

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**ESTUDO COMPARATIVO DO POTENCIAL POZOLANICO DE ADIÇÕES
ARGILO-MINERAIS DISPONÍVEIS NO AMAZONAS E PORTO VELHO,
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA, DIFRAÇÃO DE RAIOS-
X E TESTE DE CAL SATURADA.**

CINTYA DOS SANTOS MARQUES

**MANAUS
2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

CINTYA DOS SANTOS MARQUES

**ESTUDO COMPARATIVO DO POTENCIAL POZOLANICO DE ADIÇÕES
ARGILO-MINERAIS DISPONÍVEIS NO AMAZONAS E PORTO VELHO,
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA, DIFRAÇÃO DE RAIOS-
X E TESTE DE CAL SATURADA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil, área de Materiais Regionais e Não Convencionais Aplicados a Estruturas e Pavimentos.

Orientador: Dr. João de Almeida Melo Filho

**MANAUS
2017**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M357e Marques, Cintya dos Santos
Estudo comparativo do potencial pozolânico de adições argilo-minerais disponíveis no Amazonas e Porto Velho, utilizando as técnicas de termogravimetria, difração de raios-x e teste de cal saturada. / Cintya dos Santos Marques. 2017
138 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: João de Almeida Melo Filho
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas.

1. argilas calcinadas. 2. cinza de lodo de ETA. 3. termogravimetria. 4. teste de cal saturada. 5. hidróxido de cálcio. I. Melo Filho, João de Almeida II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CINTYA DOS SANTOS MARQUES

**ESTUDO COMPARATIVO DO POTENCIAL POZOLANICO DE ADIÇÕES
ARGILO-MINERAIS DISPONÍVEIS NO AMAZONAS E PORTO VELHO,
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA, DIFRAÇÃO DE RAIOS-
X E TESTE DE CAL SATURADA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pesquisa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, área de Materiais Regionais e Não Convencionais Aplicados a Estruturas e Pavimentos.

Aprovado em 11 de Dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

**Dr. João de Almeida Melo Filho
Universidade Federal do Amazonas – UFAM**

**Dra. Maria Gorett dos Santos Marques
Universidade Federal do Amazonas - UFAM**

**Dra. Luciane Farias Ribas
Universidade Federal do Amazonas - UFAM**

Dedico primeiramente a Deus por guiar-me em todos os momentos e me proporcionar oportunidades como esta, quero também dedicar a toda minha família que torce por mim, em especial a minha filha amada Manoela Mariê que é minha inspiração, meu amor e felicidade. A minha mãe Ana Lucinda grande responsável por minhas conquistas, incentivadora dos meus sonhos, a força e fé que conto por meio de seu amor e orações. Aos meus irmãos Valéria, Cristina e Fábio por nunca deixarem sentir-me só, por estarem presentes sempre. Dedico também a minha sogra Irene pelo carinho e amor dedicados a mim.

A Marcos Júnior Silva da Costa (*In Memoriam*) companheiro, parceiro, amor, amigo, de uma grande união proporcionada pela vida, deixou seu sorriso eternizado em meu coração.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. João Almeida pela compreensão, incentivo e disponibilidade empenhada para minha orientação, por ter sempre uma palavra amiga e de fé, e apoio dados nos momentos mais difíceis que passei;

À professora Luciane Ribas pelo direcionamento preciso engrandecendo esse trabalho com importantes sugestões e apontamentos;

Aos professores do Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Engenharia Civil que compartilharam o conhecimento e por se dedicarem a excelência do curso. A professora Dra. Virgínia pelo ser humano incrível que és, reúne competência, profissionalismo sem esquecer a docilidade;

À Bia, Diego, Ivan por atenderem e realizarem com presteza as solicitações aos nossos pedidos. Aos técnicos de laboratório Nilson, Reinaldo, Zeca, Jorge, Alfredo, Samuel e Miécio pelo auxílio e entendimento na realização dos ensaios;

Aos amigos que passaram pelo programa que me ajudaram nessa caminhada Géssica, Fabrício, Charles, Viviane, Andrezza, Gleyceanne, Isaura, Ivana, Lucinaldo, Paulo, Adma, Daniel, Franklin, Isabeli, Alcides, e também a Fernanda pela colaboração na estruturação do artigo;

Em especial a meus amigos queridos de fé e de todos os momentos Daiana e Wallace sem vocês seria impossível minha permanência até aqui;

À técnica química Ana Lúcia e Adriana pelas ajuda nas análises de titulação química;

À psicóloga Keilâni Barbosa em ajudar na minha recuperação mental e física durante o momento mais difícil pelo qual passo, auxílio de fundamental importância para reestruturar o vínculo da mente, corpo e alma para retomar o cotidiano;

À Universidade Federal pela oportunidade da realização deste curso de pós-graduação;

A CAPES pelo auxílio financeiro no desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Uma das propostas de reduzir impactos ao meio ambiente é o uso de recursos renováveis além da reciclagem dos materiais, reutilização e valorização dos resíduos. Estas medidas acarretam o emprego controlado de matérias-primas no processo de produção das indústrias, e reaproveitamento de materiais de descarte final que pode ser incluso novamente na cadeia produtiva, principalmente no âmbito da construção civil. O uso de resíduos e subprodutos, materiais ricos em alumínio e silício com potencial pozolânico, ao substituírem parcialmente o cimento potencializam as propriedades do material cimentício e podem contribuir para preservação de recursos naturais, bem como, reduzir o consumo energético e controlar as emissões de gás poluente. Desta forma, a presente pesquisa propõe uma análise comparativa de cinco diferentes adições minerais em algumas regiões da Amazônia, no Amazonas e Rondônia: são 4 tipos de argilas calcinadas, e a cinza de lodo de estação de tratamento de água (ETA) com o intuito de caracterizá-las quanto a reatividade pozolânica. Envolve-se proposta de monitorar as reações de hidratação mediante substituição parcial em pasta cimentícia com teores de substituição de 40% e 50% de metacaulinitas (resíduo cerâmico e metacaulinita) e cinza de lodo em massa de cimento, com presença de aditivos químicos para atuar na trabalhabilidade. A metodologia de caracterização física e química fez uso da granulometria a laser, fluorescência de raios-X, Difração de raios-x, análises de termogravimetria (TG/DTG) e teste de cal saturada. Avaliou-se a reatividade no processo de hidratação dos materiais pozolânicos observando os efeitos de reatividade pozolânica em relação ao consumo de portlandita aos 28 dias. Todos os materiais estudados mostraram potencial pozolânico, diminuindo o hidróxido de cálcio (CH), confirmando que o teor de 50% da pozolana proveniente da queima do caulim reduziu aproximadamente a zero o teor do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) livre na matriz cimentícia aos 28 dias. No teste de cal saturada houve confirmação da atividade pozolânica pelas adições minerais na diminuição do Ca(OH)_2 , com percentuais de redução de 73% a 98% em 1 dia de análise, aos 7 dias as reduções do CH chegam a 88%, e aos 28 dias as pozolanas se mantêm reativas com redução entre 30% e 65%, o metacaulim e a cinza do lodo de ETA revelaram-se com mais reatividade em relação aos resíduos cerâmicos corroborando com as análises de TG/DTG, porém o RC1 em 1 dia de análise teve percentual de redução de 98% mesmo percentual do metacaulim.

Palavras chave: argilas calcinadas, cinza de lodo de ETA, termogravimetria, teste de cal saturada, hidróxido de cálcio.

ABSTRACT

One of the proposals to reduce impacts to the environment is the use of renewable resources in addition to recycling of materials, reuse and recovery of waste. These measures entail the controlled use of raw materials in the production process of the industries, and reuse of final disposal materials that may be included again in the production chain, mainly in the civil construction sector. The use of residues and by-products, materials rich in aluminum and silicon with pozzolanic potential, by partially replacing cement enhance the properties of the cement material and can contribute to the preservation of natural resources as well as reduce energy consumption and control gas emissions pollutant.

In this way, the present research proposes a comparative analysis of five different mineral additions in some regions of Amazonia, in Amazonas and Rondônia: there are four types of calcined clays, and the sludge ash of a water treatment plant (ETA) to characterize them for pozzolanic reactivity. A proposal to monitor hydration reactions by partial substitution in cement paste with 40% and 50% substitution rates of metacaulinite (ceramic and metacaulinite) and sludge ash in the mass of cement, with the presence of chemical additives to act in workability. The methodology of physical and chemical characterization made use of laser granulometry, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TG / DTG) and saturated lime test. Reactivity was evaluated in the hydration process of the pozzolanic materials observing the effects of pozzolanic reactivity in relation to portlandite consumption at 28 days. All the materials studied showed pozzolanic potential, decreasing calcium hydroxide (CH), confirming that the 50% content of pozzolan from the burning of kaolin reduced the content of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) free in the cement matrix to approximately zero. 28 days. In the saturated lime test there was confirmation of the pozzolanic activity by the mineral additions in the reduction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, with percentages of reduction from 73% to 98% in 1 day of analysis, at 7 days the CH reductions reached 88% and at 28 days the pozzolans remained reactive with reduction between 30% and 65%, the metakaolin and ash of the ETA sludge showed to be more reactive with respect to the ceramic residues, corroborating with TG / DTG analyzes, but RC1 in 1 day of analysis had percentage of reduction of 98% same percentage of metacaulim.

Keywords: calcined clays, ETA sludge ash, thermogravimetry, saturated lime test, calcium hydroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1- Estruturas e fórmulas ideais das (a) caulinita, (b) Ilita, (c) montimorinolita	42
Figura 2-2- Termograma da argila. (a) TDA, (b) TGA.	45
Figura 2-3- Efluentes contaminantes direcionados ao igarapé.	49
Figura 2-4- Produtos do processo de hidratação e pega do cimento Portland.	52
Figura 2-5- Aspecto da pasta de cimento Portland nas idades de 1,7 e 90 dias.	54
Figura 2-6- Produção de cimento no mercado interno.	56
Figura 3-1- Ensaio de caracterização dos materiais e pasta.	58
Figura 3-2- Perímetro de localização das jazidas dos resíduos do Amazonas e Rondônia. Fonte: Google Maps (2017).	60
Figura 3-3- (a) Localização da jazida do caulim e (b) caulim sob o solo.	61
Figura 3-4 Metodologia experimental: etapas desenvolvidas	63
Figura 3-5- (a) Quebra RC manual e (b) Resíduo cerâmico antes da moagem.	64
Figura 3-6- (a) Esferas para moinho de bolas, (b) Moinho de Bolas Mod Quimis e (c) Resíduo moído # 100 (0,150 mm). Fonte: (BELCHIOR, 2017).	65
Figura 3-7- Lodo de ETA úmido.	66
Figura 3-8- Cinza do lodo ativado termicamente a 750°C	66
Figura 3-9- Caulim seco a temperatura ambiente e (b) Metacaulinita final	67
Figura 3-10- Analisador de distribuição de partículas. CPRM/AM.	68
Figura 3-11- Picnometro a gás (hélio) - COPPE/UFRJ.	69
Figura 3-12- Frasco volumétrico de Le Chatelier - UFAM/AM	69
Figura 3-13- Espectrômetro do LAMAC – UFAM.	70
Figura 3-14- (a) Misturador de bancada e (b) Mistura dos constituintes	71
Figura 3-15- Croqui do molde de mini-slump utilizado.	72
Figura 3-16- Abatimento do funil de Kantro: (a) agitar 15 segundos; (b) preencher minicone; (c) medir o espalhamento.	73
Figura 3-17- Abatimento do resíduo cerâmico pelo funil de Kantro: (a) Repouso 60 segundos; (b) preenchimento do minicone; (c) medir espalhamento.	74
Figura 3-18- (a) Difratômetro de raios- X / UFAM/AM e (b) Detalhe do equipamento.	75
Figura 3-19- Equipamento de TGA. LAMAC - UFAM/AM.	76
Figura 3-20- Procedimento inicial do teste de cal saturada. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM.	78

Figura 3-21- Equipamento para filtração das soluções a vácuo. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM.....	79
Figura 3-22- Pontos de viragem com mudança de cor. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM.....	80
Figura 4-1- Curva Granulométrica CP I S 40 e adições minerais.	81
Figura 4-2- Difratoograma do cimento.....	86
Figura 4-3- Difratoograma das adições e identificação das principais fases existentes.....	88
Figura 4-4- Gráfico ensaio de miniabatimento - ponto de saturação do cimento.....	89
Figura 4-5- Digratoograma da pasta de cimento com adições minerais aos 28 dias.....	91
Figura 4-6- Curva das pastas com argilas calcinadas com 40% de adição (a)TG e (b) DTG. .	95
Figura 4-7- Curva das pastas com argilas calcinadas com 50% de adição (a)TG e (b)DTG. .	96
Figura 4-8- Teor de CH na pasta de referência e com adição pozolânica aos 28 dias	98
Figura 4-9- Teor de carbonato de cálcio na pasta de referencia e com adição mineral aos 28 dias.....	100
Figura 4-10- Resultado do teste de cal saturada para 5 diferentes adições minerais de 1, 7 e 28 dias.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1- Proporções de mistura de concreto contendo cinza varia combinações	28
Tabela 2-2- Resistência à compressãode argamassa de argila calcinada	31
Tabela 2-3- Classes dos materiais pozolânicos.	34
Tabela 2-4- Requisitos químicos e classes dos materiais pozolânicos	34
Tabela 2-5- Principal composto do cimento Portland	50
Tabela 2-6- Limites da composição de óxidos do cimento Portland.....	51
Tabela 3-1- Ficha técnica do aditivo superplastificante	62
Tabela 3-2- Ensaio realizados na pasta e argamassa cimentícia com pozolana.....	63
Tabela 4-1- Grandezas granulométricas dos materiais	82
Tabela 4-2- Massa específica dos materiais secos.....	83
Tabela 4-3- Análise química dos materiais	84
Tabela 4-4- Compostos identificados no cimento	87
Tabela 4-5- Faixa de decomposição térmica de produtos de hidratação do cimento <i>Portland</i>	94
Tabela 4-6- Teor de CH e CaCO ₃ aos 28 dias	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo.....	19
1.1.1	Objetivos específicos	19
1.2	Justificativa	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Materiais cimentícios suplementares	23
2.1.1	Escória granulada de alto forno	24
2.1.2	Cinza volante.....	25
2.1.3	Silica ativa.....	26
2.1.4	Cinza da casca de arroz	27
2.1.5	Bagaço da cana-de-açúcar.....	29
2.1.6	Argilas Calcinadas	30
2.1.7	Cinza do Lodo	32
2.2	Pozolanas	33
2.2.1	Métodos para verificação da pozolanicidade	35
2.2.2	Efeito das adições minerais.....	39
2.3	Argilas calcinadas	41
2.3.1	Caulim.....	43
2.3.2	Metacaulinita.....	44
2.3.3	Resíduo Cerâmico	46
2.4	Cinza de Lodo	47
2.5	Cimento <i>Portland</i>	50
2.6	Contribuição do uso de adições minerais na redução das emissões de CO ₂ relacionado à fabricação de cimento.	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIO	58
3.1	MATERIAIS	59

3.1.1 Cimento Portland	59
3.1.2 Resíduo Cerâmico	59
3.1.3 Argila calcinada	60
3.1.4 Cinza de Lodo	61
3.1.5 Aditivo superplastificante	62
3.1.6 Água de amassamento.....	62
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	62
3.2.1 Produção das pozolanas	64
3.2.2 Granulometria a laser	68
3.2.3 Massa Específica.....	68
3.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	70
3.2.5 Dosagem e produção das pastas cimentícias.....	71
3.2.6 Método de miniabatimento – compatibilidade entre cimento e superplastificante.....	72
3.2.7 Análise por Difractometria de Raios-x.....	74
3.2.8 Análises Termogravimétricas.....	75
3.2.9 Avaliação da pozolanicidade das adições minerais pelo teste de cal saturada	77
4 RESULTADOS.....	81
4.1 Caracterização dos Materiais	81
4.1.1 Ensaio de granulometria a laser.	81
4.1.2 Massa específica dos materiais	83
4.1.3 Fluorescência de raios-x dos materiais.	84
4.1.4 Difração de raios-x dos materiais.....	86
4.2 Caracterização das pastas.....	89
4.2.1 Compatibilidade entre cimento e aditivo	89
4.2.2 Difração de raios-x das pastas.....	90
4.2.3 Termogravimetria das pastas.....	94
4.2.4 Avaliação da pozolanicidade por meio do método direto de cal saturada	100

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
5.1	Propostas para pesquisa futura.....	105
	REFERENCIAS	106
	APENDICE A – Artigo: Caracterização química e mecânica de argamassas produzidas com metacaulim.	124

1 INTRODUÇÃO

Na contramão das ações degradantes dos processos produtivos, surgem soluções sustentáveis e inovadoras para reduzir o impacto ambiental gerado pela indústria da construção civil. Em diferentes processos e escalas, essa indústria já provocou inúmeras depredações à natureza, sejam por seus resíduos construtivos descartados incorretamente ou pela produção de componentes de uso frequentes que se constituem de recursos naturais extraídos de forma desordenada, e que hoje, estão se tornando escassos.

Diante do exposto, novos processos e produtos têm sido objetos de estudos e de formalização e padronização, com a implantação e adequação de normas que enquadrem estas novas necessidades deste setor produtivo.

A demanda por construções sustentáveis, denominados “verdes”, as exigências por legislações mais severas, certificações ambientais impõe melhor adequação dos processos construtivos e empreendedores buscando qualidade produtiva (NAGALLI, 2014).

Entretanto, grupos de pesquisa têm investigado aplicações de novos materiais ou de materiais novos, e/ou processos novos de fabricação de produtos, com a finalidade de suprir as necessidades do mercado da construção civil, como por exemplo, adição de minerais.

O uso das adições minerais junto às matérias primas tradicionais de forma complementar tem sido estimulado em todo o mundo, devido ao desenvolvimento de equipamentos e técnicas mais precisas, a aplicação dos conhecimentos de ciência dos materiais e o aumento das leis de proteção ambiental (ALBUQUERQUE e LIMA, 2014).

Sendo assim, processos inovadores devem ser avaliados e propostos neste setor, com reformulações de novos materiais, que possam substituir ainda que parcialmente, outro produto que são utilizados em procedimentos convencionais. A exemplo, o processo de fabricação do cimento *Portland* um dos mais poluentes, onde, inúmeras pesquisas buscam por matrizes cimentícias que reduzam parcialmente o consumo de cimento para fins de diminuição da produção do clínquer. Fora isto, há possibilidades de ocorrer vantagens econômicas e ambientais na produção final do composto, ao mesmo tempo em que pode agregar mais resistência e durabilidade às propriedades mecânicas da matriz.

A introdução das adições minerais na substituição do clínquer ou de materiais suplementares contribui para o controle na cinética do cimento mudando o comportamento de suas partículas ao reagirem quimicamente originam produtos hidratados mais resistentes,

conhecidos por silicatos e aluminatos de cálcio hidratado, permite desta maneira, o domínio de propriedades e formas pré-determinadas.

São evidentes os benefícios da substituição de parte do clínquer por material de processamento energético menos dispendioso, abrindo caminho ao reaproveitamento de subprodutos e resíduos de outros processos. A redução do consumo de cimento torna mais sustentável a sua produção, reduzindo conseqüentemente a extração de jazidas naturais além de atuar na mitigação das emissões de CO₂. No relatório do Sistema de Estimativas de Emissões de Gases do Efeito Estufa (SEEG) do Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA) de 2017 retrata a redução de 15,90% entre 1990 e 2015 nas emissões de gases do efeito estufa devido ao aumento do uso de aditivo mineral que são alternativas técnicas para redução do uso de clínquer.

Com a decorrência da modificação na estrutura morfológica da pasta eliminam os efeitos prejudiciais intrínsecos em nível molecular, pertinentes a limitações em termos do seu desempenho, leva-se a corrigir fatores como o calor de hidratação, alta retração hidráulica, baixa fluidez, densidade com o empacotamento dos grãos, redução dos poros pelo refinamento reduzindo a permeabilidade preservando a integridade estrutural, visando assim, elevadas resistências.

O efeito filler e da reação pozolânica, geram interação entre as partículas com produção de compostos hidratados (C-S-H), ocorrendo densificação na matriz cimentícia de forma a ocasionar redução da porosidade contribuindo para o aumento da resistência mecânica. Proporciona mudança na distribuição e estrutura dos poros promovendo refinamento da microestrutura da pasta. (ISAIAS e GASTALDINI, 2004).

Neste contexto, o presente estudo destaca a substituição parcial de cimento por resíduos provenientes de processos industriais com reação pozolânica (argilas calcinada e cinza do lodo de ETA). Silva (2004), Cordeiro (2006), Gonçalves (2005), Medina (2011), Ribas (2014), Teodoro (2016), Sabir, Wild e Bai (2001), Chakchouk *et al.* (2009), Pardal, Pochard e Nonat (2009), Muller *et al.* (2015) que utilizaram cimento com adições minerais com potencial reativo ou de efeito fíler para desenvolvimento de matrizes cimentícias duráveis alcançando resistências cada vez mais elevadas podendo prolongar a vida útil das estruturas.

As pozolanas reagem com hidróxido de cálcio (CH) resultante da hidratação do cimento, formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (C-S-H, CASH) adicionais que

se formam nos poros e diminuem o teor de CH. O C-S-H adicional promove melhor desempenho mecânico e durabilidade desses compósitos de acordo com BARATA e DAL MOLIN (2002) e SILVA (2009).

Sabir, Wild e Bai (2001), relatam que o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento pode ser prejudicial à durabilidade e não traz contribuição para a resistência, pode ser lixiviado facilmente por ser solúvel deixando a estrutura da pasta porosa e permeável. Apesar de conferir pouca resistência ao meio, o hidróxido de cálcio o torna alcalino sendo um dos responsáveis pela passivação das armaduras, e também muito propício a carbonatação.

Pesquisas supracitadas relacionadas ao controle tecnológico lançam mão de técnicas com material suplementar cimentício para melhoria da resistência tornando argamassas e concretos impermeáveis aos agentes agressivos conferindo vida útil prolongada.

São vários os materiais suplementares que podem ser inseridos em processos tecnológicos do concreto, tendo em vista as inúmeras possibilidades, entre insumos naturais que recorre à ativação térmica para desenvolver fase vítrea e moagem. Os resíduos artificiais e subprodutos industriais e agroindustriais podem precisar de beneficiamento na utilização como pozolanas, são matérias-primas que possuem em sua constituição sílica e alumina que promovem ativação pozolânica ou empacotamento.

Uma das primeiras adições de potencial pozolânico a ser utilizada foi a cinza vulcânica, posteriormente avançaram para escória granulada de alto forno, cinza volante, sílica ativa, metacaulim, cinza da cana-de-açúcar para a produção da sílica, argila calcinada, pó de quartzo, resíduo de construção e demolição e entre outros para melhoria das propriedades do concreto convencional.

