silica fume. *Nuclear Engineering and Design*, v. 235, p. 2019-2032, 2005.

JENNINGS, H. M.; BULLARD, J. W. From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up. *Cement and concrete*, v. 41, p. 727-735, 2011.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinza e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. *Tecnologia e materiais alternativos de construção*. Campinas: Editora da UNICAMP. cap. 6, p. 145-190, 2003.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE. R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 71-80, 2015.

KADRI, E.; AGGOUN, S.; SCHUTTER, G.; EZZIANE, K. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Materials and Structures*, v. 43, p. 665-673, 2010.

KAGADGAR, S. A.; SAHA, S.; RAJASEKARAN, C. Mechanical and Durability Properties of Fly Ash Based Concrete Exposed to Marine Environment. *Journal of Civil Engineering*, v. 12, p. 7-18, 2017.

KAMINSKAS, R.; MONSTVILAITE, D.; VALANCIENE, V. Influence of low-pozzolanic activity calcined mica caly on hydration and hardening of Portland cement. *Advances in Cement Research*, v. 30, n. 6, p. 231-239, jul. 2018.

KANNING, R. C.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; BONATO, M. M.; SANTOS, J. C. M. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. *Construction and Building Materials*, v. 54, p. 460-465, 2014.

KATARE, V. D.; MADURWAR, M. V. Pozzolanic performance resemblance of milled sugar cane biomass ash using different pozzolanicity test methods. *Advances in Cement Research*, 2018.

KAWABATA, Y. K. *Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na composição de compostos fibrosos e concreto leve para construção rural*. 2008. Tese

(Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 169 p, 2008.

KJELLSSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJORV, O. E. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, v. 20, p. 308-311, 1990.

KLIMESCH, D. S.; RAY, A. *The use of DTA/TGA to study the effects of ground quartz with different surface areas in autoclaved cement: quartz pastes*. Thermogravimetric technique. Sydney, Austrália, 1997

KNOPF F. C.; ROY, A.; SAMROW, H. A.; DOOLEY, K. M. High-Pressure Molding and Carbonation of Cementitious. *Materials – Materials and Interfaces*, v. 38, 1999.

KONDO, R.; UEDA, S. *Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cement*. Tokyo, p. 203-248, 1968.

KOVLER K.; ROUSSEL N. Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 775-792, 2011.

LAMEZON, P. P. G.; PANZERA, T. H.; FIGUEIREDO, R. B.; GOMES, A. M.; AGUILAR, M. T. P. Investigations on the Pozzolanic Effect of Sugar Cane Bagasse Ashes Used in Cementitious Composites. *The Open Construction and Building Technology Journal*, v. 10, p. 395-405, 2016.

LAND, G.; STEPHAN, D. Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, v. 57, p. 64-67, 2015.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, p. 1939-1947. 2003.

LEMONIS, N.; TSAKIRIDS, P. E.; KATSIOTIS, N. S.; ANTIOHOS, S.; PAPAGEORGIU, D.; KATSIOTIS, M. S.; BEAZI-KATSIOTI, M. Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, v. 81, p. 130–139, 2015.

LI, J.; ZUO, J.; CAI, H.; ZILLANTE, G. Construction waste reduction behavior of contractor employees: An extended theory of planned behavior model approach. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 1399-1408, 2018.

LIMA, R. C. A.; KIRCHHOF, L. D.; SILVA FILHO, L. C. P. Variação de Propriedades Mecânicas de Concretos Convencionais e de Alta Resistência em Temperaturas Elevadas. *Concreto & Construções*, v. 46, p. 65-68, 2007.

LIMA, R. C. A. *Investigação do comportamento do concreto em temperaturas elevadas*. 2005. 257 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

LOTHENBACH B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 57-70, 2015.

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

LUO, X.; SUN, W.; CHAN, Y. N. Residual compressive strength and microstructure of high performance concrete after exposure to high temperature. *Materials and Structures*, v. 229, p. 294-298, 2000.

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

MARAGHECHI, H.; SHAFATIAN, S-M-H; FISCHER, G.; RAJABIPOUR, F. The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 41-47, 2012.