A escória granulada de alto forno da indústria metalúrgica do ferro-gusa, bem granulada é amorfa, decorrente da desordem estrutural após ativação térmica, desenvolvendo propriedades pozolânicas e cimentante, possui teor de cálcio elevado, porém quando resfriada lentamente ao ar formam distintas fases cristalinas isenta de capacidade aglomerante, se solidifica necessitando de britagem.

Segundo John e Agopyan (1998) a escória é classificada de acordo com a relação de CaO/SiO_2 em ácidas (<1) e básicas (>1). Ainda segundo o autor a escória de alto forno não possui atividade aglomerante, porém misturada a produtos químicos se transformam, elevando-se o pH, com as funções de dissolução e precipitação influenciando as fases hidratadas.

As cinzas volantes, subprodutos da combustão de carvão mineral em usina termoelétricas são grãos extremamente refinados, de acordo Macedo (2009). É uma pozolana bastante empregada na fabricação do cimento, seus efeitos para o preenchimento propicia maior dispersão aos grãos de cimento aumentando a área de interação das fases anidras com a água, o efeito nucleador precipitam os hidratos na superfície das partículas de cinza volante (HOPPE, 2008).

A sílica ativa ou microssílica advém de processos metalúrgicos, é um poderoso material pozolânico composto essencialmente de sílica reativa (dióxido de silício) com elevada finura em torno de $20,000 \text{ m}^2/\text{Kg}$ (VASKE, CAMPAGNOLO e DAL MOLIN, 2008), tem forma das partículas esféricas conferindo na colmatação entre cimento o preenchimento por gel de silicato de cálcio resistentes pelos efeitos da adição pozolânica nas misturas potencializando o efeito microfíler, pois conforme Vaske, Campagnolo e Dal Molin (2008) suas partículas são de 50 a 100 vezes menor que a do cimento permitindo o refinamento dos poros. Proporciona desempenho mecânico excelente reduzindo o consumo de aglomerante permitindo resistência e durabilidade ao concreto.

Segundo Vaske, Campagnolo e Dal Molin (2008), o efeito físico da sílica ativa é decorrente da finura com preenchimento dos espaços vazios, diminuindo a capilaridade, o que proporciona maior densificação da pasta de cimento.

Outro material pozolânico que é possível agregar mais valor aproveitando o potencial reativo com o hidróxido de cálcio pelo beneficiamento é a argila calcinada ativada pela calcinação entre 550°C e 900°C de acordo com TIRONI *et al.*(2013), desordenando sua estrutura decorrente da amorfização com potencial de ativação, as fases vítreas das argilas são fatores que influenciam na reatividade. Conforme Leite e Dal Molin (2002) os procedimentos de queima aumentam a porosidade e sua superfície ativa e a temperatura de queima deve ser inferior à de fusão.

A determinação da atividade pozolânica das argilas calcinadas depende da quantidade e tipo dos minerais argilosos, das impurezas inerentes a ela, do tratamento térmico para sua ativação e da área específica obtida após a calcinação (TIRONI *et al.*, 2013).

As argilas comumente utilizadas tem sido a cerâmica vermelha desenvolvidas em blocos, tijolos, telhas, lajotas que são responsáveis por quantidades expressivas de resíduos descartados deliberadamente sem destino sustentável que possam agregar máximo valor as

sobras desses materiais industrializados. Um dos fatores determinantes para as propriedades finais é em relação à temperatura de queima residual e seu resfriamento no forno.

O metacaulim é uma classe de material pozolânico calcinado entre 700° e 800°C uma argila caulínica resultante da calcinação do caulim modificando a caulinita e suas variedades polimórficas culminando ao desarranjo da estrutura conferindo a argila reatividade pela desidroxilação (NASCIMENTO, 2009).

O lodo de ETA proveniente do tratamento de água necessário para o abastecimento populacional é classificado como um resíduo não inerte rico em materiais de silicatos, matérias orgânicas, e reagentes químicos aplicados na purificação da água segundo (RODRIGUES e HOLANDA, 2013). Os produtos químicos utilizados no tratamento podem resultar em teores de ferro ou alumínio elevados.

A utilização do Lodo na construção civil pode contribuir para a viabilização do descarte de forma sustentável, reduzindo de forma consciente o acúmulo da produção diária do lodo nas estações de tratamento da região de Manaus, na qual atualmente, segundo Santos (2016) é em torno de 17 toneladas de lodo considerando apenas uma das quatro estações de tratamento em funcionamento na região. As formas mais usuais para inclusão do lodo estão voltadas em sua grande maioria para fabricação de materiais cerâmicos em até 50% da massa para fabricação de tijolo, telhas e blocos cerâmicos. E como adição ao clínquer, mostra-se interessante na fabricação de cimento sendo adicionado em seu processo fabril na etapa de homogeneização das matérias primas.

No estudo de Tafarel *et al.*, 2016 o lodo como passivo ambiental foi adotado em 5% de agregado miúdo por lodo conseguindo desenvolver condições satisfatórias de resistência atingindo 15,5 Mpa, e pode ser usado com fins não estruturais.

Outro segmento promissor na produção de materiais pozolânicos, acenando para o consumo dos resíduos e subprodutos gerados na cadeia produtiva do agronegócio vem da lavoura de cana-de-açúcar e arroz, decorrente da fabricação de alimentos, geração de biomassa para energia e combustível.

Do produto final da agroindústria da cana-de-açúcar existem o acúmulo de bagaço, fonte de fibras lignocelulósicas reutilizadas para queima em substituição ao óleo combustível, ou em forma de cinza pelo uso da pirólise formando um material inorgânico, utilizado em segmentos variados da economia na confecção de pneus, polietileno verde, e como suplementação a matriz cimentícia. (ZARDO *et al.*, 2004).

Da cinza da casca de arroz, um resíduo agrícola na suplementação com o cimento, extrai-se a sílica sintética utilizando um método sol-gel para produzir a sílica gel, conforme Lima (2009) a sílica contida da cinza da casca de arroz é em sua maioria retirada do resíduo em forma de silicato de sódio e posteriormente em ácido converte-se em gel.

As cinzas da casca de arroz e cinza da cana-de-açúcar como materiais pozolânicos tem compostos de silicoaluminatos amorfos contido em sua estrutura e por serem finos preenche os vazios no desempenho do concreto, argamassa e pastas, influenciam no empacotamento da mistura, e na reação com o hidróxido de cálcio (SOUZA, 2011).

Neste trabalho busca-se a utilização de argilas calcinadas oriundas do resíduo cerâmico industrial e de argila natural de caulim, e cinza do lodo de estação de tratamento (ETA) em substituição parcial ao cimento. Em que será avaliada a reatividade das argilas calcinadas e da cinza do lodo com hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento. São diferentes resíduos do processo de fabricação no âmbito de setores econômicos, e uma argila caulínica de forma a comparar as composições dos solos destas regiões. São três tipos de resíduos advindos do setor ceramista: um da região de Iranduba/AM proveniente de sobras da produção de tijolos; outros dois solos, da região de Porto Velho, resíduo processado de telha e tijolo; a cinza do lodo vem do abastecimento de água de ETA do PROAMA em Manaus; e a metacaulinita produzida em laboratório proveniente da extração mineral de argila natural do caulim da região de Manaus.

1.1 Objetivo

O objetivo principal desta pesquisa é estudar a atividade pozolânica de resíduos cerâmicos, cinza do lodo de ETA e argila calcinada.

1.1.1 Objetivos específicos

Produzir adições minerais para misturas cimentícias a partir de resíduos de olarias, argila calcinada e cinza do lodo de estação de tratamento de água.

Caracterizar físico-quimicamente as adições minerais quanto a sua reatividade pozolânica.

Produzir e caracterizar fisicamente pasta em diversos teores de substituição do cimento *Portland* pelas adições minerais produzidas.

1.2 Justificativa

A conscientização ambiental de todos os participantes do sistema econômico estimula medidas mitigadoras de fabricação e consumo de bens de produção que possam reduzir a degradação do meio ambiente. Promovendo assim, a inclusão de resíduos industriais e argilas calcinadas como adições minerais aos concretos e pastas cimentícias.

As pesquisas de centros tecnológicos como Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), empresas de construção e universidades demonstram que as tecnologias do concreto buscam versatilidades relacionadas aos materiais de construção com o intuito de atender a requisitos ambientais e sustentáveis. Contudo, subprodutos adicionados ao cimento são propostos como materiais alternativos, com possibilidade de inserção na cadeia produtiva, materiais descartados na natureza, oriundo de processos industriais. Resíduos cerâmicos e lodos provenientes das ETA's poderão ser utilizados como adição suplementar ao cimento *Portland* para consumo do hidróxido de cálcio. Com isso, a matriz de cimento pode ser enquadrada na linha de produtos ambientalmente amigáveis, reduzindo custo na obtenção de composições de qualidade, na produção de pastas, argamassas e concretos mais duráveis e resistentes, e que possam atender a demanda por construções sustentáveis.

A utilização de resíduos de setores industriais da Região Amazônica no desenvolvimento de materiais sustentáveis além de disseminar o conhecimento científico, promove expansão de novos setores de produção. Propondo confecção de produtos ambientalmente amigáveis empregados nos mais diversos tipos de moradias.

O estudo vem colaborar para redução das fontes poluentes provenientes dos gastos energéticos e geração de resíduos em âmbito regional. Vale ressaltar, que com a redução do consumo de cimento, componente principal da construção civil, menor será o acúmulo de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, um dos fatores determinante nas mudanças climáticas.

Desta forma, o presente trabalho pretende atender a duas vertentes que possam viabilizar este estudo, sejam sob os aspectos tecnológicos, ambiental e econômico haja vista a

possível redução de parte do clínquer ao serem utilizados os materiais cimentício suplementares.

O emprego das argilas calcinadas usadas como metacaulinitas em produtos cimentícios à base de cimento *Portland*, reduz o consumo propriamente dito deste aglomerante, além de melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas da matriz cimentícia, em seu estado endurecido.

O uso das argilas calcinadas como material pozolânico leva ao reaproveitamento de resíduos industriais, destinados ao descarte aleatório sem finalidade benéfica, de certa forma poluente, casos vistos nos gases de exaustão com cinza volante, das microsilicas de ferrosilício, ou materiais cerâmicos e lodos de estações de tratamento acumulados no meio ambiente de forma incorreta e prejudicial. Além disso, ainda se pode considerar como uma medida para mitigar as emissões de gases prejudiciais que contribuem para o efeito estufa ocasionando as mudanças climáticas, fenômenos que são consequências da industrialização desenfreada, sem considerar as questões ambientais.

Na atual conjuntura econômica, todos os segmentos industriais tentam manterem-se fortes, entretanto, as empresas procuram praticar uma política econômica baseada na iniciativa, criatividade, qualidade e custos reduzidos. O segmento da construção não é diferente, possui um setor concorrente e exigente, no qual impera a inovação com qualidade e custos mais reduzidos, entre outros fatores.

Diante disto, a substituição parcial do cimento na produção, de matrizes cimentícias por aditivos minerais, pode contribuir em redução de custos, viabilizando desta forma, o produto final economicamente ao mercado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O crescimento da indústria da construção civil tem se mostrado progressivo e inovador diante dos desafios impostos pelos setores de desenvolvimento Social/ambiental e econômico. Sendo assim, à medida que avança, novos processos construtivos são implantados e implementados no sentido de evitar que este segmento industrial provoque algum declínio em um destes setores.

O crescimento das indústrias da construção civil em geral ocorre em função da expansão da urbanização, que pode trazer em paralelo graves impactos ambientais, em virtude da produção acelerada do cimento com uso prolongado de materiais primas que compõe este aglomerante, bem como, com o descarte inapropriado dos resíduos construtivos. Concomitantemente, outras indústrias, como as agroindustriais, têm depositado de forma desordenada e em grande escala resíduos oriundos de seus processos de fabricações, que se transformam em imensas depredações ao meio ambiente.

Por outro lado, pesquisas crescentes têm despertado grande interesse atuando no campo de novos processos industriais em diferentes técnicas, com o uso de resíduos agroindustriais e da construção civil, em uma recombinação de suas propriedades com aplicação na produção de novos materiais ambientalmente viáveis.

Formas de descartes com aplicações de usos benéficos como a alteração do concreto de cimento *Portland* e argamassa estão se tornando comuns com resíduos oriundos da construção civil, reduzindo a pegada e o impacto desta indústria no ambiente natural, com a redução do volume deste rejeito em aterros sanitários (PARIS *et al.*, 2016).

Possibilidades de reaproveitamento e reciclagem podem agregar valor aos resíduos oriundos do processamento fabril e construtivo. Ao reutilizá-lo de forma suplementar, como adições minerais para argamassa e concreto, com propriedades semelhantes aos materiais convencionais, além disto, podem reduzir os impactos decorrentes do crescente consumo por parte do cimento.

Para mitigar questões por demandas de matérias primas e recursos naturais se desenvolvem materiais cimentícios de suplementação que podem ser encontrados em segmentos diversificados da economia seja agrícola, industrial, de entulho e demolição, resíduo de tratamento de água e vários outros. Alia-se mais conhecimento quando pesquisas se voltam a investigar a respeito de materiais cimentícios suplementares para saber a

eficiência e seus potenciais benéficos ao serem substituídos no cimento, quais são os de natureza pozolânica, a disponibilidade desses recursos que muitas vezes podem ser reaproveitados quando forem resíduos. O critério de fundamental importância para inicialmente identificar os materiais cimentícios suplementares (MSCs) é ter em sua fonte original de sílica e alumina, e partir para a investigação da pozolanicidade pela reação álcali-sílica consumindo o hidróxido de cálcio ao reagir com o cimento *Portland*.

Os materiais cimentícios suplementares (MCSs) encontram-se disponíveis em diferentes formatos, como argilas calcinadas, resíduos industriais, resíduos agrícolas e resíduos da construção, podem contribuir com suas propriedades físicas e químicas no arranjo de novos materiais, com a possibilidade de menor consumo de aglomerantes, custos reduzidos e minimização de impactos ambientais.

2.1 Materiais cimentícios suplementares

Os processos de fabricação se expandem a cada dia para suprir as demandas das exigências do desenvolvimento industrial, das necessidades básicas e das economias lucrativas, oriundos disso, os resíduos e subprodutos são as sobras de produção que podem ser beneficiados para obtenção de adição mineral com ativação pozolânica para serem utilizados na forma de materiais suplementares amenizando o ônus decorrente de custos onerosos com o passivo ambiental.

Pelo conhecimento mais apurado da ciência dos materiais se ampliam inúmeras possibilidades para utilização de argilas calcinadas, sílica ativa, escoria de alto forno, cinza volante, e cinzas agrícolas e de lodo em materiais cimentícios suplementares, referidos também por adição mineral pozolânica necessitando satisfazer requisitos normativos para substituir parte do cimento.

Segundo Paris *et al.* (2016) os materiais de cimentação suplementar são de duas categorias cimentantes com reação similar ao do *cimento Portland* em contato com a água, e pozolânicos de composição principalmente de natureza siliciosa que por si só não tem propriedade cimentante .

Segundo Aprianti *et al.* (2015) os materiais cimentantes suplementares são utilizados como materiais pozolânicos, que por intermédio da reação pozolânica aumenta a resistência, reduzem a permeabilidade e melhoram a durabilidade do concreto. Segui os autores em dizer

que pozolanas são materiais silicosos que se combina com o hidróxido de cálcio dependendo de seus constituintes para exibirem propriedades cimentantes.

Desta combinação alcalina-sílica se deriva o C-S-H, produtos que se expandem entre a água dos poros de cimento e dos agregados da sílica amorfa formando partículas cimentícias. As adições minerais nesse contexto vêm garantir eficiência nas dosagens potencializando dois efeitos de enchimento e de reação pozolânica recorrendo a produtos úteis da produção do campo e da cidade.

No campo os produtos agrícolas geram resíduos sólidos com potencial para materiais cimentícios suplementares (MCS), em sua grande maioria é fonte de sílica amorfa após incineração, dependentes do tempo de queima e da moagem maiores controladores dos efeitos químicos e físicos em meio ao cimento.

A disponibilidade de acesso e o conhecimento físico-químico para desenvolver o melhor desempenho são limitações para os MCS, haja vista os inúmeros materiais alternativos que podem ser viabilizados de variados setores para compor materiais cimentantes.

De forma estrutural os MCSs melhoram as propriedades mecânicas dando mais liberdade construtiva em *designe* e direcionando de forma precisa as aplicações conforme a característica e desempenho solicitados por projeto. Em termos econômico e ambiental recorrer aos resíduos, subprodutos e argilas calcinadas podem colaborar para possíveis reduções dos custos à medida que existe a substituição parcial do cimento, produto mais utilizado e poluidor da construção civil, por adições pozolânicas, além da possibilidade de amenizarem as taxas de emissões de CO₂, um dos problemas mundial que são solicitações frequentes dos ambientalistas em todo mundo.

Desenvolver materiais suplementares cimentícios podem resultar em soluções sustentáveis para a gestão dos resíduos rurais, industriais e da construção civil. As construções se beneficiam com melhores resistências mecânicas e tende a contribuir para a redução e direcionamento de resíduos extremamente danosos ao meio ambiente.

2.1.1 Escória granulada de alto forno

A escória granulada de alto forno é um subproduto resultante do processo de fabricação de ferro gusa, na sua composição tem as impurezas tidas como ganga composta de silício, alumina, manganês e cálcio que se combina com o minério de ferro que não se

encontra puro na natureza, com a queima do carvão é possível separar o ferro que se acumula no fundo do alto forno.

Quando resfriada ao ar cristaliza em forma bruta, escória bruta de alto forno, com distintas fases cristalinas assim não possui poder de aglomerante hidráulico e serve de material inerte. Ao ser resfriada com água se vitrifica formando escória granulada de alto forno não cristalina de acordo com PAL, MUKHERJEE E PATHAK (2003). Segundo Grzeszczyk e Janowska-Renkas (2012) a reatividade da escória depende do conteúdo da fase vítrea, composição química e finura.

Pal, Mukherjee e Pathak (2003) detalham as características físicas da escória com densidade aparente entre 1200-1300 kg/m³, é um produto de cor esbranquiçada, a finura dos materiais cimentantes está ligada com a área superficial, porém quanto mais fina mais dispendiosa, mas influencia na reatividade e aumento de água para alcançar forças maiores.

Na composição possui quantidade de sílica (30-40%), alumínio (8-13%), e óxido de cálcio (35-45%), o teor alto de cálcio o leva a desenvolver reações cimentantes, em substituição no concreto favorece os efeitos na trabalhabilidade, redução do calor desprendido controlando as fissuras térmicas, refinação dos poros densificando a microestrutura, elevação da resistência e durabilidade.

Comparada com a do clínquer a hidratação da escória é lenta, resultando em menor força inicial e maior ganho de força nas idades posteriores, segundo Bellman e Stark (2009) em decorrência disso se produz uma microestrutura mais densa e resistente ao ataque químico.

2.1.2 Cinza volante

A cinza volante é um subproduto residual do processo de combustão do carvão, durante a queima saem partículas junto aos gases de combustão capturadas antes da eliminação dos gases na atmosfera. O tipo do carvão, se betuminoso ou de *lignite*, influencia nos tipos de composição dos elementos compostos das cinzas. (SIDDIQUE, 2003).

Constituída de 50-90% de aluminossilicatos na forma não cristalina (FERREIRA). É considerada material cimentante em água devido concentração alta de cálcio em sua constituição segundo (CEZAR, 2011), tornando viável o uso na fabricação do cimento pozolânico.

Segundo Saraswathy *et al.*(2003) as características de finura por ativação térmica e peneiramento ou mesmo soluções básicas estimulam o processo de cimentação, alcançando maiores resistências a compressão sobre as que não foram ativadas.

Quando adicionado ao concreto potencializa efeitos na retração do tempo de pega, calor de hidratação, mais trabalhabilidade e maior coesão com menor porosidade e inibe a reação álcalis agregado.

Embora tenha retardo no desenvolvimento de resistência nas primeiras idades tem sua força acentuada nas idades posteriores, como é visto no estudo de Maslehuddin (1989) que avaliou a resistência à compressão e a corrosão. Foi utilizada uma mistura fina com adição de 0%, 20%, 30% de cinza volante com fator de água de 0,35, 0,40, 0,45, 0,50. Concluíram que em longo prazo se elevam a resistência de compressão e a corrosão no concreto, atribuído a densificação da estrutura da pasta devido à ação pozolânica entre a cinza volante e o hidróxido de cálcio.

Hwang, Noguchi e Tomosawa (1998) examinaram efeitos na reologia, resistência à compressão, e carbonatação de cinzas volantes em argamassa com teor de água de 0,3, 0,4, 0,5 com substituição de cinzas de 25% e 50%, os resultados mostraram o aumento na reologia com a proporção maior, e a força e carbonatação foram melhoradas quando se manteve constante o fator água/cimento.

Siddique (2003) observa que a compressão de concretos de cinza volante com 10%, 20%, 30%, 40%, 50% de substituição de agregado fino com cinza volante foi maior que na mistura de controle em todas as idades e aumentou com o passar do tempo atingindo 40 Mpa aos 28 dias, 51,4 Mpa aos 91 dias, e 54,8 Mpa aos 365 dias.

2.1.3 Silica ativa

Segundo Hoppe Filho (2017) são adições minerais de alta reatividade a sílica ativa, a sílica da casca de arroz e o metacaulim, elas têm como característica peculiar elevada área específica ajudando na fixação da cal na atividade pozolânica.

A sílica ativa se origina da fabricação da liga de ferro silício pela redução do quartzo e carvão em forno, composta de 85-90% de sílica amorfa.

É utilizada como material cimentício suplementar ao concreto desde as décadas de 70 e 80 está entre uma das principais pozolanas de alta reatividade, seus efeitos no concreto se dá pelo refinamento dos poros, propriedades mecânicas elevadas, coesão da pasta. As desvantagens estão relacionadas com o consumo de água, tendência a carbonatação quando o consumo do hidróxido de cálcio é elevado.

Segundo Gonçalves (2005) a sílica ativa já é comumente comercializada pela indústria do cimento enquanto a cinza volante e a escória de alto forno não possuem produção suficiente para suprir a demanda fabril do cimento.

2.1.4 Cinza da casca de arroz

Os cinco principais produtores de arroz são China, Índia, Indonésia, Bangladesh e Vietnã. A estimativa mundial da produção de arroz pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) em 2017 está em torno de 480.72 mil/t.

Uns dos MCS provem da casca do arroz (CA), ela é um resíduo sólido agrícola gerado do processo de refinação, quando a casca é queimada 20% em peso da casca são recuperados como cinza e mais de 75% em peso é a sílica (MADANDOUST *et al.*, 2011). A casca de arroz gerada da refinação não tem utilização direcionada no ramo alimentício por possui altas concentrações de sílica na sua constituição, havendo na incineração o meio mais viável para a redução deste resíduo para ser empregada em outros segmentos como geração de energia ou ainda com potencial para servir de pozolanas.

A casca do arroz é empregada como fonte de energia, quando não é absorvida à geração de outros produtos é direcionada a aterros causando desastre ambiental, não sendo extraído totalmente o potencial econômico deste resíduo agroindustrial, pois pode ser beneficiado convertido em matéria-prima para confecção de peças cimentícias incorporadas como material cimentício suplementar, que são saídas para a gestão de resíduo no setor.

O beneficiamento a transforma em cinza por incineração variando a cor conforme o tempo e temperatura de queima controlada entre 600°C e 800°C, com resfriamento lento ou rápido, a torna altamente reativa configurando uma composição essencialmente de sílica amorfa com percentual de 85-90% ponderal (GONÇALVES e BERGMANN, 2007). No entanto, estas concentrações dependem além das já citadas, de fatores de plantio como condições geográficas, tipo de terra, tipo de arroz e ano de colheita.

A cinza da casca de arroz em contato com o cimento favorece as propriedades cimentícias devido à reatividade da sílica amorfa com o hidróxido de cálcio (CH). A sílica amorfa ou cristalina é dependente da queima de forma eficiente e do controle de finura. As partículas que possui tamanho entre 5 a 10 μm conforme Sensale (2010), obtidos pelo processamento de moagem, influenciam na reação química em relação ao CH um produto de hidratação que interage com a adição mineral formando mais silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) secundários. (APRIANTI *et al.*, 2015).

As cinzas da casca de arroz substituídas como adição mineral em concretos são bastante exploradas, visto na pesquisa de Aprianti *et al.* (2015), na qual demonstra vários estudos com esta temática de cinza de arroz como material suplementar apresentando a resistência padrão do concreto com esses materiais dentro da faixa de resistência dos concretos convencionais demonstrados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1- Proporções de mistura de concreto contendo cinza varia combinações

Proporção de mistura selecionada de concreto com cinza de arroz de acordo com a força de compressão*								
Mix No.	Cimento	cinza de arroz (%)	Super plastificante (SP)%	Água	Agregar		Resistência ao compressão de cubo de 28 dias (Mpa)	Ref.
					Bem	Grosso		
1	376	5	1.0	210	844	951	35.4	Madandoust et al. (2011)
2	393	10	0,5	165	723	1018	40.0	Sensale et al.(2010)
3	481	10	0,9	162	690	1050	47,8	Hesami et al. (2014)
4	420	15	1.0	189	815	995	46,9	Ramezaniapour et al. (2009)
5	550	15	1.1	162	710	180	53	Mahmud et al. (1997)
6	1067	15	1.0	628	1.997	4283	50	Nagrale et al. (2012)
7	889	15	1.1	628	2.176	4268	42.8	Nagrale et al. (2012)
8	300	20	0,9	250	94	1456	33,5	Rahman et al. (2014)
9	400	25	0,9	250	150	1400	42,9	Rahman et al. (2014)
10	277	30	1.1	210	844	951	26.6	Madandoust et al. (2011)

* Unidade = kg / m³.

Fonte: (APRIANTI *et al.*, 2015).

2.1.5 Bagaço da cana-de-açúcar

Importante setor do agronegócio brasileiro a cana-de-açúcar produzida em 2017 chegou a 647,6 milhões de toneladas, é o principal produtor mundial dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). O emprego da produção é direcionado para fabricação de açúcar, biocombustível e geração de energia.

Vários efeitos são alcançados usando este material suplementar ao cimento *Portland* principalmente em propriedades mecânicas e durabilidade, além do calor gerado na hidratação cimentícia, tornando-se um atrativo a adição de cinzas no cimento amenizando impactos ambientais, e recriando possível nicho de mercado no setor econômico.

Estes materiais pozolânicos podem melhorar a resistência e as propriedades de durabilidade do concreto de alto desempenho, isso se deve ao fato de a adição mineral reagir com o hidróxido de cálcio produzido pela hidratação.

Os custos do concreto com o uso das cinzas também decaem conforme estudo de Akram, Memon e Obaid (2009), as cinzas como modificador de viscosidade em concreto auto compactivo tem custo de 35,63% menor que no concreto de controle com resistência em ambos acima de 34 Mpa.

Rukzon e Chindaprasirt (2012) combinaram cinza de bagaço finamente moída com percentuais de 30% no cimento como substituição verificou-se que a resistência à penetração de cloreto melhora significativamente se efetivar a reação pozolânica aumentando a precipitação de produtos hidratados diminuindo o hidróxido de cálcio. A resistência em relação à referência aumentou entre 101 a 105% com faixa de compressão de 65,65-68,6 Mpa aos 28 dias.

Foram testadas as propriedades físicas do concreto com substituições de 10,20 e 30% no cimento do tipo I por cinzas do bagaço com fator de água cimento de 0,5 e 350 Kg/m³ reduziram a permeabilidade do compósito à medida que aumentou a quantidade de cinza, elevando a resistência em 113%. (CHUSILP, JATURAPITAKKUL e KIATTIKOMOL, 2009).

2.1.6 Argilas Calcinadas

As argilas calcinadas são uma alternativa de material pozolânico para serem usadas como materiais cimentícios suplementares existem a necessidade de conhecer melhor a atividade pozolânica dos materiais alternativos que sejam menos dispendiosas e mais sustentáveis para a produção de uma matriz cimentícia.

As argilas são materiais que passam por essas comprovações quanto ao potencial de reatividade. Em seus componentes elementares estão a sílica e alumina que após sofrerem ativação térmica controlada e serem finamente dividida são estimulados a reagir com o hidróxido de cálcio na presença de água para formar compostos com propriedades de cimento, meio direto de atestar o seu potencial pozolânico devido à reação entre CH e pozolana.

As adições agem diretamente na redução do hidróxido de cálcio (CH) produzido na hidratação do cimento, segundo Sabir, Wild e Bai (2001) o CH liberado não contribui significativamente para a resistência prejudicando a durabilidade do compósito, a eliminação ou redução da *portlandita* por meio dos materiais cimentícios suplementares são essenciais para adquirir durabilidade e resistência nas pastas.

Os depósitos comuns de argilas são uma mistura de minerais de argila, quartzo, calcita, feldspato, óxidos, sulfetos dentre outros que se apresentam em diferentes porcentagens ocasionando reatividades distintas. (HABERT, 2009).

Esta pozolana é bastante usada desde a antiguidade até os tempos atuais, evidenciando a durabilidade das construções antigas por intermédio da adição das pozolanas natural ou artificiais em suas misturas frente às construções atuais de cimento *portland* com alguns casos de deterioração decorrente da falta de durabilidade. (MALINOWSKY, 1979).

Estas argilas são ativadas termicamente em 500°C e 900°C causando a desidroxilação de minerais argilosos para obter fases de aluminossilicatos amorfo, evitando a formação de precursor de mulita que são fases cristalizadas. As fases amorfas que reagem com o hidróxido de cálcio na presença de água produzindo C-S-H e hidratos de alumina produtos que densificam a matriz e elevam a resistência.

Outro parâmetro importante para avaliar um material pozolânico tem sido a resistência à compressão, nos estudos de Habert *et al.* (2009) retratado na Tabela 2-2. São avaliadas as resistências das argilas calcinadas considerando o fator de calcinação para uma proporção de 30% de substituição no cimento, considerando tipos diferentes de minerais de argilas ativados

em diferentes temperaturas, pois possuem tempo de ativação térmica e recristalização diferenciados.

Tabela 2-2- Resistência à compressão de argamassa de argila calcinada

Ar-A*	Resistência à compressão (MPa)						
Dias de cura	500 °	600 °	700 °	750 °	800 ° C	Ref OPC	
1	13,9	14,9	15,8	15,7	16	24,6	
7	28,1	30,2	33,3	31,3	33,7	44	
28	41,1	45,7	45,7	47,4	47,8	58,4	
Ar-B*	Resistência à compressão (MPa)						
Dias de cura	500	600	700	750	800	Ref OPC	
1	14	14,8	16,1	16	16,4	24,6	
7	29,2	30,2	34,3	32,8	33,3	44	
28	42	43,1	49,8	48,1	48,2	58,4	
Ar-C*	Resistência à compressão (MPa)						
Dias de cura	600 °	700 °	750 °	800 °	850 °	900 ° C	Ref OPC
1	15,3	16,7	16,3	17	16,2	16	24,3
7	27,2	29,4	30,3	30,7	31,5	30,6	44,1
28	40,7	41	43,6	43,9	41,3	43	59,9
Ar-D*	Resistência à compressão (MPa)						
Dias de cura	500 °	600 °	700 °	800 °	850 °	900 ° C	Ref OPC
1	14	14,7	16,2	17,5	16,9	17	24,3
7	30,3	31,5	34,7	35,9	32,4	29,6	44,1
28	40,3	41,4	46,5	56,8	48,8	43,3	59,9
Quartzo	Resistência à compressão (Mpa)						
Dias de cura	1 d.	7 d.	28 d.				
	15,9	28,3	41,8				

Fonte: (HABERT, 2009). *minerais em cada argila: Ar-A = caunita; Ar-B = Illíta; Ar-C = caulinita+ca-montimorilonite+calcita; Ar-D = argilas *palygorskite*+ *montimorilonite*+*caulinite*+*calcite*.

Tais resultados demonstram que a calcinação alterou a resistência em todos os tempos de cura. As Illítas tiveram melhor reatividade na temperatura de 700°C, a caulinita obteve resistências melhoradas acima de 750°C, a *montimorilonite* tornou-se reativa em 800°C e acima de 850°C decaíram as resistências, mostrando ser a temperatura de calcinação controlada, os tipos de argilas e quantidades requisitos de fundamental importância para a reatividade das argilas.

2.1.7 Cinza do Lodo

Em decorrência do saneamento básico as exigências para o abastecimento de água para a população devem seguir padrões de potabilidade que são conseguidos por meio de processo convencional de tratamento de água, usando operações de coagulação, floculação, sedimentação e filtração.

É gerado em consequência dos tratamentos de água o lodo de estação de tratamento, um resíduo úmido composto por matéria orgânica, espécies metálicas e produtos químicos (Na, cal, sulfato de alumínio ou cloreto férrico) (BOTERO, 2008). Além de siltes, argilas, areias e sólido suspensos. O lodo representa cerca de 0,3% a 1% do volume de água tratada (STEIN, 2016).

A característica do lodo depende da qualidade físico-química da água captada, materiais inertes e orgânicos, e dos produtos que envolvem o tratamento de acordo com Hoppen *et al.* (2006).

O acúmulo diário gerado pelo abastecimento de uma ETA das quatro existentes em Manaus é de 17 toneladas de lodo segundo (SANTOS, 2016). O problema do resíduo da indústria do tratamento de água se torna evidente, exigindo legislações severas para serem destinadas de forma correta evitando cursos de água, as possíveis disposições incluem a reciclagem e/ou a reutilização com uso em fabricação de cimento ou concreto e em tijolo.

A reutilização do lodo é totalmente viável visto que ele já vem sendo utilizado na indústria da cerâmica vermelha. Outro caminho favorável para reciclagem desse resíduo é ser usado como material cimentício suplementar, para isso, é primordial caracterizar o lodo antes de ser substituído parcialmente no cimento, para a finalidade de MCS o lodo passa por ativação térmica transformando a estrutura em fase amorfa. As fases principais encontradas após a calcinação são sílica, alumina e ferro, componentes das adições pozolânicas, requisito importante para substituição em matrizes de cimento.

Stein (2016) pondera que a adição mineral combinada com cimento e a cal pode assegurar uma melhora das características técnicas do concreto no estado fresco e endurecido.

Alguns resultados com adição de lodo no concreto são encontrados na literatura, com substituições de até 4, 8 e 10% de lodo de ETA por agregado miúdo, Hoppen *et al.* (2006), chegou a resultados de resistência mecânica respectivamente de 27MPa para 4 e 8% e de 15 Mpa para a proporção de 10% podendo ser utilizado em concreto não estrutural.

Na pesquisa de Silva (2008) foi usado em concreto asfáltico usinado a quente como fíler o lodo de ETA foi calcinado a 300°C substituído ao cimento *portland* em 50% e 70% de lodo obtendo elevação na resistência mecânica.

Gastaldini *et al.* (2015) substituíram no cimento cinzas do lodo de ETA em proporções de 5-10-15-20-25-30% com relação de água cimento igual, em relação a amostra padrão obteve-se aumento de 30% na resistência a compressão.

2.2 Pozolanas

Os materiais pozolânicos são sílico ou sílico-aluminosos que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente moído e na presença de água, fixam o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades hidráulicas (NBR 11172, 1990).

As pozolanas são adições minerais de origem natural e artificial, e que inicialmente até a década de 60, eram retiradas de rochas vulcânicas, cinzas volantes e argilas calcinadas. À medida que os estudos avançam na descoberta de novos materiais que tenham afinidade química com o hidróxido de cálcio do cimento hidratado, surgem mais materiais como, por exemplo: sílica ativa, cinza da casca de arroz, finos resultantes da combustão de carvão pulverizado ou granulado, rejeito do carvão mineral dentre outros.

Segundo Aitcin (2000), a sílica ativa é processada da fabricação do silício metálico, ligas de ferro/silício e ligas de silício. No estudo de Silva, Felix e Machado (2016) demonstram resultados com teores de 2,5%, 1,5% e 0,5% chegando a resultados entre 37 e 41 MPa aos 28 dias ressaltando a redução da porosidade e elevação da resistência mecânica.

O produto da queima da casca do arroz é altamente reativo similar à sílica ativa, porém é necessário que haja uma queima controlada desenvolvendo o estado amorfo da estrutura cristalina. Pesquisas desenvolvidas por Cordeiro (2006) e Pinheiro (2016) demonstram importantes estudos do potencial pozolânico desses materiais tanto nas propriedades mecânicas quanto no consumo do hidróxido de cálcio na adição ao cimento.

As cinzas volantes como substituição parcial do cimento, corrigem a cinética de suas reações ao controlar a elevação de temperatura característica das reações pozolânicas e de hidratação do cimento, amenizando fissuras térmicas. Salum (2016) avaliou a substituição de teores de 0%, 15% e 30% em substituição ao cimento em concretos ensaiados aos 28 dias,

com resultados satisfatórios na redução do efeito térmico, consumo baixo de cimento e resistência de até 45 MPa.

Conforme NBR 12653 (2012) enquadram-se os materiais pozolânicos de acordo com as classes e requisitos químicos e físicos seguintes, visto nas Tabela 2-3 e Tabela 2-4.

Tabela 2-3- Classes dos materiais pozolânicos.

Classes	Materiais que atendem os requisitos
N	Pozolanas naturais, materiais vulcânicas, terras diatomáceas, argila calcinada.
C	Cinza proveniente da queima de carvão betuminoso
E	Cinza proveniente da queima de carvão sub-betuminoso e qualquer material que difere das classes anteriores

Fonte: NBR 12653/2012.

Tabela 2-4- Requisitos químicos e classes dos materiais pozolânicos

Propriedade	Classe de materiais pozolânicos		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis, em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$
Exigências físicas			
Material retido na peneira de malha 45 μm	≤ 34	≤ 34	≤ 34
Índice de atividade pozolânica:			
➤ Com cimento aos 28 dias	≥ 75	≥ 75	≥ 75
➤ Com água requerida	≤ 115	≤ 110	≤ 110

Fonte: NBR 12653/2012, valores em porcentagem (%).

O estudo das pozolanas mostra que as propriedades mecânicas das misturas cimentícias são potencialmente melhoradas ao influenciar as reações de hidratação, devido sua reatividade com o cimento considerando suas composições, bem como, o efeito de preenchimento na porosidade capilar, efeitos *filler*, observadas nas argamassas. A substituição

parcial do cimento por pozolanas produz a reatividade que controla a quantidade de hidróxido de cálcio produzido pelo processo de hidratação, um dos primeiros que é solubilizado e lixiviado pela água (NEVILLE, 2016).

Melo Filho (2012) cita que uma das principais finalidades dessas adições minerais é promover reações pozolânicas, as quais consomem o hidróxido de cálcio (CH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e atua como *filler* aumentando a densificação da matriz. O consumo do hidróxido de cálcio gerando composto hidratado aumenta a resistência mecânica da matriz em longo prazo e durabilidade, devido à transformação em produtos mais resistentes e refinamento dos poros.

Cordeiro, Rocha e Toledo Filho (2013) comprovaram que o *filler* melhora a resistência nas primeiras idades com aceleração do processo de hidratação, e nas idades mais avançadas as pozolanas atuam com o refinamento de poros ao substituir parcialmente o cimento por adições.

A vantagem técnica, segundo Sabir, Wild e Bai (2001), da reação das pozolanas junto à pasta cimento, tem sido a redução do hidróxido de cálcio (CH) no processo de hidratação acelerando as reações e gerando hidratos de silicato de cálcio, que combinados com o efeito de preenchimento favorecem as forças de resistência e a valorização da durabilidade. Seguem os autores que a quantidade necessária de substituição dependerá do grau de pureza do material pozolânico e de quanto de hidróxido de cálcio o cimento produz. Enquanto que, a pozolana atua no refinamento de poros favorecendo a durabilidade e força pelo fato da diminuição dos vazios tornando a estrutura menos permeável a soluções agressivas.

Nas pesquisas de Lima e Toledo Filho (2008) e Melo Filho (2012) usaram metacaulinita para compor um compósito com fibras naturais, nesse contexto torna-se indispensável o emprego da pozolana, como técnica de tratamento na composição da matriz cimentícia, para melhorar o desempenho do compósito além de proteção da fibra em ambiente alcalino do cimento garantindo sua durabilidade, atuando diretamente no controle do hidróxido de cálcio livre que agride o lúmen e as paredes das fibras enfraquecendo a estrutura.

2.2.1 Métodos para verificação da pozolanicidade

Pelas propriedades físicas, químicas e mecânicas a reatividade pozolânica pode ser investigada utilizando métodos classificados em diretos e indiretos. O método direto monitora

a reação pozolânica pela variação de redução do hidróxido de cálcio ao longo do tempo conduzido por análises pelos ensaios de difração de raios-x, análise de termogravimetria, ou métodos químicos. (DONATELLO, TYRER e CHEESEMAN, 2010).

Os métodos diretos validam os métodos indiretos, este último tem a atividade pozolânica confirmada por análises de resistência à compressão, condutividade elétrica ou liberação de calor por calorimetria. (DONATELLO, TYRER e CHEESEMAN, 2010).

Os métodos alternativos de análise ajudam na compreensão dos mecanismos que envolvem a atividade pozolânica, segundo Zampieri (1989), Coutinho (2006), Silva (2007), Christófolli (2010), e Pinheiro (2016) podem tê-los como parâmetro para investigação da qualidade da pozolana:

Pozolânicidade - Métodos baseado na combinação da cal com a pozolana:

O Método de Chapelle:

- ✓ Método baseado na combinação da cal com a pozolana. Quantifica o consumo do hidróxido de cálcio pela cal por dissolução seletiva, quanto mais rápido e eficiente for esse processo mais reativa é a pozolana. É similar ao *Fratini*, consiste no aquecimento (90° C) de moléculas em 250g de água sem dióxido de carbono, contendo 1 grama material pozolânico e 1 grama de óxido de cálcio, ocorrendo consumo mínimo de 330mg de CaO/g da amostra para haver pozolanicidade.

O Método de *Fratini*:

- ✓ É um método direto de avaliação da pozolanicidade, determina o teor de óxido de cálcio e a alcalinidade total de uma solução, por química de titulação, de 20g de material cimentício em 100 ml de água destilada, coloca-se em estufa durante 7 e 15 dias a 40°C, para definir a concentração de íons Ca^{+2} e íons OH^- , a alcalinidade é dosada por reagentes de qualidade analítica com porcentagem em massa de mistura como a de HCl (ácido clorídrico) e alaranjado de metila, e de EDTA (Sal dissódico di-hidratado de ácido etilenodiaminotetraacético)

com Patton e Reeders, e por intermédio do gráfico de pozolanicidade (NBR 5753, 2016) aponta se o cimento é considerado pozolânico.

Teste de cal saturada:

✓ Considerado os procedimentos na pesquisa de Donatello, Tyrer e Cheeseman (2010), o autor enfatiza ser um método direto, e uma versão similar ao teste de Frattini sem envolver cimento na mistura de análise. Em que a pozolana é adicionada em solução de cal saturada, esta solução é uma mistura de cal seca ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com água sem a presença de cimento. A quantidade de cal fixada pela pozolana é determinada pela medição de cálcio dissolvido residual, encontrado por intermédio da titulação química de complexometria envolvendo reagentes de qualidade analítica.

Difração de raios-x:

✓ Método de Reitveld introduzido em 1969 por Hugo Reitveld simulando um perfil teórico difratométrico baseado na identificação das fases estruturais dos constituintes e do refinamento dessas fases cristalinas aproximando os picos teóricos do difratograma real da amostra. Pinheiro (2016) refere-se à difração como uma técnica para identificação de fases qualitativa visando identificação das proporções de fases quantitativa da mistura. Por meio do refinamento da difração de raios-x pode ser medida a quantidade de material amorfo da amostra.

Termogravimetria:

✓ O método direto de análise por termogravimetria e termodiferencial registra por meio dos valores teóricos da perda de massa a quantidade de hidróxido de cálcio puro na pasta ou argamassa com pozolana, ao analisar a presença do pico endotérmico de sua concentração na temperatura entre $400^\circ\text{-}500^\circ\text{C}$. São técnicas calorimétricas para determinar o consumo de hidróxido de cálcio e

calor de hidratação. Utiliza uma termobalança que é uma combinação de uma balança analítica eletrônica com um forno, um programador de temperatura e um computador para controle. Para quantificar os teores de perda de massa nas curvas de TG é aconselhável registrar a curva da termogravimetria derivada (DTG) que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. (PILAR, 2012).

Índice de atividade pozolânica - Métodos baseado no índice de desempenho com cimento *Portland*:

- ✓ Método químico restrito ao cimento *Portland* fundamentado na capacidade de fixação do hidróxido de cálcio pela pozolana, averiguando a compatibilidade entre o cimento e a pozolana, envolve a moldagem e rompimento em 28 dias, o índice de atividade é encontrado pela razão entre as resistências médias do cimento com pozolana e a composição apenas com cimento devendo ser maior que 80%.

A termogravimetria demonstra a variação de massa em função da temperatura identificando a decomposição química do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) perdendo água por desidroxilação na temperatura acima de 400°C . É o procedimento que detalha a principal propriedade da pozolana, mostrando se há reação ou combinação com o hidróxido de cálcio, resultando em produtos extras de silicato de cálcio hidratado mais estáveis do cimento hidratado concluem os autores Oliveira *et al* (2004).

Na pesquisa de Cordeiro, Rocha e Toledo Filho (2013) demonstram que pelas curvas de DTG e DTA, faz-se a identificação da quantidade dos produtos formados na hidratação das pastas utilizando faixas de temperatura da curva de termogravimetria (TG), obtidos na perda de massa devido ao processo de desidratação das fases expressas nas temperaturas, indicando a existência de reações pozolânicas.