MASCOLO, G.; RAMACHANDRAN, V. S. Hydration and strength characteristics of synthetic Al, Mg and Fe Alites. *Materials & Structures*, v. 8, p. 373-376, 1975.

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

MEDEIROS M. G.; CASTILHO JUNIOR A. B.; ROCHA J. C.; OLIVEIRA K. A. Caracterização e classificação do resíduo de lâ de rocha para utilização em indústria cimenteira. In: 5º FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Brasil, 2014.

MEHTA K.; MONTEIRO P. J. M. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2. ed. Editira: Nicole Pagan Hasparyk. 2014. 782 p.

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*, v. 41, p. 696-710, 2011.

MINDES, S.; YOUNG, F.; DAEWIN, D. *Concrete*. 2. ed. Pearson Education. 644 p. 2003.

MO, K. H.; ALENGARAM, U. J.; JUMAAT, M. Z.; YAP, S. P. Green concrete partially of farming waste residues: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 117, p. 122-138, 2016.

MOLÈN, M. *Early hydration of Portland Cement Compounds - Synthesis and Hydration of Alite and Calcium Aluminate*. Institution för Kemi- och Bioteknik. Goteborg: Chalmers tekniska högskola, 2014.

MONTEIRO, W. A.; BUSO, S. J. *Caracterização de Materiais por métodos Físicos – Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas*. Apostila: TNM5747 – Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicada a Materiais, Universidade de São Paulo, 2013.

MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane wastes ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cement & Concrete Composites*, v. 31, p. 22-28, 2009.

NAKANISHI, E. Y.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; RODRIGUES, R. V. V.; RODRIGUEZ, O.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Investigating the possible usage of elephant grass ash to manufacture the eco-friendly binary cements. *Journal of cleaner Production*, v. 116, p. 236-243, 2016.

NASSAR, R.; SOROUSHIAN, P. Strength and durability of recycled aggregate concrete containing milled glass as a partial replacement for cement. *Construction and Building Materials*, v. 29, n. 1, abr. 2012.

NEDHI, M.; DUQUETTE, J.; EL DAMATY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1203-1210, 2003.

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

NOUMOWE, A. N.; CLASTRES P.; DEBICKI, G.; COSTAZ, J. L. Transient heating effect on high strength concrete. *Nuclear Engineering and Design*, v. 166, p. 99-108, 1996.

PALANIANDY, S.; AZISLI, K. A. M.; HUSSIN, H.; HASHIM, S. F. S. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. *International Journal of Mineral Processing*, v. 82, p.195-202, 2007.

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 1155-1164, 2005.

PAPADAKIS, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. Part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1727-1736, 1999.

PAUL, S. C.; SAVIJA, B.; BABAFEMI, A. J.; A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass. *Journal of Cleaner Production*, v. 198, p. 891-906, 2018.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*. Characterisation, Properties and Applications. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, p. 559-598, 2018.

PAYÁ, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M. V.; VELAZQUEZ, S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R- Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 603-609, 2003.

QUARCIONI V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO A. C. V.; CINCOTTO, H. A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 8, n.1, fev. 2015.

RAJABIPOUR, F.; MARAGHECHI, H.; FISCHER, G. Investigating the Alkali-Silica Reaction of Recycled Glass Aggregates in Concrete Materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 22, p. 1201–1208, 2010.

RAMACHANDRAN, V. S. Estimation of Tricalcium Silicate Through Polymorphic Transition. *J. Thermal Analysis*, v. 3, p. 181-190, 1971.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology - Principles, Techniques, and Applications*. New York, U.S.A: Noyes Publications, 1999.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M.; DRON, R. *Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires*. In: 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris, v. 3, p. 36-41, 1980.

RAYMOND, C. *Físico-Química para as ciências químicas e biológicas*. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

REED-HILL, R.E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1982. 776 p.

REED-HILL, R. E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982. 776 p.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO A. A.; FIGUEIREDO, E. J. P.; HASPARYK, N. P.; BORGES, L. D. Effect of particle size of residual Rice-Husk ash in consumption of Ca (OH)₂. *Journal of Materials in civil Engineering*, v. 11, 2015.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUES, M. S.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYA, J; BERALDO, A. L.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Characterization and pozzolanic evaluation of sugar cane bagasse ashes. In: IC-NOCMAT, International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies. Cairo-Egito, p. 1-9. 2010.