Os métodos térmicos ou de difração fornecem uma avaliação robusta da atividade pozolânica dos materiais (DONATELLO, TYRER e CHEESEMAN, 2010). Para avaliação nesta pesquisa das pastas hidratadas com elevados teores, estes dois métodos diretos analisaram o comportamento dos produtos hidratados com pozolana considerando a redução

do hidróxido de cálcio, associando a pozolanicidade da adição mineral pelo teste de cal saturada no qual faz a verificação do consumo individual do hidróxido de cálcio pela pozolana.

2.2.2 Efeito das adições minerais

As características das adições minerais naturais ou industriais modificam as propriedades da matriz de cimento, porém é essencial promover uma perfeita combinação para garantir as melhores propriedades à estrutura, uma vez que algumas adições podem comprometer a durabilidade pelo consumo da reserva alcalina, e ao fato de ocorrer a carbonatação gerada pelo consumo do hidróxido de cálcio.

Entre as adições minerais com alto potencial reativo estão: a sílica ativa e derivações em nanossílica, cinza da casca de arroz e o metacaulim considerados pozolanas com alta capacidade de transformação da pasta de cimento e estrutura interna do concreto (TEODORO, 2016).

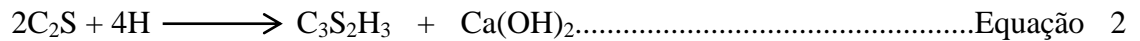
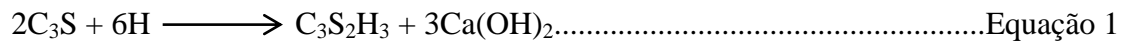
A pasta do cimento *Portland* tem sua microestrutura modificada pela incorporação da adição mineral com o aparecimento de produtos hidratados, devido à reação pozolânica do material atuante em finalizar produtos cimentantes. Elas agem quimicamente desenvolvendo sua reatividade ou em função do efeito físico por meio da finura no empacotamento granular.

As reações pozolânicas são características de estruturas amorfas em desarranjo atômico, visto em compostos com silício e alumínio ou argilomineral que tenham sua reatividade favorecida em meio básico ($\text{pH}=12$) (ZAMPIERI, 1989).

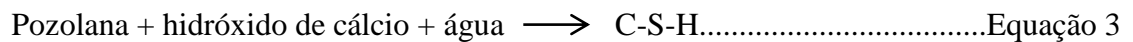
A cinética da reatividade está vinculada também à sua mineralogia e a área de reação, da decorrência de fixação da cal em relação a grande quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na pasta de cimento. A elevada concentração do hidróxido de cálcio na pasta de cimento enfraquece a estrutura do material prejudicando a resistência e durabilidade, sendo um composto sensível à carbonatação conclui (ZAMPIERI, 1989).

Com a atuação da adição mediante a diluição dos minerais do cimento há o controle de fissuras térmicas, e da temperatura em proporções diretas as quantidades de substituição de adição conforme Mehta e Monteiro (2008). Surgem ao longo do tempo, compostos mais resistentes e compactos gerados da reação química do hidróxido com a fase vítrea da adição

mineral equação 3, chamados de silicatos e aluminatos hidratados mecanicamente mais resistentes, diferentes dos compostos de hidratação do cimento *Portland* equação 1 e 2.



A estrutura amorfa da pozolana reage com o hidróxido de cálcio resultando em C-S-H (Silicato de cálcio hidratado) que confere ao material as propriedades mecânicas, como segue equação 3:



Gonçalves (2005) observa que adições minerais com atividade pozolânica formam uma quantidade adicional de produtos hidratados, como silicato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado na matriz de cimento *Portland*.

Quando há aumento da relação Si/Ca a presença de alumina é maior, incorporando-se ao C-S-H formando C-A-S-H e C-A-H do grupo dos aluminatos, e contribuem também na densificação da matriz, após revestir as partículas e se acomodar nos espaços capilares da pozolana pondera Pardal, Pochard e Nonat (2009), trabalhando o refinamento dos poros responsável por favorecer a durabilidade das composições tornando-os impermeável.

O produto final obtido pela reação pozolânica evita a expansão álcali-agregado devido à redução da concentração de íons alcalinos e pelo refinamento dos poros Ribas (2014). A presença do hidróxido de cálcio da reação de C_3S e C_2S promove a condição favorável para formar sulfoaluminatos de cálcio expansivo (etringita) quando exposto ao ambiente sulfatado, gerando reação do álcali do cimento e sílica reativa do agregado, descreve CHRISTÓFOLLI (2010). Ocasionalmente perda de aderência da argamassa com a superfície dos agregados, fissurações, abertura de juntas provocando deslocamento devido processo químico entre íons hidroxila que rompem a estrutura Si-O-Si reagindo com íons alcalinos da solução dos poros, o gel absorve água e expande.

No Brasil desde a década de 80, há registro do uso de pozolanas a partir de argila caulínica com teor de 35% de substituição ao cimento *Portland* para combater a reação álcali-agregado na construção de barragens, a mais conhecida é a construção da barragem de Jupia. (KIHARA e SCANDIUZZI, 1993).

A contribuição química e mineralógica é um fator que tornam eficiente as reações ativas das pozolanas em conjunto com a quantidade adotada, contudo a atuação dos finos com diâmetro inferior a 0,125 mm, favorecendo na estrutura a trabalhabilidade e durabilidade ao reduzir a permeabilidade. (EFNARC, 2002).

Segundo Dal Molin (2005) e Pilar (2012) os efeitos físicos podem ter a seguinte atuação:

- No efeito microfíler ao preencher os vazios pelas partículas de adição com diâmetro médio igual ou menor que o do cimento o processo tende a aumentar a densificação da mistura;
- Em relação ao refinamento da estrutura dos poros e dos produtos hidratados, causado pelas pequenas partículas da adição que podem agir como pontos de nucleação para produtos hidratados, ocorrendo o crescimento dos cristais na superfície dos grãos de cimento, e nos poros ocupados pelas adições e pela água, influenciando a cinética da hidratação, restringindo os espaços onde se instalam os produtos de hidratação gerando pequenos e numerosos hidratos.
- Por serem finamente divididas as adições alteram a microestrutura na zona de transição interferindo na movimentação da água em relação aos sólidos da mistura, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que normalmente fica retida sob os agregados.

2.3 Argilas calcinadas

As argilas possuem estruturas lamelar em camadas, compostas por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) com combinação de folhas elementares octaédricas e tetraédricas, em sua estrutura há ligações de moléculas de água, e impurezas classificadas como óxidos, entre eles: sódio, potássio, ferro, bário, cálcio e materiais orgânicos. (CALISTER JR, 1999).

Pela calcinação a argila é processada em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), a temperaturas entre 700 a 800°C, o estado mais reativo acontece quando a hidroxila é perdida pela elevação do calor, ocorrendo o colapso da estrutura deixando-a em desordem. (SABIR, WILD e BAI, 2001).

Ao desenvolver a atividade pozolânica das argilas por meio da calcinação, as argilas perdem água entre as moléculas das suas diferentes estruturas. Suas estruturas formadas por

aluminossilicatos são compostas por moléculas que estão posicionados em formatos tetraédricos e octaédricos, com ligações entre estruturas cristalinas dependentes da força das ligações atômicas, e de que forma estão intercaladas suas camadas, conforme Fernandez, Martirena e Scrivener (2012) na Figura 2-1.

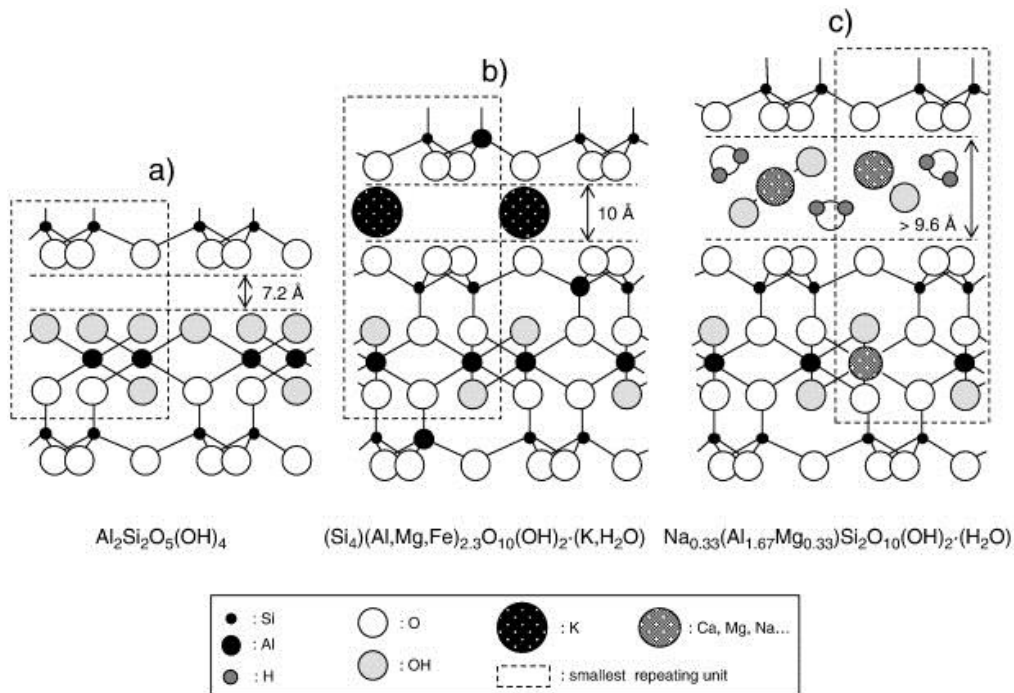


Figura 2-1- Estruturas e fórmulas ideais das (a) caulinita, (b) illita, (c) montmorilonita
Fonte: Rodrigo Fernandez, Fernando Martirena, Karen L. Scrivener (2012).

Em relação à caulinita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, os grupos de hidroxilas se localizam de forma octaédrica na superfície da intercâmara, facilitando seu desprendimento molecular enquanto que a illita e montmorilonita, os grupos das hidroxilas encontram-se dispostos em maior parte no núcleo da camada de formato tetraédrico, com ligações mais fortes, mostrando-se a partir desses pontos que os picos do início de desidroxilação dependem das estruturas cristalinas, e tipo de ligação das hidroxilas correspondente aos estudos de Fernandez, Martirena e Scrivener (2012).

Os estudos acima citados mostram que o grupo das caulinitas possui maior atividade pozolânica quando transformada em metacaulinita em comparação aos outros grupos.

A contribuição do processo de calcinação traz melhorias às propriedades da argila, com a queima há um colapso e a desordem do arranjo atômico tornando os óxidos de silício, alumínio e ferro reativos com elevada área específica. (ZAMPIERI, 1989).

Argilas calcinadas proveniente dos grupos dos argilominerais como, por exemplo, as caulinitas, montmorilonita e illita, embora cause impacto ambiental, mediante o procedimento de extração, geram menos gastos energéticos, comparados à produção de *clínquer*, pois o processo de calcinação é feito em temperatura em torno de 500 a 950°C, para desenvolver a máxima atividade pozolânica, podendo ser substituído até 50% do consumo de cimento, conforme prevê a NBR 5736. Segundo a NBR 12653/92 para uma argila calcinada ser considerada como pozolana é preciso que se retenha 34% do percentual máximo na peneira de 45 µm.

A intenção, além de parâmetros econômicos e ambientais, é tornar as argamassas com melhores propriedades físicas considerando que essas adições trazem durabilidade em longo prazo, redução da permeabilidade, equilibrando o calor de hidratação ao interagir com os produtos oriundos desse processo. Em Zampieri (1993), pode-se observar a descrição de grandes obras de barragens como a de Jupia, Ilha Solteira, Água Vermelha, Tucuruí que fizeram uso de argilas calcinadas em proporções de até 50% substituídas ao cimento. Passando a partir disso, a ser adotado em processo de produção do cimento, caso dos cimentos Tupi, Itambé dentre outros.

2.3.1 Caulim

As reservas de Caulim no Brasil têm origens de depósito primário e secundário (LUZ e LINS, 2005).

Os primários classificam-se em intemperizados, hidrotermais e solfataras. Os intemperizados característicos de climas tropicais, quente e úmido, proveem de rochas graníticas e metamórficas, reservas encontradas em Mogi das Cruzes e Região nordeste. Os do tipo hidrotermal tem origem nos fluidos quentes da crosta terrestre, depósitos encontrados na Nova Zelândia e China. Os caulins tipo solfatara resultam de emanções vulcânicas encontrados em Roma e Itália.

Os caulins de depósitos secundários são formações de deposição na forma de sedimentos, por isso encontram-se grãos mais finos de argilominerais com altos teores de caulim acima de 60%, com concentração de óxido de ferro e titânio afetando a cor branca original, essas jazidas correspondem a 93% das reservas de caulim no Brasil, localizados nos estados do Pará, Amapá e Amazonas, reservas correspondentes respectivamente a 16,7%,

8,1%, e 68,3%, a estimativa da reserva de caulim no Amazonas é de 80 milhões de toneladas, segundo Secretaria Estadual de Mineração, Geodiversidade e Recursos Hídricos – SEMGRH. Havendo depósitos de caulim desse tipo também nos Estados Unidos, Alemanha e Espanha.

O caulim por ser um mineral quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH, possui baixa condutividade de calor e eletricidade, possuindo uma versatilidade em aplicação nas indústrias farmacêuticas e cosmético, de papel, na construção civil e outros segmentos, compondo em cerâmica branca, vidros, plástico, borracha, tintas, inseticidas, pesticidas, cimentos, empregados como insumos para as indústrias.

A presença do caulim na região do Amazonas tem ocorrência de rochas da formação Alter do Chão encontrados de Manaus a Itacoatiara, ao norte na BR – 174 no km de 30 a 60, e em Manacapuru na rodovia AM-352 dados da CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2006. Parte da reserva de Manaus a Rio Preto da Eva tem um caulim classificado para indústria de papel de alta qualidade dados do Anuário Mineral Brasileiro de 2003, o caulim da BR- 174 é classificado para cobertura de papel, cerca de 30% da jazida. Em Acanthe (2014) estima as reservas de caulim em 3.406.501,971 toneladas nas regiões de Maués e Rio Preto da Eva.

Segundo Acanthe (2014) a empresa Kalamazon Estudos Geológicos Ltda., deseja implementar um projeto de exploração e processamento do caulim no estado do Amazonas um projeto situado a 40 km de Manaus projetando investir 150 milhões de dólares.

2.3.2 Metacaulinita

Segundo Holanda (2008) apud Christófolli (2010) o prefixo “meta” indica mudança, algo que vem após um estado final. É a passagem de um estado hidratado para o desidratado através da desidroxilação da molécula provocada por aquecimento durante um determinado tempo (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003).

A metacaulinita é obtida ora por calcinação das argilas caulínicas com parâmetros de temperatura de calcinação, tempo de residência e taxa de aquecimento e resfriamento nos fornos. Ora por resíduos oriundos das indústrias sem temperatura de calcinação controlada, por exemplo, do caulim e das cerâmicas vermelhas (GONÇALVES, 2005).

O metacaulim é um material amorfo obtido por processo de ativação térmica entre 600°C a 850°C e moagem de argilas caulínicas e caulins Medina (2011). As argilas caulínicas quando submetida a tratamento térmico se alteram química e fisicamente,

transformando composto silicato hidratado de alumínio $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em argilominerais do grupo das caulinitas, fórmula química de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. (GARDOLINSKI, FILHO e WYPYCH, 2003).

Conforme Chakchouk et al., (2009), os fatores que contribuem para a atividade pozolânica das argilas caulínicas são a calcinação entre 500 e 800°C, correlacionadas com o tempo e a temperatura de queima, a forma e tamanho das partículas a serem usadas como pozolanas. Os autores comprovam a transformação da caulinita para metacaulinita, transformada em fase amorfa que reage com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do cimento, assim, a força de compressão obteve crescimento quando foi controlado, simultaneamente o acréscimo da adição para 25%, e o tempo de queima de 3h com temperatura de até 750°C para uma mistura de qualidade com o cimento. Mostra também que a pozolanicidade se relaciona com as fases de desidroxilação e recristalização da estrutura molecular, em que temperaturas elevadas reduzem a atividade pozolânica. No termograma da Figura 2-2, os autores Chakchouk, Trifi, et al. (2009) mostram o comportamento da decomposição térmica da argila nas curvas de DTA/TG, mudanças em pontos principais característicos da estrutura desse material relacionado com o aquecimento. O processo exotérmico até 200°C ocorre liberação de água absorvida, entre 430-800°C é a fase de transição de caulinita para metacaulinita onde ocorre à remoção das hidroxilas (grupos OH) e a partir de 950°C a fase endotérmica aponta a reorganização cristalina da estrutura.

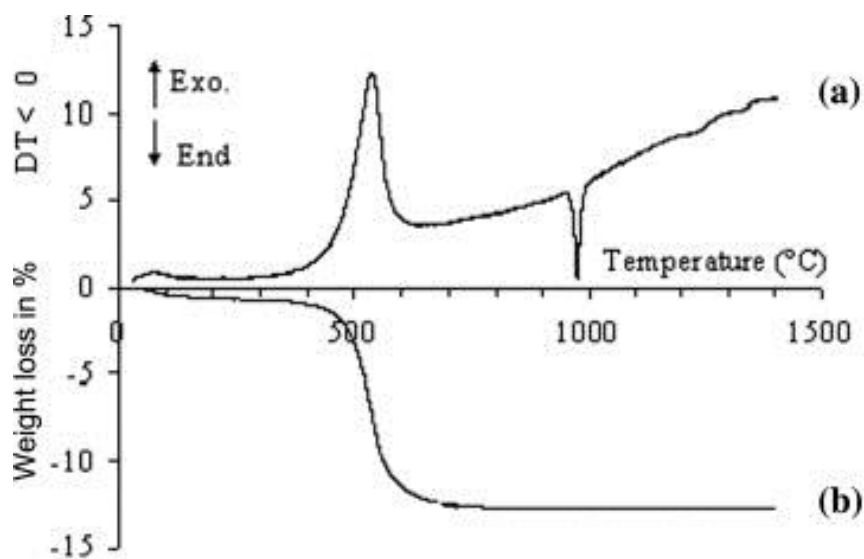


Figura 2-2- Termograma da argila. (a) TDA, (b) TGA.
Fonte: Ahlem Chakchouk , Lotfi Trifi , Basma Samet , Samir Bouaziz (2009).

A perda de massa teórica do caulim puro quando se processa a ativação térmica é igual a 13,76% em massa de acordo com Medina (2011).

Um metacaulim de alta reatividade possui área específica da ordem de 12.000 m²/kg, esse aspecto contribui na reologia à medida que a granulometria atua na coesão, acelera o processo de hidratação reduzindo os poros Medina (2011). Nos estudos de Zampieri (1993) foi verificado que para as argilas calcinadas desenvolverem uma maior atividade pozolânica necessitam de moagem, e ainda assim possuem teores dos compostos de Al₂O₃ maiores que os de SiO₂ para resultarem em metacaulinita de melhor eficiência. Uma vez que o grupo do aluminatos é ativado termicamente, enquanto a sílica possui componentes sem atividades pozolânica. Reduzindo a resistência a compressão quando a presença de quartzo é maior.

2.3.3 Resíduo Cerâmico

O principal polo ceramista na região do Amazonas se concentra na área de Iranduba/Manacapuru com produções de 100 mil até 400 mil tijolos por mês. As jazidas no estado do Amazonas se encontram nas localidades de Iranduba, Manacapuru, Itacoatiara, e Manaus estimadas em 43.017.805 toneladas (ACANTHE, 2014).

A maior parte dos processos de fabricação das empresas é artesanal e rudimentar, desde a preparação e conformação das massas à queima, embalagem e expedição, consequência deste processo de fabricação encontram-se os resíduos gerados, oriundos da má execução fabril e da logística até a entrega do produto.

Um dos meios de destinar as sobras resultantes de deformações e quebras da produção de tijolos e telhas é o seu aproveitamento como pozolanas artificiais. Esses resíduos são provenientes do tratamento térmico que geram argilas calcinadas a uma temperatura de aproximadamente 950°C (GONÇALVES, 2005). O resíduo pode ter valorização a partir do emprego dele em outros processos produtivos tornando-se fontes de matéria-prima. O uso suplementar como material cimentante junto ao clínquer amenizam impactos ambientais gerados pelos setores de produção do cimento que contribuem de forma preponderante nos fatores de poluição ambiental, quer seja no consumo de recursos naturais, disposição inadequada de resíduos sólidos, aumento do consumo energético e emissão de gás carbônico.

Esse tipo de argila calcinada, obtida na forma de tijolos e telhas, não possui parâmetros de calcinação controlados devido ao processo industrial. Esses materiais são

geralmente produzidos por argilas do grupo das ilitas e seu processo envolvem queimas em torno de 950°C, diz Gonçalves (2005). Segundo O'Farrel, Sabir e Wild (2006) acima dessa temperatura pode ocorrer cristalização e diminuição da atividade pozolânica.

O tratamento térmico altera a cristalinidade das moléculas da argila in natura, desenvolve um novo arranjo atômico e uma estrutura desordenada e instável, possibilitando sua reação pozolânica em presença de compostos reativos em água, aliados a fatores de tempo de calcinação e grãos o mais fino possível, diz (CHAKCHOUK, TRIFI, *et al.*, 2009).

Na pesquisa de Tydlitat, Zakoutsky, *et al.* (2012) foi utilizado altas proporções de tijolo cerâmico 20, 40 e 60% para analisar o calor de hidratação, em que na mistura com 60% o calor emitido é duas vezes menor que a pasta de referência. O autor conclui também que a partir de 20% de substituição grande parte dos resíduos funciona como fíler não reagindo com o C₃A não contribuindo para o calor de hidratação.

Gonçalves, Tavares, *et al.* (2009), observaram argamassas com capacidade de deformação ao substituir o cimento por resíduo cerâmico mostrando que a resistência responde positivamente com adição de argila calcinada proveniente de tijolo.

Gonçalves, Americano, *et al.* (2007) produziram argamassas com substituição parcial do cimento por resíduo de tijolos em teores de substituições de 10% a 20% em massa, com fator de água/material cimentante de 0,40. Os resultados mostraram que houve uma redução da permeabilidade e penetração de agentes agressivos associados ao refinamento de poros.

Anjos, Ghavami e Barbosa (2003) produziram compósitos reforçados com fibras de bambu, utilizando-se de uma matriz cimentícia substituindo de forma parcial o cimento por 20%, 30% e 40% de tijolo cerâmico, para modificar suas propriedades físicas e comportamento mecânico ao reagir com o hidróxido de cálcio gerando produtos resistentes e estáveis, como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), favorecendo no compósito a durabilidade, permeabilidade e refinamento dos poros. Foi verificado ainda, que o resíduo tem baixa reatividade nas primeiras idades.

2.4 Cinza de Lodo

Fator de suma importância do saneamento básico é o tratamento de água para um consumo de qualidade envolvendo potabilidade e suficiência do abastecimento para a humanidade, contudo esse processo envolve geração de resíduos de difícil manejo para o setor

em nível mundial. Requerendo ferramenta de gestão para solucionar o seu redirecionamento na cadeia produtiva com responsabilidade ambiental e agregando valor ao insumo.

O lodo de estação de tratamento de água (ETA) em sua caracterização física, química e mineralógica é influenciado pela origem de coleta da água a ser tratada, e dos produtos químicos usados quando da sua captação e tratamento, variando a composição química em relação aos minerais na composição final do resíduo, somado a eles existe a presença de sedimentos de solo e matéria orgânica.

Os resíduos de ETA's são gerados nos decantadores, das lavagens dos filtros e tanques de preparação de soluções e suspensão dos produtos químicos, pondera Silva (2008). Neste referido estudo, o autor utiliza o resíduo do lodo de ETA como *filler* no concreto asfáltico, substituindo o cimento *Portland* em diferentes teores obtendo resultados melhores que no material convencional.

A disponibilidade da cinza do lodo está condicionada por sua disposição em estação de tratamento de água (ETA) gerando um resíduo de caráter aluminoso, fatores estes, alteráveis conforme, a quantidade de produtos químicos para o tratamento da água e condições de captação, e pelo beneficiamento de queima à medida que no processo de calcinação sofra influência da ativação térmica para fins pozolânicos.

Torna-se ambientalmente interessante a substituição da cinza no cimento *Portland* como material pozolânico, ou incorporado em argilas no processo industrial, de forma a satisfazer a redução de potencial energético e reuso do resíduo, contribuindo a desenvolver vias de descarte menos poluidoras. Esses são desafios para direcionar os resíduos oriundos da decantação e filtração das estações de tratamento de água, que muitas vezes são dispostos em cursos d'água favorecendo o grau de contaminação como mostra a Figura 2-3, com altas cargas orgânicas prejudiciais ao habitat, apesar, da legislação enquadrá-lo como um resíduo sólido pela NBR 10.004/1997 e Lei 12.305/2010, sendo considerado resíduo - classe II A não inerte, e ter a disposição do descarte orientada por essa lei.



Figura 2-3- Efluentes contaminantes direcionados ao igarapé.
Fonte: (BATALHA, 2012).

Muitos trabalhos envolvem estudos com o lodo de ETA em conjunto com cerâmica vermelha para telhas e tijolos ou mesmo como adição mineral em argamassa, concreto e geopolímeros. Os autores Teixeira *et al.* (2006) propõe a incorporação do lodo de ETA em massa cerâmica em concentrações de 10%, 20% e 30% sendo possível aplicação para produção de tijolos e telhas.

O trabalho de Tartari *et al.* (2011) admitiu a adição em massa do lodo de ETA em baixas proporções incorporando o lodo com umidade natural de 75% a massa de cerâmica, visando reduzir a retração, minimizar a adição de água às massas para produzir cerâmica vermelha.

Ribeiro (2012) mostra o uso do lodo de ETA em teores de 5%, 10% e 15% em argamassa substituindo o agregado miúdo num traço de 1:7:2 de cimento, areia e cal, obtendo melhores resultados com adições de 10% admitindo resistência satisfatória para usá-lo em argamassa superando a resistência da argamassa convencional.

Nos estudos de Santos (2016) o lodo foi empregado em argamassa geopolimérica para controle de hidróxido de cálcio obtendo argamassas com resistências mecânicas elevadas atingindo 79 Mpa.

Na pesquisa de Tafarel, Macioski, *et al.* (2016) foram confeccionados concretos com teores de 5% e 10% do lodo de ETA em substituição a areia relacionando-os com efeitos de fíler, com os melhores resultados de compressão axial encontrado em relação ao teor de 5% podendo ser utilizado em concreto com finalidade não estrutural.

Nos estudos de Batalha (2012) usou as cinzas do lodo como preenchimento de fíler, a substituição feita parcialmente no cimento em 5%, 10% e 15% ocasionou redução de 15,64% dos macroporos atuando no refinamento da estrutura proporcionado pelo efeito *filler* alcançando resistência entre 45,24 e 51,20 Mpa.

O lodo de ETA com base nos estudos acima pode ser beneficiado e incorporado em processos da construção civil, por exemplo, pode ser usado como material pozolânico, um método alternativo para reempregá-lo novamente na cadeia produtiva reduzindo seu acúmulo no meio ambiente.

2.5 Cimento *Portland*

O cimento é um material aglomerante obtido por moagem e queima da mistura de grãos finos de argila e calcário, formando pequenas pelotas denominadas de clínquer. O clínquer quando resfriado rapidamente e finamente moído formam compostos de silicato e aluminatos reativos na presença da água. (NEVILLE, 2016).

Os produtos presentes na matéria-prima são em grande maioria os silicatos, os aluminatos de cálcio, ferro aluminatos, e sulfato de cálcio (gipsita de 3-5%) adicionado após a queima para controlar a pega do cimento (ADERNE, 2005). Com interação entre carbonato de cálcio (CaCO_3) fonte de óxido de cálcio procedente do processo de queima no forno formam os principais compostos constituintes no cimento, mostrado na Tabela 2-5.

Tabela 2-5- Principal composto do cimento *Portland*

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

Fonte: A. M. Neville (2016).

Compostos secundários constituem pequenos percentuais da massa do cimento, dentre outros, destacam-se: os óxidos com teores representados na Tabela 2-6 com os limites da composição de óxido no cimento *Portland*.

Tabela 2-6- Limites da composição de óxidos do cimento Portland

Óxido	Teor (%)
CaO	60 – 67
SiO ₂	17 – 25
Al ₂ O ₃	3 – 8
Fe ₂ O ₃	0,5 – 6,0
MgO	0,5 – 4,0
Álcalis (como Na ₂ O)	0,3 – 1,2
SO ₃	2,0 – 3,5

Fonte: A. M. Neville (2016).

Conforme Stein (2016), os cimentos com diferentes fases reagem a taxas diferenciadas, o silicato tricálcico (C₃S) chamado de alita contribui para o ganho de resistência desde as primeiras idades, possui teor médio de 40% a 60%, enquanto o silicato dicálcio (C₂S) ou belita de concentração em torno de 20% a 80% têm características de gel rígido agindo em idades avançadas desenvolvendo baixo calor de hidratação.

Com a hidratação dessas principais fases são formados produtos como o hidrogel silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que envolve as partículas de C₃S, e o hidróxido de cálcio (CH) dissolvido, esses produtos variam quanto à relação molar dependendo do cimento e ao teor de água quimicamente combinada. (MEHTA; MONTEIRO, 2008), (NEVILLE, 2016), (ADERNE, 2005).

O aluminato tricálcio (C₃A) possui concentração em massa em torno de 6-13%, alcança ganho de resistência logo no primeiro dia estes são fatores que indicam a contribuição da liberação do calor de hidratação que geralmente são controlados com o gesso para retardar a pega e garantir sua aplicação. O produto gerado a partir dele é a etringita (fase AFt que possui morfologia similar a pequenas agulhas). (RIBEIRO, 2015).

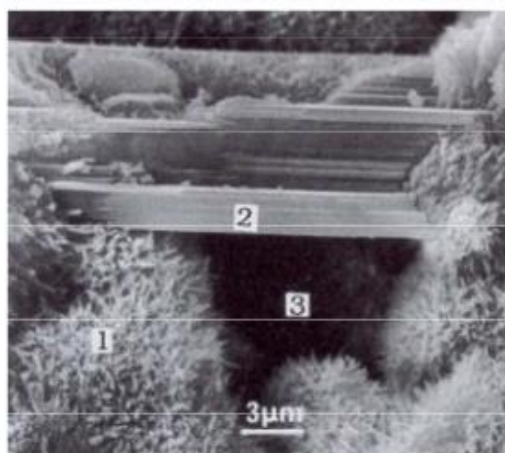
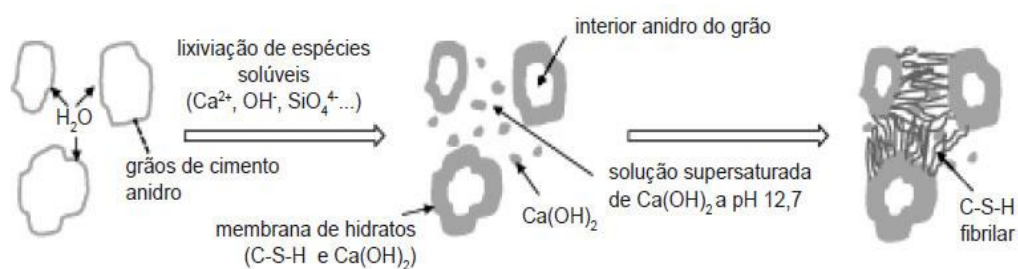
Em estágio mais avançado da hidratação a fase AFt (sulfoaluminatos de cálcio de 15-20% do volume hidratado) reage com C₃A e C₂(A,F) dissolvidos formando monossulfato hidratado (AFm) em forma de placas hexagonais. (MEHTA; MONTEIRO, 2008), (NEVILLE, 2016).

A concentração do Ferro aluminato tetracálcico fase ferrita (C₄AF) é entre 5% a 10% na massa do cimento de hidratação rápida não possui muita influência na propriedade da

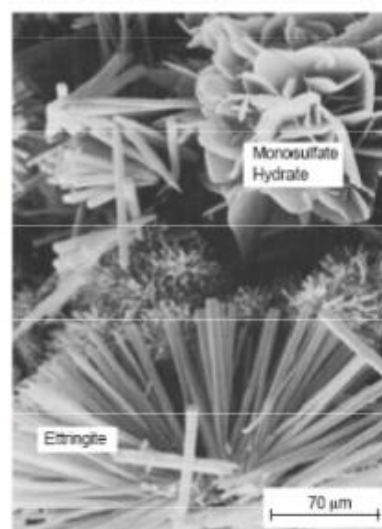
pasta, forma compostos de difícil distinção (CORDEIRO, 2006). Reage simultaneamente com o C_3A e formam produtos semelhantes devido à concentração de aluminatos e sulfato, (RIBAS, 2014).

O cimento *Portland* torna-se um material aglomerante após interação entre a água e os silicatos e aluminatos que formam uma massa plástica hidratada ligando as partículas, solidificando posteriormente a pasta na busca em atender os requisitos dos estados, fresco e endurecido por Neville (2016).

O contato da água com os silicatos e aluminatos formam produtos hidratados identificados como gel, que se trata do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH), além de alguns compostos secundários, cimento anidro e poros capilares preenchidos por água, conforme Figura 2-4.



- 1) C-S-H
- 2) Gipsita "Falsa Pega"
- 3) Vazio capilar



Etringita e Monossulfato

Figura 2-4- Produtos do processo de hidratação e pega do cimento Portland.
Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (1994). (Site da Scielo).

Entre os produtos hidratados está o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que é uma fase de baixa cristalinidade consegue hidratar-se em torno de 50% a 60% da pasta de cimento *Portland*, é responsável pela alta resistência mecânica, tem morfologia desde fibras pouco cristalina até rede reticulares (CASCUDO, CARASEK E HASPARY, 2007). O C-S-H e o hidróxido de cálcio formam uma membrana que envolve os grãos de cimento.

Os cristais de hidróxido de cálcio (CH) também chamado de *portlandita*, possui fórmula química definida de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, constituindo de 20% até 25% do volume de sólido da pasta de cimento *Portland*, possui morfologia prismática hexagonal são grandes e frágeis, é um produto solúvel facilmente lixiviado leva a porosidade da estrutura afetando a resistência e durabilidade (MARTINS, 2011). As interferências para reduzir esse produto na pasta cimentícia tem ligação com a diminuição dos poros capilares.

Os vazios são divididos em três grupos, segundo Mehta e Monteiro (2008) são: espaço lamelar no C-S-H com diâmetro de 0,5 a 2,5 nm; vazios capilares que não são preenchidos pelos componentes sólidos variam entre 10 e 50 nm até 3 e 5 μm ; e ar incorporado em forma esférica aprisionada entre 50 e 200 μm . O mesmo autor refere-se aos macroporos, vazios maiores que 50 nm, que influenciam na resistência e permeabilidade, enquanto o microporo ou mesoporo que são vazios menores que 50 nm têm maior relevância na retração e na fluência.

Em Taylor (1997) esquematiza a sequência do desenvolvimento estrutural durante a hidratação do cimento *Portland*:

- Após 10 minutos alguns C_3A reagem com o sulfato de cálcio em solução formando na superfície dos grãos um gel amorfo rico em aluminato e nucleação bastões de AFt (produto que pode ter composição variável, mas similar a etrigita) forma-se ao redor do gel e em solução;
- Após 10 horas o C_3S reage para formar C-S-H sobre os bastões de AFt deixando um micrometro de espessura entre a superfície do grão e a concha de hidratação.
- 18 horas depois ocorre a hidratação secundária de C_3A produzindo bastões de AFt, o produto interno C-S-H começa a se formar no interior do grão continuando a hidratação do C_3S .

- De 1 a 3 dias o C_3A reage com qualquer AFt no interior do grão formando placas hexagonais de AFm (monossulfoalumínio de cálcio hidratado), a formação dos produtos próximo a superfície do grão se intensificam.
- 14 dias formam-se C-S-H suficiente para preencher os espaços entre os grãos tornando o exterior mais fibroso.

As análises de Cordeiro (2006) na Figura 2-5 demonstram a morfologia das pastas de cimento após cura de 1, 7 e 90 dias. Na idade de 1 dia verifica-se a ausência de ligações entre as partículas e presença de poros, cristais aciculares de etringita (Aft) proveniente da dissolução do C_3A e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) de aspecto fibroso. Aos 7 dias percebe-se uma redução, além do surgimento de monossulfoalumínio de cálcio hidratado (Afm) e cristais de hidróxido de cálcio (CH), acontece a deposição de mais C-S-H. Aos 90 dias observa-se uma densificação maior na microestrutura onde se sobressai cristais de portlandita (CH) em meio ao C-S-H.

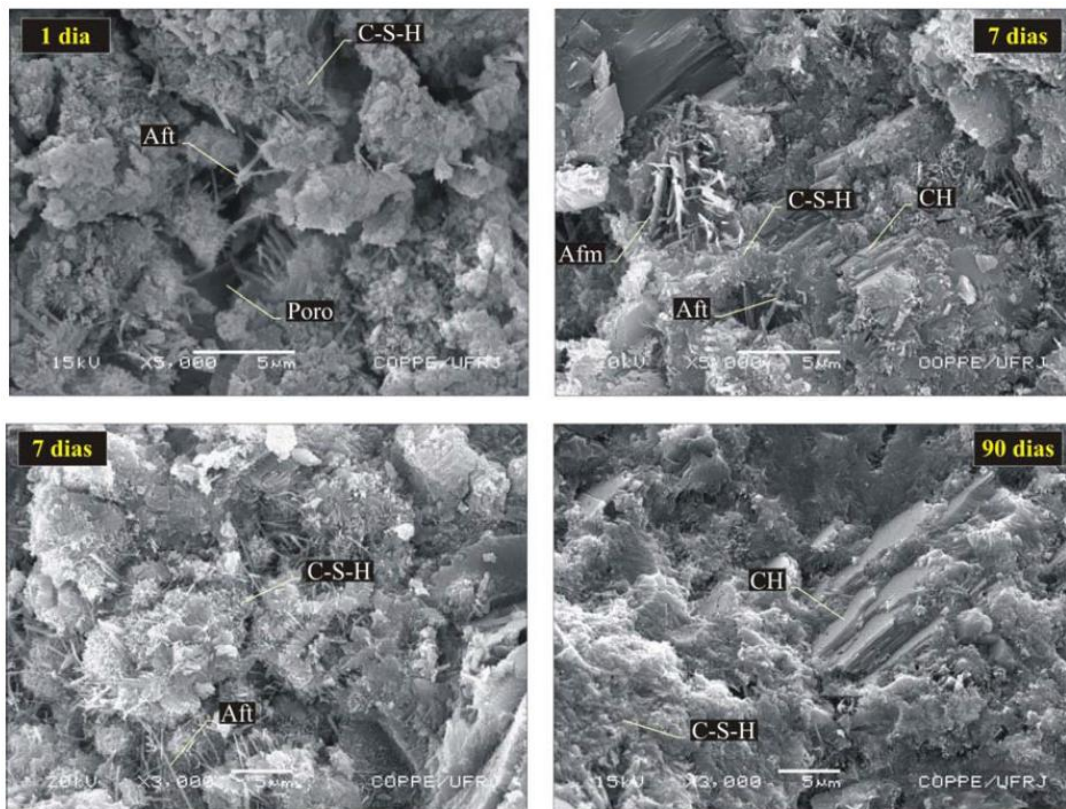


Figura 2-5- Aspecto da pasta de cimento Portland nas idades de 1,7 e 90 dias.
Fonte: (CORDEIRO, 2006).

Assim a pasta de cimento é composta por hidratos designados por gel, hidróxido de cálcio, vazios como poros capilares e vazios existentes no próprio poro gel. E estão ligados à cinética e ao mecanismo de hidratação influenciado pela dissolução do cimento, difusão dos reagentes, nucleação e crescimento dos produtos de hidratação. Essa estrutura da pasta pode ser modificada ao se acrescentar adições minerais com potencial de ativação química bem como o efeito de preenchimento, como os materiais pozolânicos, para melhorar as propriedades de durabilidade, busca constante no desenvolvimento para prolongar a vida útil das construções usando cimento.

Ao adicionar os materiais pozolânicos ao cimento surgem da reação entre o silicato amorfo e hidróxido de cálcio produtos estáveis que conferem mais resistência à pasta de cimento, verifica-se assim a atividade pozolânica, pela ação da dissolução-precipitação e nucleação do cimento pelas partículas mais finas das adições minerais. (CORDEIRO, 2006).

2.6 Contribuição do uso de adições minerais na redução das emissões de CO₂ relacionado à fabricação de cimento.

A indústria de cimento é um dos setores que mais contribuem para emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Da emissão mundial de CO₂, apenas o processo de fabricação do cimento é responsável por 5% das emissões segundo *World Business Council for Sustainable* (WBCSD, 2012). As maiores potências de emissão de CO₂ pela indústria de cimento correspondem aos países da China, Índia e Estados Unidos grandes produtores de cimento com 1,8 bilhões de toneladas produzidas afirma Belato (2013). Apesar de maquinários modernos movidos a energia limpa usando biomassas, como é o caso das indústrias brasileiras, ainda são elevadas emissões de CO₂.

De acordo com o sindicato nacional da indústria do cimento (SNIC) no Brasil a média nacional de emissão de CO₂ fica em torno de 659 quilos/toneladas de cimento, sendo menor em relação à média mundial isso se deve a indústria cimenteira moderna aderir a gastos energéticos de fontes limpas como biomassa, e a incorporação de altos teores de adições minerais adotados desde a década de 80.

O consumo médio de energia por tonelada de cimento produzido no país é de 112 kWh/t, com consumo de eletricidade na rede por seguimento do setor de cimento de 6.116 GWh em 2016 segundo estimativa do Ministério de Minas e Energia. O Sindicato Nacional

da Indústria do Cimento (SNIC) estima para o setor que o atual consumo per capita de cimento é de 270 kg/habitante/ano (2016), consumo semelhante aos países do México e Estados Unidos, e que em dez anos chegará a 312 kg/habitante/ano. Na Figura 2-6 o gráfico representa o consumo de cimento no mercado interno.

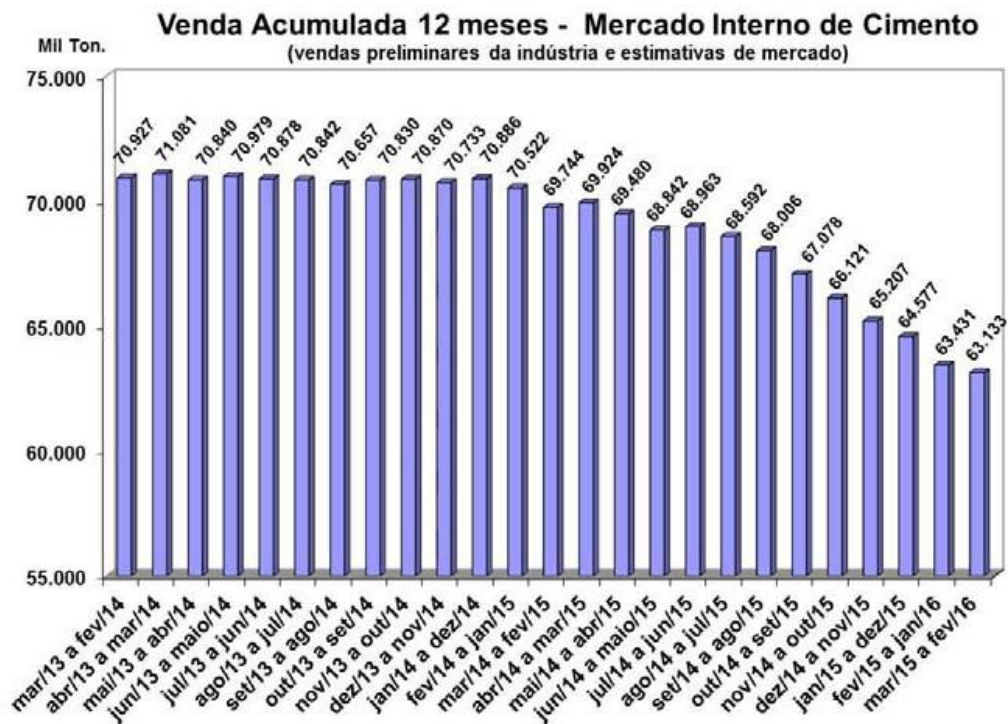


Figura 2-6- Produção de cimento no mercado interno.
Fonte: SNIC (2016).

A queda na produção de cimento a partir de 2015 está relacionada aos efeitos da crise econômica de recessão em que o país se encontra, geradas por incertezas políticas globais que desestabilizam e interferem na produção mundial desequilibrando a oferta de demanda da população. O Painel Intergovernamental de mudanças climáticas (IPCC) estima que em 2050 o consumo anual de cimento deva ser de 4,933 a 5.719 milhões de toneladas como reflexo desse crescimento está o aumento do consumo energético e de emissões de gás.

Organizações mundiais como a *World Business Council for Sustainable* (WBCSD) estão engajadas desde 2012 no objetivo de redução de emissões de CO₂ reunindo empresas produtoras de cimento em todo mundo. Com essa mesma linha de pensamento estudiosos do setor desenvolvem pesquisas que incluem o uso das adições minerais no controle e redução do processo de geração de energia e principalmente na substituição ao cimento. As adições ao

clínquer usadas são adições minerais como escória siderúrgica, cinza volante, pozolanas artificiais e fíler calcário, de acordo com Matos (2015), diversificam as aplicações e características do cimento permitindo uma redução significativa das emissões.