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

SABIROV, I.; MURASHKIN, M. Y., VALIEV, R. Z. Nanostructured aluminum alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development. *Materials Science & Engineering A*, v. 560, p. 1-24, 2013.

SALES, R. B.; SALES, F. A.; FIGUEIREDO, E. P.; WHITE, S. J.; MOHALLEN, N. D.; AGUILAR, M. T. P. Durability of Mortar Made with Fine Glass Powdered Particles. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in Concrete - A Review. *Construction & building materials*, 2010.

SCHERER, G. W.; BELLMANN, F. Kinetic analysis of C-S-H growth on calcite. *Cement and Concrete Research*, v. 103, p. 226-235, 2018.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIOC, H. Sustainable cement production — present and future. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 642–650, 2011.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND P.; MONTEIRO P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38–56. 2015.

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

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

SHAYAN, A.; XU, A. Performance and properties of Structural Concrete Made with Recycled Concrete Aggregate. *ACI Materials Journal*, p. 371-380, 2003

SHI, C.; WU, Y.; RIEFLER, C.; WANG, H. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 987-93, 2005.

SHUI, Z.; XUAN, D.; WAN, H., CAO, B. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Science Direct*, Madrid, p. 531-537. 2009.

SILVA, D. S.; PELISSER, F. Concreto com agregado reciclado. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, São Paulo, SP, p. 246-258. 2005.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. *Números da Indústria Nacional*. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-industria.php>>. Acesso em: 12 ago. 2018.

SOARES, M. N., S.; GARCIA, D., C., S.; FIGUEIREDO, R., B.; AGUILAR, M., T., P.; CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. *Cement and Concrete Composites*, v. 71, p. 20-25, 2016.

SOKOLOVICZ, B. C.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Concreto com cinza de casca de arroz natural: estudo da penetração de cloretos em protótipos de concreto. In: X CONGRESO LATINOAMERICANO DE PATOLOGÍA Y XII CONGRESO DE CALIDAD EN LA CONSTRUCCIÓN. CONPAT. Valparaíso-Chile, p. 1-9, 2009.

SOROKA, I. *Portland cement paste and concrete*. The Macmillan Press Ltd., London Hewlett PC. Lea's chemistry of cement and concrete, 4th ed. Butterworth-Heinemann, Oxford. 2004.

SPLITTGERBER F.; MUELLER A. Inversion of the cement hydration as a new method for identification and/or recycling? *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, Durban, 11, p. 1282-1290. 2003.

SUGITA, S. On the burning principle and the furnace design based on the principle for producing highly active rice husk ash. *In: 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CONCRETE FUTURE*, Kuala Lumpur, Malaysia, p. 215-220, 1994.

TAM, V. W. Y.; SOOMRO, M.; EVANGELISTA, A. C. J. A review of recycled aggregate in concrete applications. *Construction and Building Materials*, v. 172, p. 272-292, 2018.

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.

TAVARES, L.; KAZMIERCZAK, C. The influence of recycled concrete aggregates in pervious concrete. *IBRACON Structures and Materials Journal*, v. 9, p. 75-90, 2016.

TAYLOR, H. F.W. *Cement Chemistry*. London, 1990.

TEH, S.; WIEDMANN, T.; MOORE, S. Mixed-unit hybrid life cycle assessment applied to the recycling of construction materials. *Journal of Economic Structures*, v.7, p.1-25, 2018.

THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1224-1231, 2011.

THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1257-1278, 2011.

TREZZA M. A.; LAVAT A. E. Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 869-872, 2001.

TRIVEDI, N.; MANDAVGANE, S.; MEHETRE, S.; KULKARNI, B. Characterization and valorization of biomass ashes. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 23, 2016.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p.1182-1192, 2007.

VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H. J.; FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, p. 68-73, 2011.

VILLAR COCIÑA, E.; SAVASTANO, H. J.; RODIER, L.; LEFRAN, M.; FRÍAS, M. Pozzolanic Characterization of Cuban **Bamboo Leaf Ash**: Calcining Temperature and Kinetic Parameters. *Waste and Biomass Valorization*, v. 9, p. 691-699, 2018.