Os autores Isaias e Gastaldini (2004) afirmam que à medida que diminui o teor de cimento nas misturas por elevados teores de adição mineral decrescem o custo, a emissão de CO₂, o consumo de energia, e aumenta a durabilidade das misturas. No mesmo trabalho verifica-se que a substituição de cimento pelas adições de escória e cinza volante em 90% gera a diminuição de 5% de custo da composição economizando em torno de 60% de energia reduzindo as emissões de dióxido de carbono em até 80%. Na estimativa que Gonçalves (2005) propôs em sua pesquisa que substituindo 20% do cimento por resíduo cerâmico moído possibilita uma economia de energia de 16,35%, cerca de 630 mil toneladas equivalente de petróleo para o ano de 2001 correspondentes ao balanço energético nacional. Com isso, havendo uma redução de 5,04 milhões de toneladas de emissões de CO₂ para cada tonelada de cimento produzido no ano de 2001 da produção nacional.

De acordo com a Escola Politécnica da USP as emissões de gás carbônico podem ser controladas com aumento de produção de cimento realizando o controle, seleção e combinação de matérias-primas reduzindo em até 40% as emissões de CO₂. A técnica faz uso de filler calcário sem tratamento de calcinação, organizando os grãos por tamanho por meio do empacotamento de partículas, atingindo substituições em laboratório de até 70%. O que possibilita dobrar a produção mundial de cimento sem aumentar a emissão de CO₂ nem implementação de mais fornos para fabricação e gastos com combustível.

Com leis ambientais mais rigorosas, tornam-se necessárias alternativas que minimizem os danos ao meio ambiente. A mitigação das emissões de gás de efeito estufa na atmosfera está vinculada ao controle energético, a diminuição da produção de clínquer na fabricação do cimento, além da suplementação ao cimento das adições minerais reativas e inertes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIO

Este capítulo apresenta os materiais e as metodologias de ensaios e procedimentos para a caracterização dos materiais empregados. Os materiais foram escolhidos de acordo com sua disponibilidade na região norte como o cimento *Portland* comum e diferentes adições minerais: resíduos cerâmicos, cinza de lodo de ETA, argilas caulínicas.

Inicialmente, houve uma caracterização físico-química nas matérias primas e em seguida pastas foram produzidas e caracterizadas de acordo com a Figura 3-1.

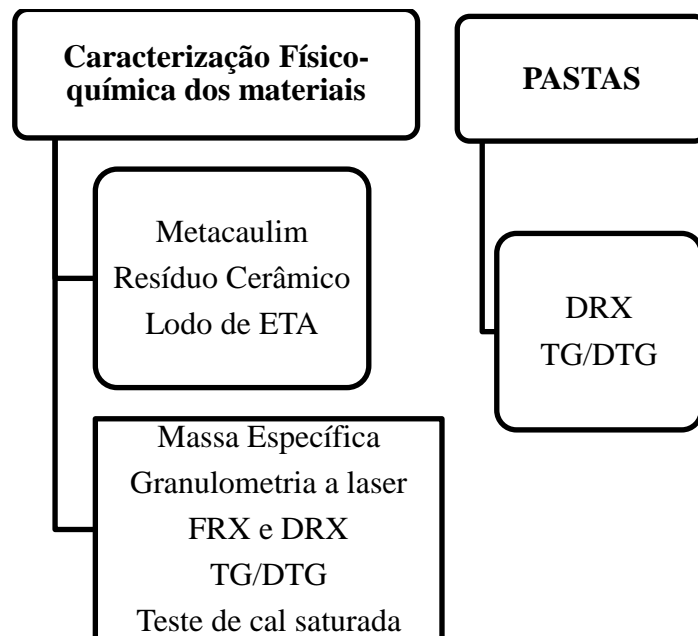


Figura 3-1- Ensaio de caracterização dos materiais e pasta.

A metodologia utilizada na pesquisa experimental apresenta a mistura estudada com a descrição dos procedimentos de preparo das amostras, a justificativa e a finalidade dos ensaios adotados. Partindo da caracterização da metacaulinita e cinza do lodo, um dos objetivos específicos da pesquisa, e características físico-químicas das pozolanas.

A análise das reações pozolânicas envolvendo metacaulinitas, cinza do lodo e o cimento foram realizados a partir dos resultados obtidos em ensaios empregando as técnicas de termogravimetria e difração de raios-x para estimar teor de água quimicamente combinada, considerando a relação do teor do hidróxido de cálcio, conforme os teores de substituição de 40% e 50% da massa de cimento.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram adquiridos nos municípios de Iranduba e Manaus-AM e de Porto Velho-RO, o aditivo químico foi cedido pelo núcleo de pesquisa da COPPE/UFRJ na cidade do Rio de Janeiro - RJ.

3.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado nas misturas foi o Cimento *Portland* comum CP I S-40, adquirido no comércio local de Manaus/AM. Este cimento foi submetido a testes de compatibilidade com o aditivo químico para definir o teor ótimo do aditivo.

Para o cimento utilizado nesta pesquisa foram realizados os ensaios de caracterização química e física, relacionados abaixo:

- Massa específica por picnometria a gás hélio
- Fluorescência de raios-x
- Granulometria a laser
- Difractometria de raios-x
- Termogravimetria

3.1.2 Resíduo Cerâmico

As amostras de resíduo cerâmico utilizadas nessa pesquisa foram coletadas em três diferentes olarias. O primeiro resíduo cerâmico (RC1) foi cedido pela empresa Miranda Corrêa, localizada no município de Iranduba na região metropolitana de Manaus-AM. O segundo, denominado de RC2, foi cedido pela empresa Cerâmica Brasil Ltda e o terceiro, identificado como RC3, da Cerâmica JK Ltda, estas duas, localizadas na cidade de Porto Velho – RO área de abrangência conforme Figura 3-2. Na indústria cerâmica esses materiais são queimados em fornos com temperaturas elevadas entre 800° a 1000°C. Esses resíduos são provenientes de sobras de tijolos e telhas cerâmicas resultante dos defeitos de empenamentos, distorção e trincas durante a operação de fabricação e transporte.

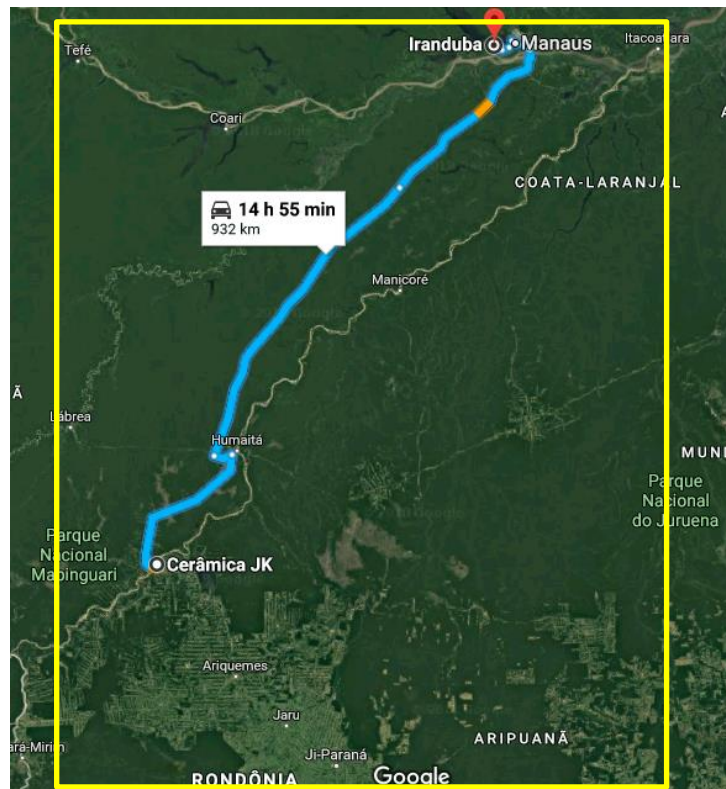


Figura 3-2- Perímetro de localização das jazidas dos resíduos do Amazonas e Rondônia. Fonte: Google Maps (2017).

Para a caracterização física e química do RC utilizou-se os mesmos ensaios usados para o cimento.

3.1.3 Argila calcinada

A jazida de solo caulínítico localiza-se no entorno de Manaus, no Km-45 da BR-174, nas proximidades do Igarapé Cabeça Branca visualizada na Figura 3-3 (a), com a localização de latitude em $2^{\circ}35'09.8''$ S e de longitude em $60^{\circ}01'55.2''$ W. O caulim (ver Figura 3-3 (b)), apresenta uma coloração branca a rosada e foi coletado em blocos de argilas e armazenado em sacos plásticos.



(a) (b)
 Figura 3-3- (a) Localização da jazida do caulim e (b) caulim sob o solo.
 Fonte: Google earth (2017).

Para as análises de caracterização física e química da metacaulinita produzida em laboratório foram utilizados os métodos de caracterização do cimento e do RC.

3.1.4 Cinza de Lodo

A disponibilidade do resíduo de lodo tem acúmulo contínuo, gerado do tratamento de água das ETA's e é composto basicamente por sílica e alumínio. O lodo utilizado nesse trabalho foi cedido pelo complexo de tratamento do PROAMA - Programa de águas para Manaus – ETA Ponta das Lajes, situado no Puraquequara, zona leste de Manaus, o lodo gerado é processado devido o abastecimento diário da cidade de Manaus, onde apenas no complexo do PROAMA são produzidos 2,5 m³/s de água tratada e atualmente produz 14 toneladas de lodo, conforme a (RIO NEGRO AMBIENTAL, 2017).

Amostras foram coletadas em sacos plásticos na subestação de tratamento de água bruta recolhido na forma de lodo úmido até serem submetidos ao processo de beneficiamento que envolveu calcinação controlada 750°C e peneiramento (peneira n° 100).

Os ensaios de caracterização física e química seguiram os mesmos utilizados nos demais materiais.

3.1.5 Aditivo superplastificante

O aditivo químico utilizado foi o GLENIUM 51®, um aditivo superplastificante de terceira geração a base de éter policarboxilato modificado, que atua como dispersante por repulsão elétrica do cimento proporcionando alta fluidez e redução de água. Atende aos requisitos da norma NBR 11768 aos tipos P e SP.

A ficha técnica do produto fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3-1.

Tabela 3-1- Ficha técnica do aditivo superplastificante

Massa específica	1,067 – 1,107 g/cm ³
pH	5 – 7
Cor	Branco turvo
Sólidos	28,5 - 31,5%
Dosagem	0,2 – 1,0%

Fonte: *Basf The Chemical Company* (<https://www.aecweb.com.br/cls/catalogos/basf/GLENIUM%2051.pdf>. acesso em 12/2015).

A dosagem dos materiais foi elaborada e preparada nos Laboratórios de Ensaio de Materiais – LEM e LAMAC na FT/UFAM. Os ensaios realizados foram: teor de sólido do lote de superplastificante em estudo; e de consistência pelo miniabatimento de cone.

3.1.6 Água de amassamento

A água utilizada em todos os procedimentos foi fornecida da rede de abastecimento da cidade de Manaus/AM, seguindo as exigências da norma NBR 6118/2007.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a metodologia experimental foram produzidos materiais pozolânicos e as pastas conforme as etapas da Figura 3-4, sendo empregadas as técnicas especificadas na Tabela 3-2.

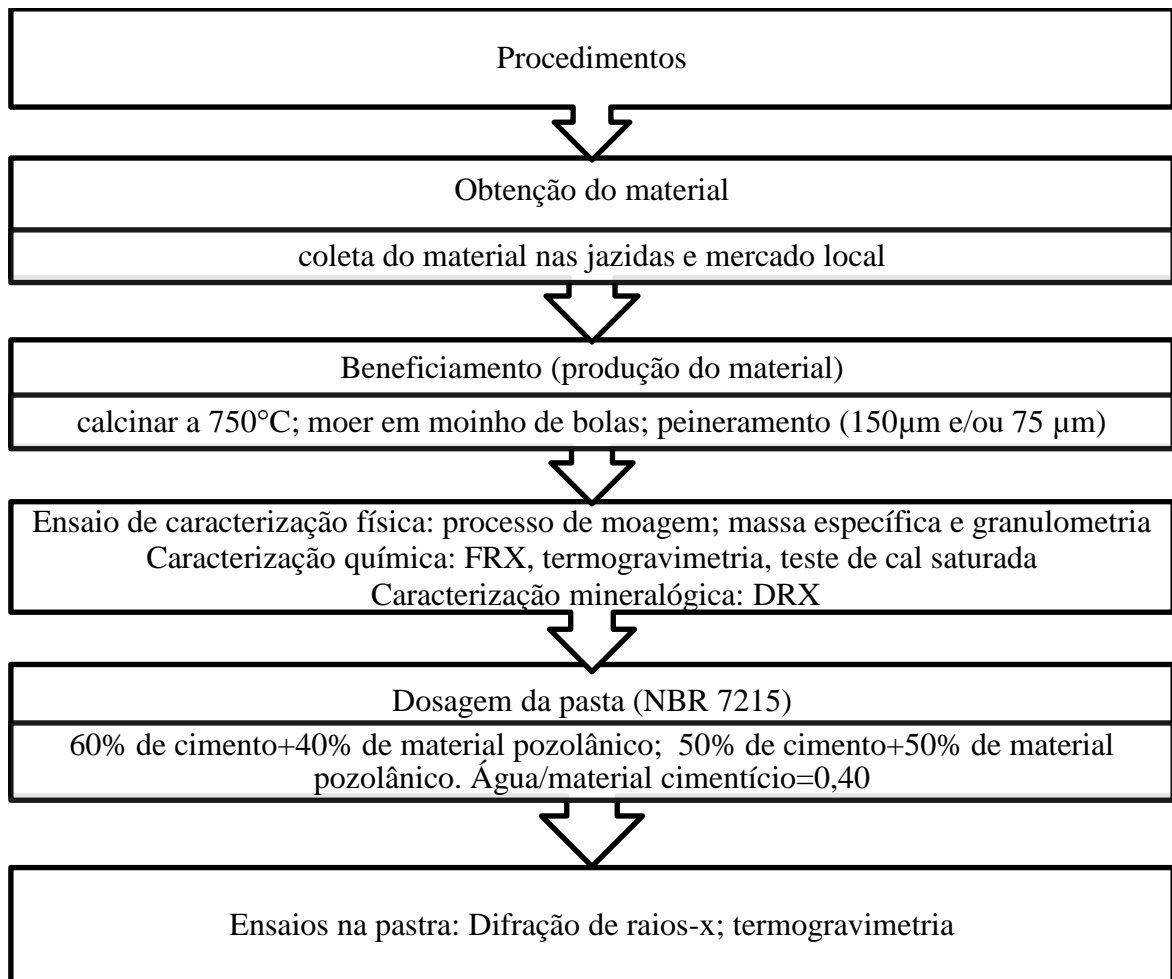


Figura 3-4 Metodologia experimental: etapas desenvolvidas

A produção e caracterização física dos materiais, a dosagem e o preparo dos corpos de prova foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais – LEM/FT/UFAM, e no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC na Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

Tabela 3-2- Ensaios realizados na pasta e argamassa cimentícia com pozolana

Material	Ensaio	Finalidade
Pasta aos 28 dias	Termogravimetria	Água combinada
		Teor de CH
	Difração de raios-x	Compostos formados na hidratação

3.2.1 Produção das pozolanas

3.2.1.1 Beneficiamento dos resíduos cerâmicos

Após a coleta do resíduo cerâmico (RC) nas olarias, os mesmos passaram por um processo de britagem manual (Figura 3-5 (a)), até atingir pequenas partículas (Figura 3-5 (b)), e, somente após esse processo, levou-se o material para dar início ao processo de moagem do resíduo no LEM/FT/UFAM. Esse processo ocorreu em um moinho de bolas da marca Quimis, modelo MA 048 (Figura 3-6 (a)), um aparelho auxiliar de moagem com sistema de jarro e esferas de porcelana.



Figura 3-5- (a) Quebra RC manual e (b) Resíduo cerâmico antes da moagem
Fonte: (BELCHIOR, 2017).

O carregamento inicial do moinho é composto por três diâmetros diferentes de corpos moedores com 16 bolas de diâmetro 43,49 mm, 21 bolas de diâmetro 30,53 mm e 81 bolas de diâmetro 19,61 mm (Figura 3-6 (b)), perfazendo um total de 3,29kg. O volume aparente ocupado por eles foi de 55% do volume útil do moinho funcionando a uma velocidade de 150 rpm de acordo com o fabricante.

Os processos adotados neste trabalho seguiram o mesmo utilizado por Belchior (2017), devido ao uso do material de mesma jazida. Adotou-se um peso de 2kg de materiais em intervalo de moagem de 3 horas para reduzir a granulometria o mais aproximado ao do cimento. Após a moagem, o resíduo cerâmico moído foi passado na peneira nº 100, abertura de 0,150 mm (Figura 3-6 (c)).

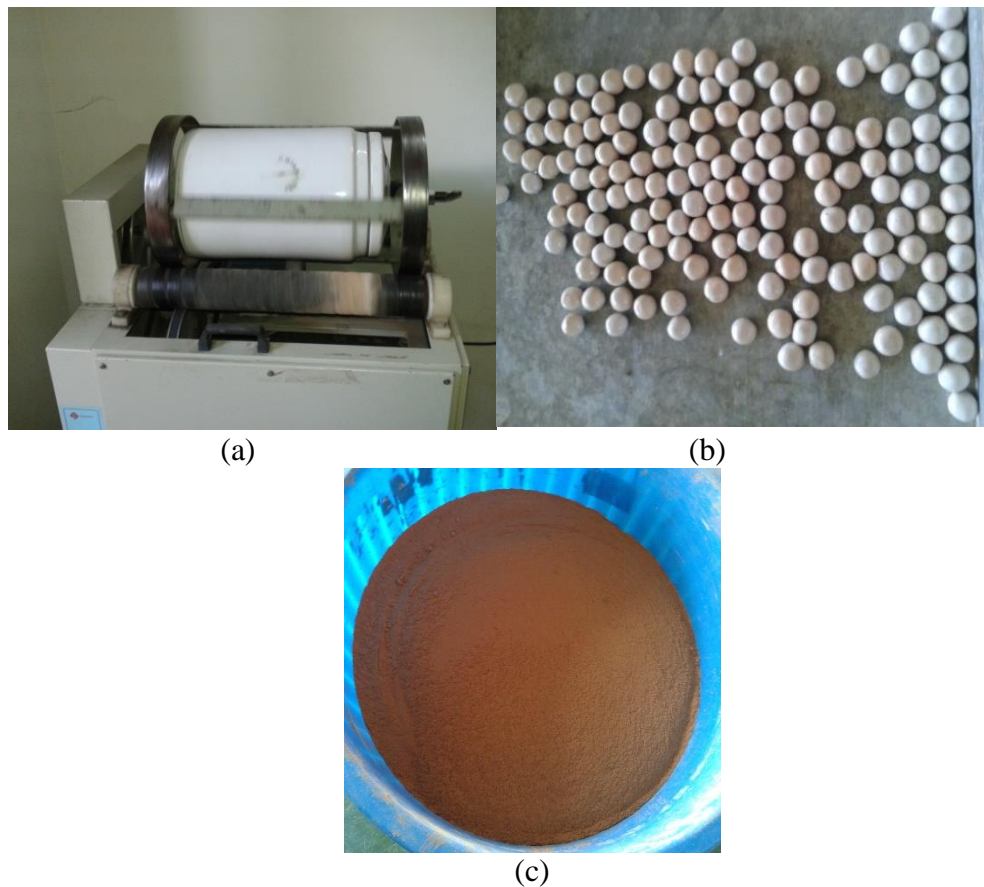


Figura 3-6- (a) Esferas para moinho de bolas, (b) Moinho de Bolas Mod Quimis e (c) Resíduo moído # 100 (0,150 mm). Fonte: (BELCHIOR, 2017).

3.2.1.2 Beneficiamento do Lodo de ETA

Os parâmetros e procedimento para a caracterização do lodo de ETA seguiram a referência apresentada por Santos (2016). Para sua caracterização, o lodo úmido coletado na estação de tratamento, visualizado na Figura 3-7, sofreu transformação em cinza por meio dos procedimentos de secagem, primeiramente em estufa por um período de 24h, com temperatura em torno de 110°C, em seguida para melhor uniformização das partículas sendo destorroados os grãos secos em moinhos de bola universal detalhado na Figura 3-6 (a) com capacidade de 7,5 litros com velocidade entre 38 e 40 rpm e corpos moedores de 3 diâmetros diferentes de 45, 27 e 14 mm conforme Santos (2016) a proporção utilizada de bolas/lodo foi de 2:1, 2 quilos de bolas para 1 quilograma de lodo, durante 1h usou-se um terço da capacidade do moinho.



Figura 3-7- Lodo de ETA úmido.

O peneiramento manual separou as partículas para grãos menores que 150 μm , dimensão da peneira de nº 100, com o intuito de uniformização das partículas. Após o peneiramento, o lodo foi queimado a temperatura de 750 °C, a mesma temperatura usada nos procedimentos seguidos por Santos (2016) por ser o lodo utilizado do mesmo manancial.

Para a etapa de calcinação foi empregado um equipamento do tipo mufla com aquecimento prévio de 1h e meia para alcançar e estabilizar a uma temperatura de 750 °C, a qual durante um período térmico contínuo de 3h resultou na transformação do lodo seco em cinza de lodo. Chegando ao composto sílico-aluminoso pulverizado e posteriormente peneirado na finura de 0,075 mm (#200) com intermédio de peneiramento manual. O produto resultado desse processo foi a cinza do lodo reativa representada na Figura 3-8.



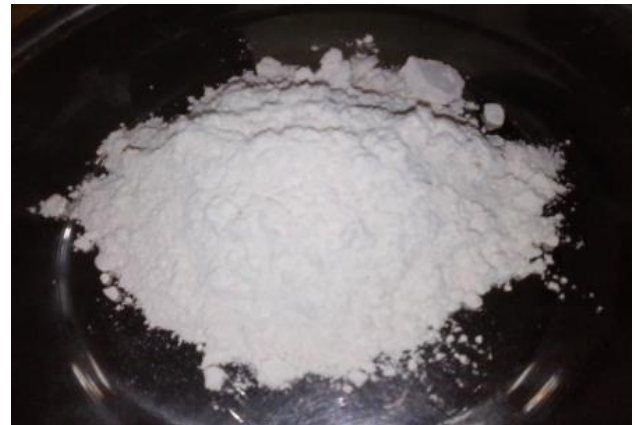
Figura 3-8- Cinza do lodo ativado termicamente a 750°C

3.2.1.3 Beneficiamento da Metacaulinita

O caulim foi extraído na jazida na forma de rocha argilosa com alta taxa de umidade. Em seguida a rocha foi fragmentada, macerada e seca a temperatura ambiente (ver Figura 3-9 (a)) para retirar o excesso de umidade para fazer o quartejamento. Posteriormente, o material foi peneirado na peneira de nº 200 (0,075 mm) e em seguida seco em estufa com temperatura de 100°C por 24h. Após seco, o caulim foi calcinado em forno do tipo mufla a temperatura de 750°C com duração de 3 horas, considerando o pré-aquecimento de 1h para estabilização da mufla e o resfriamento lento no próprio forno por mais 1h. Em seguida, para obter uma área específica elevada, a metacaulinita passou por um processo de moagem por 2 horas em um moinho de bolas da marca QUIMIS modelo MA 048 com capacidade de 7,5 litros e velocidade de rotação de 150 rpm, os corpos moedores adotados foram 16 bolas de diâmetro 43,49 mm, 21 bolas de diâmetro 30,53 mm e 81 bolas de diâmetro 19,61 mm para moer 2 quilogramas de material. O produto final após todos esses processos foi uma metacaulinita de cor branca como mostra a Figura 3-9 (b).