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

WHITE, J. S.; BARROS, R. T. V.; BARBOSA, R. A.; AGUILAR, M. T. P.; ALMEIDA, S. M. Analisis of physical properties of aggregates derived from construction and demolition wastes in Belo Horizonte (Brazil). In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Cuenca, Ecuador, 2017.

XIAO, J.; KÖNIG, G. Study on concrete at high temperature in China - an overview. *Fire Safety Journal*, p. 89-103, 2004.

WANG G.; ZHANG C.; ZHANG B.; LI QIU SHUI, Z. Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste. *Fire and Materials*, v. 9, p. 741-750, 2015.

YU, L.; LI, L.; ZHOU, S. Evaluation of pozzolanic activity of volcanic tuffs from Tibet, China. *Advances in Cement Research*, v. 92, p. 137-146, 2017.

ZANNI, H.; CHEYREZY, M.; MARET, V.; PHILIPP, S.; NIETO, P. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 93-100, 1996.

ZENG Q.; LI, K.; FEN-CHONG, T.; DANGLA, P. Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 27, p. 560-569, 2012.

ZHANG, J. X.; WANG, B.; SONG, B. Composition design and performance characterization of a novel backfilling concrete derived from urban construction waste. *Journal of Cleaner Production*, v. 190, p. 508-516, 2018.

ZHAO, M.; JI, X.; LI, B.; LIANG, S. Investigation on the influence of material crystallographic orientation on grinding force in the micro-grinding of single-crystal copper with single grit. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 90, p. 3347-3356, 2017.

ZHI, W.; CAIJUN, S.; JIANMING S. Effect of glass powder on chloride ion transport and alkali-aggregate reaction expansion of lightweight aggregate concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, v. 24, p. 312-317, 2009.

ZHUTOVSKY, S. KOVLER, K. Hydration kinetics of high-performance cementitious systems under different curing conditions. *Materials and Structures*, v. 46, p 1599–1611, 2013.

APÊNDICE I

Sample Name: PASTA 1

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
+				
3166.000000	548.344177	8.101800	-0.000812	2.314876
3167.000000	548.505798	8.100988	-0.000816	2.314133
3168.000000	548.654175	8.100171	-0.000822	2.312848
3169.000000	548.831238	8.099346	-0.000829	2.311439
3170.000000	548.972168	8.098511	-0.000832	2.305702
3171.000000	549.140869	8.097675	-0.000834	2.304834
3172.000000	549.297546	8.096845	-0.000833	2.300502
3173.000000	549.455933	8.096011	-0.000834	2.298162
3174.000000	549.616699	8.095176	-0.000835	2.297247
3175.000000	549.777344	8.094340	-0.000836	2.296596
3176.000000	549.936584	8.093506	-0.000838	2.294555
3177.000000	550.092224	8.092667	-0.000842	2.295643
3178.000000	550.259216	8.091823	-0.000848	2.296291
3179.000000	550.405945	8.090970	-0.000850	2.295089
3180.000000	550.575928	8.090117	-0.000850	2.295836
3181.000000	550.722168	8.089268	-0.000847	2.294763
3182.000000	550.893372	8.088422	-0.000843	2.297087
3183.000000	551.041870	8.087582	-0.000839	2.292852
3184.000000	551.209045	8.086746	-0.000834	2.295957
3185.000000	551.369446	8.085913	-0.000832	2.291189
3186.000000	551.523315	8.085085	-0.000832	2.292555