(a)



(b)

Figura 3-9- Caulim seco a temperatura ambiente e (b) Metacaulinita final

3.2.2 Granulometria a laser

As análises de granulometria a laser foram feitas com o objetivo de medir a distribuição dos diâmetros das partículas dos materiais finos por medição da variação angular na intensidade da luz difundida em uma amostra dispersa. Para a análise de granulometria a laser foi usado o método de espalhamento a laser executados no Laboratório de Análise Mineral – LAMIN/Manaus, da Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – CPRM. O equipamento usado foi o analisador de distribuição de tamanho de partículas a laser, modelo Mastersizer 2000, Marca Malvern (Figura 3-10).



Figura 3-10- Analisador de distribuição de partículas. CPRM/AM.

Para as análises foram realizadas uma média a partir de três leituras, fez-se um preparo das amostras com água e hidróxido de sódio, a faixa de tamanho para leituras dos materiais foi de 0,01 μm a 2000 μm .

3.2.3 Massa Específica

O ensaio para determinar a massa específica dos constituintes das pastas foi realizado no Laboratório de Estruturas e Materiais – LabEst, da COPPE/UFRJ, com a utilização do equipamento Accu Pyc 1340 marca Micromeritics, Gás Pycnometer usando gás hélio ver Figura 3-11. O equipamento verifica a massa por unidade de volume da parte sólida do grão excluindo os vazios.



Figura 3-11- Pícnometro a gás (hélio) - COPPE/UFRJ.

A única amostra analisada pelo frasco volumétrico de *Le Chatelier* foi a argila calcinada oriunda do caulim, vidro com capacidade de 250 cm³ com leitura de precisão de 0,05 cm³, utilizando-se querosene ao ser adicionado o material fino, essa metodologia alternativa foi embasada na NBR – NM 23/2000 (ver Figura 3-12), o ensaio foi realizado na Universidade Federal do Amazonas no Laboratório de Pavimentação da Faculdade de Tecnologia.



Figura 3-12- Frasco volumétrico de Le Chatelier - UFAM/AM

A amostra seca de metacaulim em estufa a 100°C foi adicionada aos poucos no meio de querosene que teve primeiramente sua estabilização em temperatura a 25°C, ao término da

adição do material com massa de 60g registrado as alturas da coluna do frasco antes de depois da adição do material.

Foram separadas cinco amostras para o cimento, resíduos, cinza do lodo e do caulim *in natura* pelo método de picnometria e três amostras para o caulim calcinado pelo frasco de *Le Chatelier* obtendo-se respectivamente os resultados de suas médias.

3.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Para a determinação da composição elementar dos materiais foi empregadas análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva, utilizando-se o espectrômetro modelo EPSILON 3, da marca PANalytical (ver Figura 3-13), pertencente ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC na Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

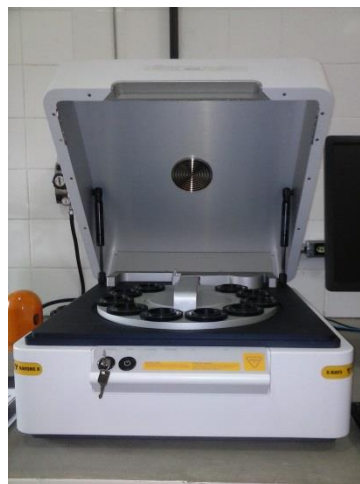


Figura 3-13- Espectrômetro do LAMAC – UFAM.

Nesse ensaio foram determinados os teores de óxidos nos materiais usados nesta pesquisa. Após a produção das pozolanas foram separadas amostras com 50g para o procedimento de fluorescência.

3.2.5 Dosagem e produção das pastas cimentícias

Para obter maior interação do hidróxido de cálcio com as pastas cimentícias foi produzida em relação à massa de cimento a mistura com 0%, 40% e 50% de substituição parcial do cimento por adições minerais, com uma relação água/material cimentante de 0,40 e teor de aditivo químico (superplastificante) de 1% para alcançar espalhamentos entre 170 mm e 220 mm, os fatores água e superplastificante foram corrigidos à medida que o comportamento da pasta com as diferentes pozolanas foi exigindo mais água, pois na compatibilidade do cimento o fator de água e de superplastificante foi de 0,35 e 0,65% respectivamente. O preparo das pastas de cimento ocorreu da seguinte forma:

Inicialmente os líquidos, água e aditivo químico, foram misturados por 30 segundos, sendo o material seco homogeneizado por 2 minutos de forma manual. A mistura dos materiais secos e úmidos ocorreu em um misturador de bancada da marca Gastromag de 5 litros (ver Figura 3-14 (a)) por agitação mecânica durante 8 minutos (ver Figura 3-14(b)). O misturador funcionou em duas velocidades diferentes, velocidade 1 nos primeiros 4 minutos e velocidade 2 para o tempo restante.



(a)



(b)

Figura 3-14- (a) Misturador de bancada e (b) Mistura dos constituintes

Após homogeneização foram armazenados em sacos plásticos e deixados em repouso para o processo de cura. A cura ocorreu em um dessecador até as idades de 28 dias definidas para as análises de termogravimetria e difração de raios-x. Foram moldados 6 amostras por mistura para comparação das pastas com material pozolânico e a pasta de referência.

3.2.6 Método de miniabatimento – compatibilidade entre cimento e superplastificante.

Para avaliar o aditivo químico e compatibilizá-lo com os materiais cimentícios, inicialmente foi verificado o teor de sólidos, necessário para retirar a água no superplastificante, e, definir as dosagens de pontos de saturação para detectar a concentração ideal do dispersante nas misturas com o cimento e a adição mineral. O método adotado de avaliação de compatibilidade do aditivo superplastificante apontando seu ponto de saturação, o qual será usado nas dosagens com os materiais cimentícios, foi determinado por meio do ensaio de fluidez utilizando o funil de minicone de *Kantro*.

Para a realização do ensaio é necessário um molde tronco-cônico, para avaliar a fluidez e viscosidade da pasta por meio do espalhamento em milímetros. Para tanto foram utilizadas pastas de diferentes viscosidades ao variar os teores de aditivos superplastificante conforme o tempo de repouso e do espalhamento. Um croqui do funil de *Kantro* com medidas em milímetros é apresentado na Figura 3-15.

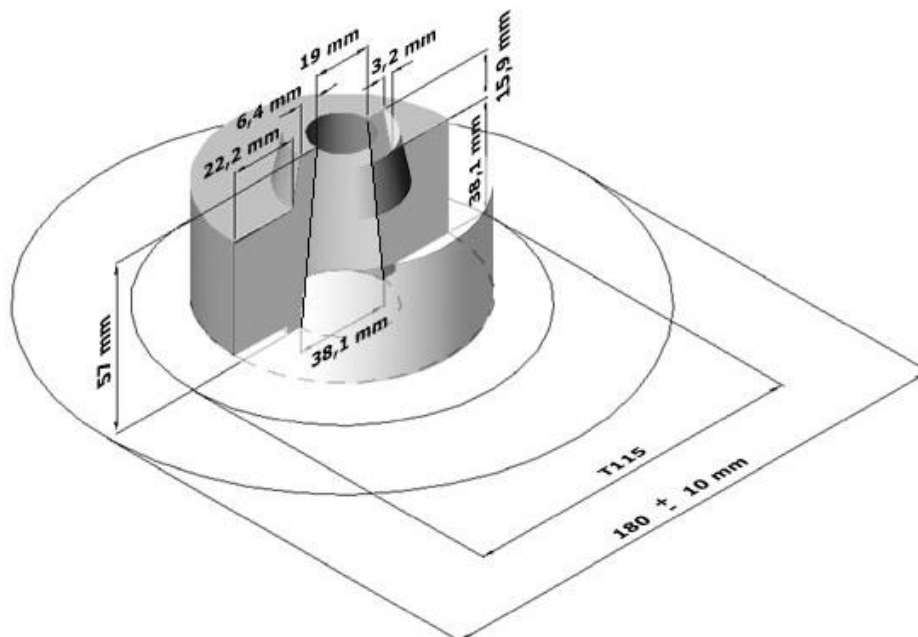


Figura 3-15- Croqui do molde de mini-slump utilizado.
Fonte: (CAVALCANTI, 2006).

A metodologia do ensaio seguiu os seguintes passos: Todas as pastas foram produzidas com a relação água/cimento de 0,40 e apenas o teor de aditivo foi modificado. O espalhamento de referência foi de 170 mm para todas as pastas. Primeiramente procedeu-se a

homogeneização do superplastificante com a água da mistura. Em seguida, correu a mistura dos materiais secos no misturador de bancada de 5L já mostrado na Figura 3-14(a). Após a homogeneização do material seco, a mistura de água e aditivo era adicionada lentamente no misturador. Nos primeiros 4 minutos utilizou-se a velocidade 1 e nos seguintes a velocidade 2. Após 8 minutos, parou-se o misturador para limpeza das paredes do recipiente. Acionou-se novamente o equipamento na velocidade 2, para obter uma pasta bem dispersada. Terminado a mistura, a pasta foi confinada para não perder umidade em um béquer vedado para descanso cronometrados nos tempos de 5, 30 e 60 minutos, essenciais para estipular o ponto ideal ao deixar agir a dispersão do material com a hidratação da pasta, nas análises para o cimento. Estes procedimentos executados na pasta foram seguidos de Formagini (2005) e Monte (2008).

Após o descanso, a pasta foi misturada novamente por 15 segundos (Figura 3-16 (a)) antes de colocá-la no tronco de cone para espalhamento sobre uma placa plana (Figura 3-16 (b)) para garantir a estabilização do perfeito espalhamento da pasta. Após 1 minuto de espalhamento, os diâmetros perpendiculares em pelo menos dois pontos foram medidos com o auxílio de um paquímetro (Figura 3-16 (c)), traçando uma média representativa para o espalhamento da pasta.

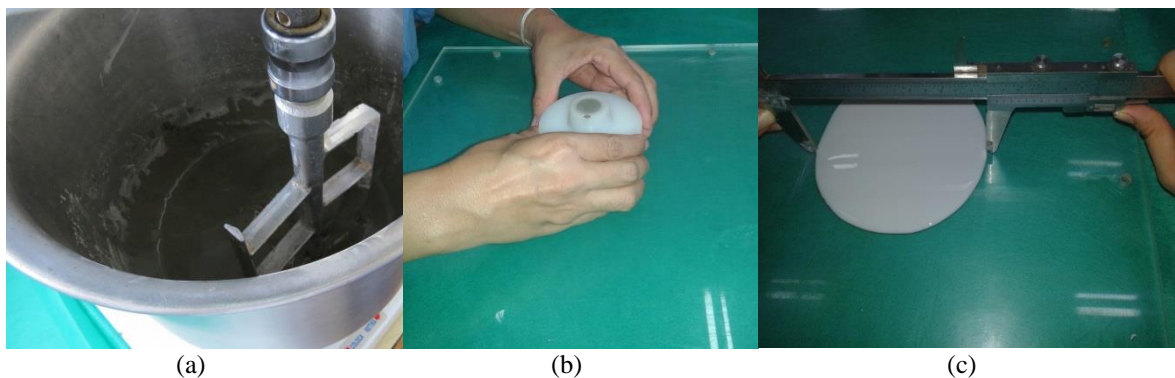


Figura 3-16- Abatimento do funil de Kantro: (a) agitar 15 segundos; (b) preencher minicone; (c) medir o espalhamento.

Ao observar resultados aproximados na semelhança entre os gráficos em relação aos tempos de 5 e 30 min, adotou-se em relação aos resíduos somente o repouso de 60 minutos, tendo como base a literatura de Souza Filho (2012). Conforme Figura 3-17, os procedimentos seguidos foram os mesmos adotados no cimento, misturas feitas em duas velocidades adicionando a água com o aditivo na massa seca de resíduo, o espalhamento foi medido para

traçar o teor de saturação do dispersante com o material pozzolânico nos pontos de saturação temos os melhores resultados de fluidez e viscosidade. Esses mesmos parâmetros foram seguidos para cada material pozzolânico junto com o cimento *Portland*, os materiais solicitaram diferentes teores de água devido às finuras diferenciadas por isso foi estipulado um teor comum de 1% de aditivo para um espalhamento de 170 mm a 220 mm conforme a característica de cada material mineral.

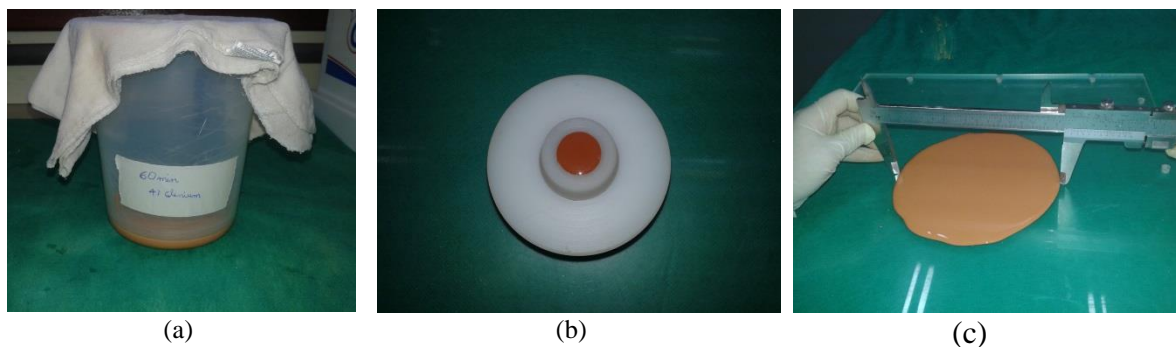


Figura 3-17- Abatimento do resíduo cerâmico pelo funil de Kantro: (a) Repouso 60 segundos; (b) preenchimento do minicone; (c) medir espalhamento.

3.2.7 Análise por Difratomia de Raios-x.

O método da difração de raios-x foi realizado com objetivo de auxiliar na identificação dos compostos cristalinos que compõem o material. A caracterização mineralógica e identificação das fases cristalina dos pós e pasta foram desenvolvida depois de completar as idades de cura para o ensaio em 28 dias de cura com a amostra vedada em filme plástico no dessecador. Antes do ensaio, as pastas foram maceradas e colocadas num porta amostras na forma de pó.

O equipamento utilizado para as análises por difratometria de raios-x foi o espectrograma modelo XRD 6000, Marca Shimadzu, (ver Figura 3-18(a) e (b)) realizados na Universidade Federal do Amazonas – UFAM no Departamento de Geociências pelo Laboratório de Técnicas Mineralógicas – LABTECMIN.

Para o tratamento dos dados foi utilizado o software X'Pert HighScore, versão 3.0d, também da PANalytical, para comparar as composições mineralógicas dos sólidos cristalinos para identificação das fases cristalinas baseados em um banco de dados de estruturas mineralógicas padrão.



Figura 3-18- (a) Difratorômetro de raios- X / UFAM/AM e (b) Detalhe do equipamento.

3.2.8 Análises Termogravimétricas

As análises de termogravimetria (TG) registra a perda de massa em função da temperatura. Esse ensaio foi empregado para avaliar a atividade pozolânica a partir do consumo do hidróxido de cálcio do cimento. Produziu-se onze pastas distintas, a pasta de referência e as demais com proporção de 40% e 50% com resíduos RC1, RC2, RC3, cinza do lodo, e o metacaulim analisando comparativamente o consumo de hidróxido de cálcio nas pastas de cimento ao se substituir materiais pozolânicos.

O procedimento da metodologia inicialmente foi o preparo das dosagens da pasta de referência e com adições minerais para serem curadas por 28 dias com os parâmetros de água/material cimentante de 0,40 e teor de aditivo de 1% em massa de cimento igual para todas as adições minerais.

Após o tempo de cura do ensaio as amostras foram moídas em almofariz, aproximadamente 10 mg separadas para análise de termogravimetria em balança analítica realizada pelo equipamento modelo – SDT-Q600 da fabricante TA INSTRUMENTS (ver Figura 3-19), com taxa de aquecimento constante de 10°C/min, e temperatura até 1000°C, com fluxo de nitrogênio de 30 ml/min, com massa da amostra de 10 mg, e cadinho de alumínio aberto. As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC na Universidade Federal do Amazonas - UFAM



Figura 3-19- Equipamento de TGA. LAMAC - UFAM/AM

Observa-se o comportamento das quantidades de adição incorporadas ao cimento, para determinar o teor do hidróxido de cálcio liberado na evolução das reações de hidratação do cimento com as metacaulinitas e a cinza do lodo.

Para o cálculo do teor do hidróxido de cálcio e do teor de carbonato de cálcio foram utilizadas as equações demonstradas no trabalho de Dweck (2000).

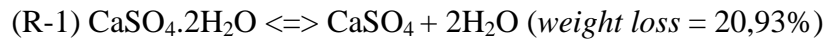
A referência recorre às curvas de TG/DTG para bases de cálculos dos hidratos relacionados à perda de massa residual e derivada da TG. Segundo Dweck (2000) os resultados indicam que as curvas de TG/DTG são ferramentas mais rápidas e precisas do que as curvas de DTA para identificar e quantificar todas as principais fases hidratadas e carbonatadas presentes na pasta, devido à linha base da curva DTG ser mais linear do que as de DTA.

Dweck (2000) utiliza um método de secagem da pasta antes da análise que é um procedimento termogravimétrico isotérmico, segundo o autor é um método simples de secar a pasta de cimento. Um passo de secagem da pasta a 28°C, no próprio equipamento até condições de peso constante, secagem preliminar necessário para evitar a sobreposição nas curvas de análise térmicas da água livre e da desidratação do silicato de cálcio, o procedimento é utilizando com o gás de purga como agente de secagem. Na literatura são encontrados outros métodos de secagem com álcool etílico ou com vácuo (DWECK, *et al.*, 2000).

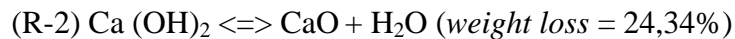
Os teores de água combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio são estimados a partir das perdas de peso medidas nas curvas de TG entre as temperaturas iniciais e finais dos picos de DTG correspondentes, considerando as reações de desidratação, decomposição e

perda de peso teórico, corrigidas pelas seguintes equações para os valores na base calcinada (DWECK, *et al.*, 2000):

1. Desidratação de sulfato de cálcio dihidratado:



2. Decomposição de hidróxido de cálcio:



3. Decomposição de carbonato de cálcio:



As análises consideram as recomendações de Taylor (1997) que calcula todos os conteúdos estimados e água liberada de outros hidratos com referência na massa residual final da pasta a 1000°C para uma melhor avaliação do processo de hidratação.

Interferências, sobreposição de desidratações dos compostos principalmente na faixa de temperatura de 100-135°C ainda prevalecem, além de reações de desidratação contínua de compostos menores influenciam na redução contínua da curva de TG das pastas hidratadas prosseguindo até as temperaturas de 400°-500°C e levam a subtração da água perdida dos hidratos e a subsequente perda de peso de decomposição de CH (DWECK, *et al.*, 2000).

3.2.9 Avaliação da pozolanicidade das adições minerais pelo teste de cal saturada

O teste de cal saturada é um método direto para avaliar a atividade pozolânica das adições minerais. Semelhante ao teste de Frattini quanto ao emprego da titulação química de complexometria no que tange mensurar a concentração de óxido de cálcio em suspensão de cal com e sem pozolana, porém sem considerar o uso de cimento no processo.

O procedimento experimental fornece resultados a partir da quantidade fixa de 2g de Ca(OH)₂ disponível em 1 litro de água destilada que forma a solução base, separa-se 75 ml desta solução a 40°C na qual será adicionado 1g de pozolana, em seguida armazenadas em garrafas plásticas seladas e acondicionadas em estufa a 40 ± 2°C, retiradas após 1, 7 e 28 dias para a realização do ensaio. Ver (Figura 3-20).



Solução: 1L água destilada e 2g de Ca(OH)_2



1g de adição mineral secas por 24h



Suspensão de cal com as adições minerais



Condicionamento a 40°C por 1,7 28 dias

Figura 3-20- Procedimento inicial do teste de cal saturada. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM

Todas as operações fora da estufa devem ser desenvolvidas tão rápido quanto possível (no máximo 1 minuto) para evitar queda apreciável de temperatura do conteúdo do recipiente.

Para execução da titulação química foi feita a padronização das soluções de ácido clorídrico e EDTA (Sal dissódico di-hidratado de ácido etilenodiaminotetraacético), busca-se aferição das soluções obtendo os fatores f_1 (fator da solução EDTA) e f_2 (fator da solução de ácido clorídrico), conforme equações 4 e 5.

$$f_1 = \frac{m_1 \times 50}{100,90 \times 0,03 \times V_1} = \frac{m_1}{V_1} \times 16,652 \quad (4)$$

Onde:

m_1 - é a massa de carbonato de cálcio expressa em gramas

V_1 - é o volume de solução de EDTA usado na titulação, expresso em mililitros.

100,09 é a massa molecular do carbonato de cálcio.

$$f_2 = \frac{m_2 \times 2}{105,989} \times \frac{1000}{0,1 \times v_2} = \frac{m_2}{v_2} \times 188,70 \quad (5)$$

Onde:

m_2 - é a massa de carbonato de sódio expressa em gramas

v_2 - é volume de ácido clorídrico usado na titulação, expresso em mililitros.

105,989 é a massa molecular do carbonato de sódio.

As amostras após cada período foram filtradas a vácuo, através do funil de Büchner, para dentro do frasco de vácuo (Kitassato), usando um filtro de papel seco (de porosidade fina ou filtração lenta ou faixa azul) em menos de 30 segundos para evitar absorção de dióxido de carbono da atmosfera. Ver (Figura 3-21).



Figura 3-21- Equipamento para filtração das soluções a vácuo. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM

Em seguida titular o filtrado homogeneizado com solução e reagente indicados pela (NBR 5753, 2016), como o indicador de alaranjado de metila (5 gotas) com solução de ácido clorídrico (HCl) diluído a 0,1 mol/l para determinar a alcalinidade total ao obter a concentração de hidroxilas [OH] pelo ponto final da titulação que corresponde à mudança de cor de amarela para alaranjada (ver Figura 3-22), apontando o volume de HCl, expresso em mililitros.