+

APÊNDICE II

Sample Name: Pasta 2

+

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
3158.000000	547.295410	8.638559	-0.000568	5.692126
3159.000000	547.441467	8.637995	-0.000566	5.689474
3160.000000	547.613586	8.637428	-0.000567	5.692610
3161.000000	547.762878	8.636861	-0.000569	5.691066
3162.000000	547.929199	8.636291	-0.000572	5.692064
3163.000000	548.080322	8.635717	-0.000576	5.692346
3164.000000	548.245544	8.635138	-0.000580	5.694434
3165.000000	548.401550	8.634555	-0.000583	5.688660
3166.000000	548.557800	8.633971	-0.000586	5.691539
3167.000000	548.722412	8.633385	-0.000589	5.686807
3168.000000	548.876648	8.632791	-0.000591	5.684311
3169.000000	549.041016	8.632199	-0.000592	5.679756
3170.000000	549.192810	8.631607	-0.000592	5.679500
3171.000000	549.362488	8.631016	-0.000593	5.673696
3172.000000	549.511536	8.630422	-0.000594	5.672230
3173.000000	549.680298	8.629827	-0.000595	5.673021
3174.000000	549.835327	8.629232	-0.000596	5.667803
3175.000000	549.991455	8.628636	-0.000597	5.671767
3176.000000	550.149048	8.628037	-0.000598	5.667770
3177.000000	550.309143	8.627441	-0.000598	5.671348
3178.000000	550.466858	8.626842	-0.000598	5.667810
3179.000000	550.623535	8.626243	-0.000596	5.670307
3180.000000	550.795288	8.625648	-0.000593	5.669639
3181.000000	550.941711	8.625058	-0.000590	5.670253
3182.000000	551.113159	8.624471	-0.000589	5.670658

+

APÊNDICE III

Sample Name: Pasta 3

+

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
3173.000000	548.726318	8.574841	-0.000474	-3.847380
3174.000000	548.870422	8.574366	-0.000476	-3.846704
3175.000000	549.038635	8.573888	-0.000476	-3.843392
3176.000000	549.191284	8.573414	-0.000474	-3.844405
3177.000000	549.355713	8.572940	-0.000473	-3.846687
3178.000000	549.508240	8.572468	-0.000473	-3.847188
3179.000000	549.669373	8.571994	-0.000474	-3.842487
3180.000000	549.825012	8.571522	-0.000476	-3.846835
3181.000000	549.981262	8.571045	-0.000479	-3.840254
3182.000000	550.149170	8.570562	-0.000482	-3.839670
3183.000000	550.300598	8.570079	-0.000483	-3.837929
3184.000000	550.468506	8.569596	-0.000482	-3.836197
3185.000000	550.617493	8.569113	-0.000481	-3.832949
3186.000000	550.783081	8.568633	-0.000478	-3.832122
3187.000000	550.935303	8.568157	-0.000474	-3.830261
3188.000000	551.097473	8.567685	-0.000472	-3.827347
3189.000000	551.252380	8.567215	-0.000471	-3.827490
3190.000000	551.408386	8.566743	-0.000472	-3.823996
3191.000000	551.573120	8.566272	-0.000474	-3.822564
3192.000000	551.726013	8.565795	-0.000475	-3.821200
3193.000000	551.893066	8.565319	-0.000477	-3.821792
3194.000000	552.043274	8.564842	-0.000477	-3.818924
3195.000000	552.217773	8.564365	-0.000477	-3.817361
3196.000000	552.364014	8.563889	-0.000476	-3.816640
3197.000000	552.526672	8.563412	-0.000475	-3.815379

+

APÊNDICE IV

Sample Name: Pasta 4

+

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
3168.000000	548.146545	8.145948	-0.000628	4.814597
3169.000000	548.312195	8.145319	-0.000628	4.812689
3170.000000	548.462219	8.144692	-0.000628	4.814514
3171.000000	548.628418	8.144067	-0.000629	4.813365
3172.000000	548.780762	8.143436	-0.000630	4.814702
3173.000000	548.943237	8.142803	-0.000630	4.811687
3174.000000	549.092896	8.142175	-0.000628	4.810652
3175.000000	549.262146	8.141550	-0.000626	4.811150
3176.000000	549.411804	8.140923	-0.000624	4.805525
3177.000000	549.573730	8.140300	-0.000622	4.808556
3178.000000	549.733704	8.139679	-0.000620	4.807124
3179.000000	549.895630	8.139062	-0.000621	4.808554
3180.000000	550.053711	8.138441	-0.000622	4.807288
3181.000000	550.207397	8.137815	-0.000623	4.811207
3182.000000	550.376953	8.137193	-0.000624	4.811687
3183.000000	550.525818	8.136569	-0.000623	4.815299
3184.000000	550.695251	8.135946	-0.000622	4.815875
3185.000000	550.842529	8.135325	-0.000620	4.817710
3186.000000	551.005615	8.134706	-0.000620	4.819905
3187.000000	551.159668	8.134088	-0.000621	4.820659
3188.000000	551.323730	8.133464	-0.000623	4.824380
3189.000000	551.481995	8.132841	-0.000625	4.822019
3190.000000	551.645691	8.132215	-0.000625	4.824783
3191.000000	551.809265	8.131588	-0.000624	4.822962
3192.000000	551.963501	8.130967	-0.000623	4.823207

+

APÊNDICE V

Sample Name: Pasta 5

+

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
3230.000000	548.099304	9.212514	-0.000249	-1.424293
3231.000000	548.246338	9.212265	-0.000250	-1.427125
3232.000000	548.406799	9.212012	-0.000253	-1.424086
3233.000000	548.560730	9.211761	-0.000256	-1.419829
3234.000000	548.720337	9.211502	-0.000260	-1.422212
3235.000000	548.878113	9.211238	-0.000263	-1.422920
3236.000000	549.038696	9.210974	-0.000265	-1.421601
3237.000000	549.204468	9.210709	-0.000266	-1.425987
3238.000000	549.353760	9.210442	-0.000268	-1.426621
3239.000000	549.520020	9.210173	-0.000269	-1.425990
3240.000000	549.671265	9.209903	-0.000269	-1.424845
3241.000000	549.836609	9.209635	-0.000269	-1.423370
3242.000000	549.990723	9.209366	-0.000269	-1.417509
3243.000000	550.163147	9.209097	-0.000269	-1.415475
3244.000000	550.315308	9.208828	-0.000269	-1.412830
3245.000000	550.480957	9.208558	-0.000268	-1.408085
3246.000000	550.637024	9.208288	-0.000265	-1.407076
3247.000000	550.794495	9.208027	-0.000262	-1.404231
3248.000000	550.958130	9.207767	-0.000261	-1.400056
3249.000000	551.112305	9.207507	-0.000262	-1.397577
3250.000000	551.276428	9.207243	-0.000264	-1.396464
3251.000000	551.430176	9.206977	-0.000265	-1.391238
3252.000000	551.599609	9.206713	-0.000266	-1.389050
3253.000000	551.748108	9.206449	-0.000267	-1.390002
3254.000000	551.919434	9.206180	-0.000268	-1.385923

+

APÊNDICE VI

Sample Name: PASTA 6

+

Time(sec)	Temp(C)	TGA(mg)	DrTGA(mg/sec)	DTA (uV)
3224.000000	548.089294	8.848308	-0.000396	0.811777
3225.000000	548.255798	8.847908	-0.000399	0.808404
3226.000000	548.407104	8.847508	-0.000402	0.809431
3227.000000	548.573730	8.847106	-0.000405	0.812916
3228.000000	548.722900	8.846699	-0.000408	0.807873
3229.000000	548.890808	8.846287	-0.000411	0.808886
3230.000000	549.049927	8.845876	-0.000413	0.806184
3231.000000	549.208313	8.845462	-0.000416	0.804451
3232.000000	549.365173	8.845046	-0.000418	0.800284
3233.000000	549.525146	8.844624	-0.000419	0.802551
3234.000000	549.690125	8.844205	-0.000420	0.799203
3235.000000	549.838013	8.843785	-0.000420	0.800986
3236.000000	550.012451	8.843365	-0.000420	0.802133
3237.000000	550.155823	8.842945	-0.000421	0.800203
3238.000000	550.326965	8.842524	-0.000421	0.802873
3239.000000	550.479980	8.842102	-0.000422	0.803964
3240.000000	550.647278	8.841680	-0.000421	0.803781
3241.000000	550.799438	8.841259	-0.000419	0.800904
3242.000000	550.964966	8.840840	-0.000417	0.806455
3243.000000	551.121826	8.840425	-0.000413	0.799711
3244.000000	551.276978	8.840014	-0.000409	0.803221
3245.000000	551.445740	8.839607	-0.000405	0.802585
3246.000000	551.594482	8.839206	-0.000402	0.802102
3247.000000	551.762878	8.838805	-0.000401	0.798132
3248.000000	551.914124	8.838404	-0.000402	0.800613

+