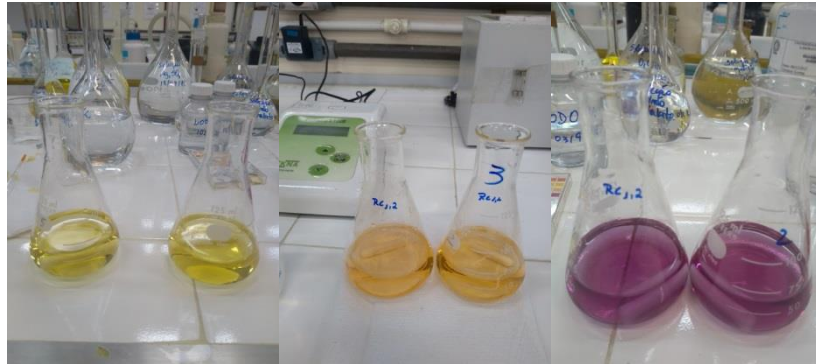


Figura 3-22- Pontos de viragem com mudança de cor. Laboratório de Saneamento - UFAM/AM

Prosseguir com esse titulado alaranjado para determinação da concentração do óxido de cálcio [CaO], nesta solução restante deve ser ajustada o pH para 12,8 a 13 por intermédio da solução de hidróxido de sódio confirmado por um Peagâmetro. A titulação prossegue adicionando outro indicador a murexida (0,17g) para visualizar o ponto final da solução titulada com a solução de 0,03 mol/l de EDTA, até a mudança de cor para violeta, determinando o volume de solução gasto de EDTA, esse volume é usado para calcular o [CaO]. Os teores de hidroxila e do óxido de cálcio são calculados de acordo com as equações 6 e 7 sugeridas na (NBR 5753, 2016).

$$[\text{OH}] = \frac{1000 \times 0,1 \times V_3 \times f_2}{50} = 2 \times V_3 \times f_2 \quad (6)$$

Onde:

f_2 - é o fator da solução de ácido clorídrico

V_3 - é o volume da solução 0,1 mol/l de ácido clorídrico usado na titulação, expresso em mililitros.

$$[\text{CaO}] = \frac{1000 \times 0,03 \times V_4 \times f_1}{50} = 0,6 \times V_4 \times f_1 \quad (7)$$

Onde:

f_1 - é o fator da solução de EDTA

V_4 - é o volume da solução de EDTA usada na titulação, expresso em mililitros.

4 RESULTADOS

As características físicas são de grande relevância para a atividade pozolânica, bem como a ação microfíler, outras características também contribuem com o bom desempenho e eficiência das pozolanas como as características químicas e mineralógicas que serão apresentadas para os materiais.

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Ensaio de granulometria a laser.

Os resultados de granulometria a laser dos materiais secos estão apresentados na Figura 4-1.

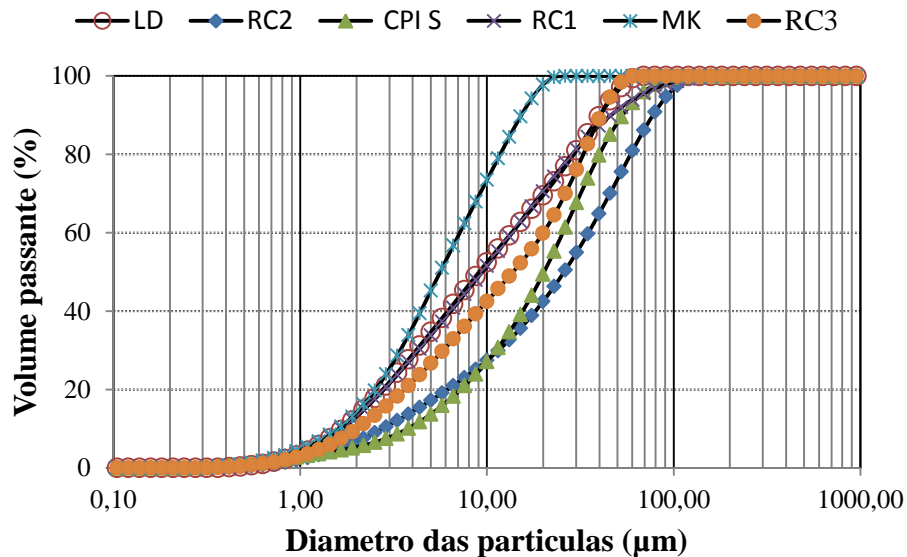


Figura 4-1- Curva Granulométrica CP I S 40 e adições minerais.

Pode-se observar que a granulometria acumulada do cimento CPI S mostra que 50% das partículas tem diâmetro menor e igual a 23 μm e 90% das partículas do cimento tem dimensão inferior a 53,19 μm .

Pelo ensaio de granulometria a laser foram traçadas as curvas de distribuição de tamanho das partículas. Para melhorar os efeitos físicos e conseqüentemente mais reatividade pozolânica, esses materiais devem ser mais finos que a granulometria do cimento.

São percebidas as proporções de finura quando observado as superfícies médias ponderadas dos materiais na Tabela 4-1.

Tabela 4-1- Grandezas granulométricas dos materiais

Dados da análise	Cimento	Adições Minerais pozolânicas				
	CPI-S 40	Metacaulim (MK)	RC1	RC2	RC3	Lodo (LD)
Superfície média ponderada D [3, 2]	6,834	3,375	4,191	7,28	5,131	4,288
d (0,1) (µm)	3,764	1,604	1,649	2,756	2,008	1,692
d (0,5) (µm)	20,224	5,615	9,426	25,897	13,78	9,076
d (0,9) (µm)	53,19	15,254	46,065	77,39	40,66	40,18

As curvas granulométricas comparativas estão representadas na Figura 4-1, percebesse que os grãos das argilas calcinadas e cinza do lodo são mais finos que as partículas do cimento em sua grande maioria, apenas o RC2 obteve partículas maiores do que as do cimento. Portanto existindo uma variabilidade grande entre os tamanhos dos diâmetros das adições minerais. O resíduo mais grosso é o RC2, seguido pelo RC3, o RC1 e o lodo (LD) possuem granulometria semelhante se sobrepondo no gráfico, e a metacaulinita (MK) é a mais “fina” entre os materiais observados, os grãos mais finos possuindo sólidos acumulados onde 10% do volume são menores que 1,604 µm, 90% do volume acumulado são menores que 15,254 µm, de maneira que favorecem a dissolução e a reatividade facilitando a reação de gel. O metacaulim HP caracterizado por Medina (2011) apresentou granulometria com partículas com diâmetros maiores na distribuição acumulada de 10% o tamanho era de 1,62 µm e no volume acumulado de 90% os diâmetros tiveram tamanhos de 40,44 µm. As demais pozolanas tem uma quantidade maior de partículas mais grossas

Em relação ao resíduo cerâmico RC1, 50% do volume acumulado das partículas possui espessura menor que 9µm, semelhante ao tamanho do diâmetro das partículas do lodo, diferenciando as partículas do RC1 quando o diâmetro médio chega à dimensão de 46,06 µm apresentando diâmetro maior que do lodo 40,18 µm no volume em torno de 90% maior até que o RC3 com 40,66 µm. Na sobreposição dos gráficos das argilas calcinadas com o cimento percebe-se que a granulometria da metacaulinita possui finura superior às partículas do

cimento e das demais argilas calcinadas e cinza, conseqüentemente se exige mais água para pasta e argamassa verificada pelos ensaios de consistência, por isso a importância do uso de aditivo químico para controle do fator água/aglomerante e manter a dispersão da partícula envolvendo volumes com tamanhos muito finos.

4.1.2 Massa específica dos materiais

Os valores de massa específica dos materiais secos estão apresentados na Tabela 4-2. A massa específica condizente para o cimento segundo o fabricante é de 3,19 g/cm³, obtendo-se neste trabalho o resultado da massa específica do cimento CEMEX de 3,24 g/cm³ está aproximado ao especificado pelo fabricante do cimento. Um valor inferior a 3,05 indica um cimento adulterado segundo Coutinho (1988).

Tabela 4-2- Massa específica dos materiais secos

Material	Massa específica (g/cm ³)	Desvio padrão
Cimento CP I S 40	3,24	0,003
RC1	2,81	0,001
RC2	2,90	0,002
RC3	2,77	0,001
Metacaulim (MK)	2,65	0,03
Cinza do Lodo (LD)	2,89	0,001

Com relação aos resíduos cerâmicos, foram verificados valores de massas específicas entre 2,77 e 2,90 g/cm³. A massa específica dos resíduos cerâmicos em relação à do cimento apresentou menor valor (cerca de 10% a 14%). Esse comportamento pode indicar que as misturas com esses resíduos apresentaram uma menor densidade.

O valor encontrado da densidade da metacaulinita deste trabalho, 2,65 g/cm³, é idêntica a *Metacaulim HP* usada por Rabello (2003), a metacaulim do Brasil utilizada na pesquisa de Gobbi (2014) também de alta performance é de 2,50 g/cm³.

Quanto à caracterização da cinza do lodo de ETA a massa específica do material no processo final de calcinação é de 2,89 g/cm³, em comparação aos demais materiais pozolânicos as massas são próximas por que são de composição similar entre 2,80 e 2,90 g/cm³. Com a calcinação houve um fator de elevação no valor da massa tratada termicamente significando que ela se tornou mais densa com valor similar aos resultados encontrados por Santos (2016), nos estudos de Cordeiro (2006) demonstra que com o aumento da temperatura

de queima é proporcionado o aumento progressivo da massa específica das cinzas. Os valores adquiridos nesta pesquisa estão mais elevados que os caracterizados por Soares, Scalize e Albuquerque (2014) que encontra um valor de $2,54 \text{ g/cm}^3$, e Batalha (2012) no lodo de ETA do Rio Negro obteve valor de $2,60 \text{ g/cm}^3$, embora os rios estejam concentrados na mesma região foram coletados em pontos distantes entre si, reforçando a singularidade da composição final do produto de ETA em relação à origem de coleta.

4.1.3 Fluorescência de raios-x dos materiais.

A composição química das matérias-primas expressos em óxidos estão apresentadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3- Análise química dos materiais

Elementos	Cimento	RC1	RC2	RC3	Cinza de Lodo	Metacaulim	NBR 12653/14 15894/10
	Teor (%)						
SiO ₂	15,48%	66,77%	55,78%	46,63%	55,96%	55,25%	44-65%
Al ₂ O ₃	3,88%	18,63%	27,15%	12,50%	27,33%	25,72%	32-46%
Fe ₂ O ₃	4,01%	7,16%	9,54%	7,52%	9,28%	10,61%	
CaO	70,59%	1,22%	0,64%	8,09%	0,65%	0,71%	SOMA<1,5%
MgO	-	1,38%	0,076%	1,50%	1,76%	1,57%	
SO ₃	4,68%	0,03%	-	0,30%	-	0,48%	%MÁX.4,0 e 5%
TiO ₂	0,29%	-	-	0,68%	0,97%	1,04%	
K ₂ O	0,93%	1,94%	3,31%	21,65%	3,32%	3,52%	
MnO	0,02%		0,08%	0,09%	-	0,09%	
Na ₂ O	-	1,24%	-	-	-	-	
P ₂ O ₅	-	0,21%	0,55%	0,47%	0,58%	-	
OUTROS	0,29%	1,40%	1,23%	0,58%	0,11%	1,03%	

Para avaliar a eficiência pozolânica real das argilas calcinadas na mistura segundo Gonçalves (2005), o ideal é utilizar o cimento *Portland* comum (CP I) devido a menor interferência de adições minerais, haja vista que se deseja substituir parte do cimento por uma adição.

Observam-se na composição química do cimento analisado em sua maioria os compostos de óxido de cálcio e sílica, componente principal do calcário e da argila, com valores respectivos de 70,59% e 15,48%.

O teor de dióxido de silício possui os valores mais elevados entre todos os outros componentes, para as adições minerais. Entre os RC, verificou-se que o RC1 teve o teor mais elevado desse composto, superando o estabelecido na NBR 15894/2010, que estabelece valores entre 44% e 65%. No tocante ao teor de óxido de alumínio, a norma sugere que se concentre entre os percentuais de 32% a 46%. Verificou-se que todos os resíduos possuem os teores abaixo do estabelecido para o óxido de alumínio, em contrapartida os teores de óxido de ferro são bastante elevados denotando teores maiores de impurezas, entre os percentuais de CaO, MgO, o RC3, RC1, LD e MK possuíram maior percentual ultrapassando o percentual permitido de 1,5% e o RC3 chega à 9,59%, apenas o RC2 esteve abaixo desse limite com 0,72%.

Quando os percentuais de sílica, alumina e ferro são somados, os resíduos cerâmicos RC1, RC2 e RC3 apresentam valores de 92,56%, 92,47% e 66,65%, respectivamente. O resíduo RC3 também não apresentou valores dentro do estabelecido pela norma (>70%), pois as exigências químicas para a classe de material (NBR 12653/14 classe N) determina esse parâmetro. O teor do composto químico SO_3 , atende as exigências químicas com teor menor que 4%, conforme norma (NBR 12653/2014), pois com níveis mais elevados, quando somados aos percentuais dos compostos presentes no cimento hidratado ultrapassariam a faixa razoável de tolerância, para não reagir criando sulfoaluminato de cálcio em excesso causando expansão e desagregação da pasta endurecida. Visto que o percentual desse componente no cimento analisado nesta pesquisa é elevado com teor de 4,68%.

O resultado da composição química da cinza do lodo de ETA atende ao que estabelece a norma NBR 12653/2014 como material pozolânico (92,57% > 50%). O lodo apresentou valores próximos ao resíduo cerâmico (RC1) de 92,56%, ambos podem ser considerados materiais pozolânicos, porém quando se compara com o que estabelece a norma 15894/10 se verifica que a sílica está entre os percentuais exigidos dentro dos parâmetros de 44-65%, mas a alumina está abaixo do parâmetro recomendado de 32% a 46% representando 27,33%.

De acordo com a Tabela 4-3, o metacaulim (MK) compõe-se principalmente de sílica, alumina, ferro e outros componentes são considerados elementos contaminantes, impureza que chegam a percentuais elevados como no caso do ferro. Pela norma NBR 12653/92 e NBR 15894/10 que envolvem requisitos para uso de metacaulinita em cimento, considera-se que a soma para limite mínimo dos teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , seja em torno de 70%, ultrapassando este percentual obtendo o somatório de 91,58%. O percentual do composto

SiO_2 foi igual a 55,25% dentro dos limites de 44-65%, quanto à alumina está abaixo do parâmetro exigido com 25,72% não está compreendido entre 32-46%, ao comparar com os metacaulim de alta reatividade na pesquisa de Medina (2011) o metacaulim de menor pureza analisado por ele teve percentual de 88,6%.

4.1.4 Difração de raios-x dos materiais

A caracterização das fases cristalinas do cimento CPI S 40 por difração de raios-x está ilustrada na Figura 4-2. As principais fases existentes para essas amostras foram investigadas e identificadas através dos padrões teóricos disponibilizados no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

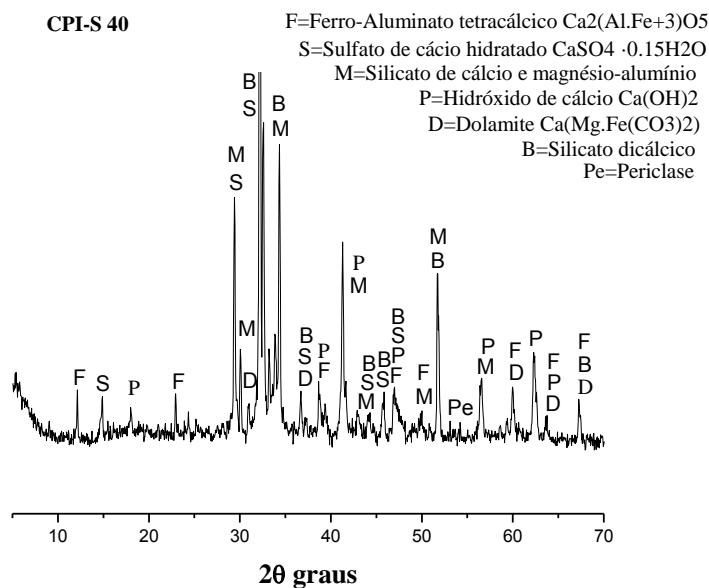


Figura 4-2- Difratoograma do cimento.

Na Tabela 4-4 estão listadas as fases identificadas no cimento. Estão os compostos como hidróxido de cálcio, ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) fase intersticial entre os cristais de silicato dicálcico, entre os componentes há na composição do cimento o sulfato de cálcio hidratado, cristais de constituintes secundários relacionados aos óxidos de magnésio e cálcio na forma de *dolomite*, *periclase*, e silicato magnésio-alumínio de cálcio, o óxido de magnésio embora não apareça na fluorescência de raios-x se mostrou evidente no difratograma, produto

pertencente ao clínquer industrial na estrutura dos silicatos. Provavelmente a umidade atuou na manifestação da hidratação de algum dos compostos.

Tabela 4-4- Compostos identificados no cimento

Código de referencia	Nome do composto	Fórmula química
00-033-0303	Silicato dicálcico	Ca_2SiO_4
00-023-0128	Sulfato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$
00-030-0226	Ferro-Aluminato tetracálcico	$\text{Ca}_2(\text{Al.Fe}_{+3})\text{O}_5$
00-044-1481	Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
00-013-0272	Silicato de cálcio e magnésio-alumínio	$\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$
00-034-0517	Dolomite	$\text{Ca}(\text{Mg.Fe}(\text{CO}_3)_2)$
00-045-0946	Óxido de Magnésio	MgO

Os resultados da caracterização das fases cristalinas por difração de raios-x das adições estão apresentados na Figura 4-3. De acordo com os gráficos, podem ser vistos os principais componentes mineralógicos de cada adição.

Em altas temperaturas desenvolve-se nos materiais calcinados a presença de composto no estado cristalino e amorfo, e progressiva recristalização dependendo da temperatura acima de 900°C . São aluminossilicatos formados a partir da decomposição da metacaulinita, a maioria dos compostos faz parte da fase residual do mineral, como o quartzo (90145) presente em todas as adições minerais parece ser fase majoritária, com o incremento da temperatura ocorre à dissolução parcial do quartzo em mulita (01-079-1451) de acordo com Sanchez *et al.* (2001), ou a sílica transformada em cristobalita (um polimorfismo do SiO_2), torna provável duas hipóteses uma por devitrificação tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina, ou por ser mantida a temperatura acima de 870°C recristalizando baseado em Cordeiro (2006).

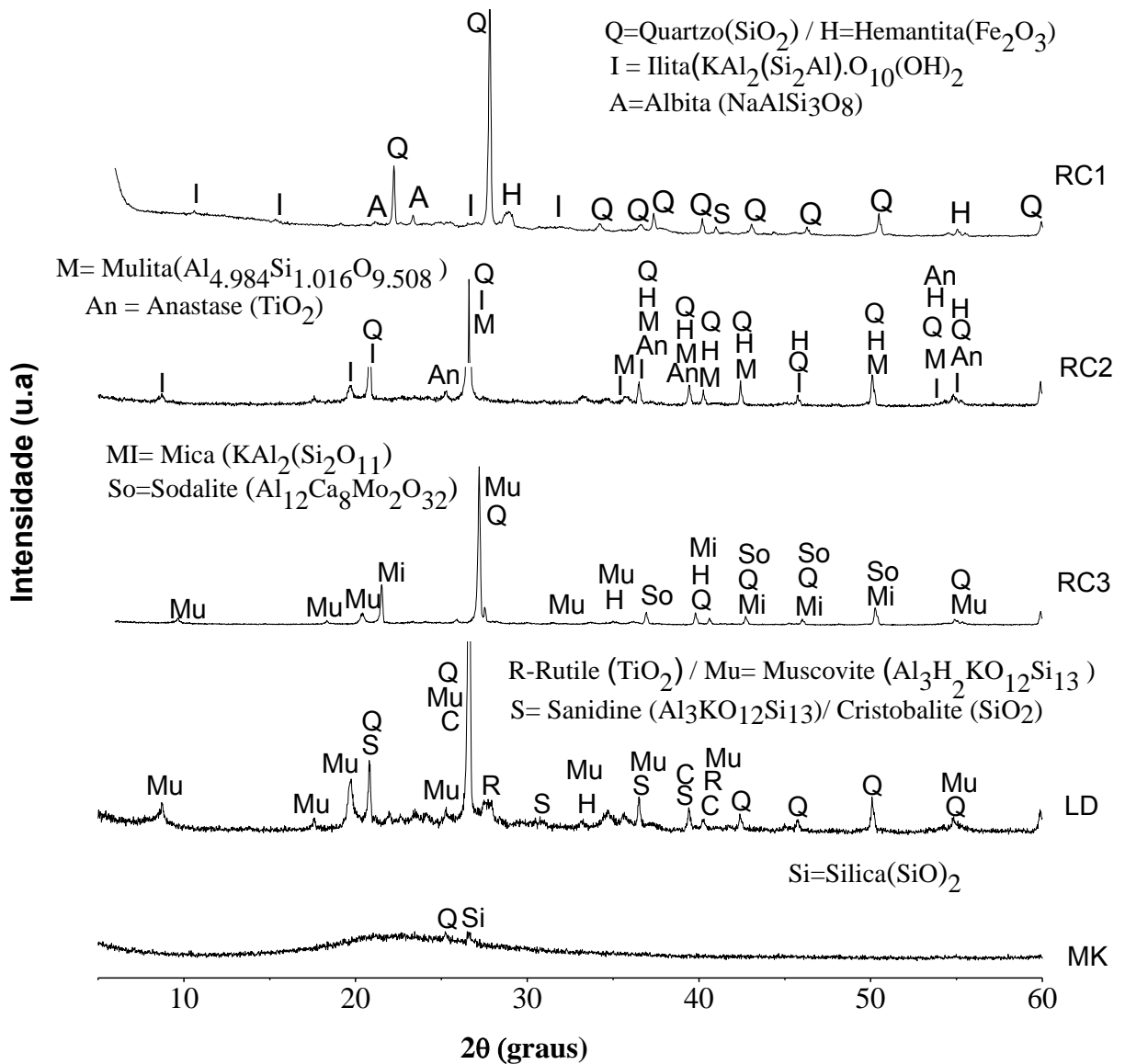


Figura 4-3- Difratoograma das adições e identificação das principais fases existentes.

Em menor quantidade entre os componentes de dissociação da argila estão as demais fases cristalinas estáveis: hematita (0890596) presentes nos materiais cerâmicos são proveniente da perda de água de hidróxidos de ferro que ocorre em torno de 260°C segundo Andrade *et al.* (2005), a ilita (00-009-0343), a mica (74608), *muscovite* (01-080-0743), sanidina (00-010-0353) e albita estão nos minerais do grupo dos feldspatos que são aluminossilicatos de Na, K, Ca segundo Steil (2001), formados em temperaturas elevadas.

Há identificação similar das fases cristalinas no resíduo RC2 e na cinza do lodo (LD), dos picos correspondentes aos compostos relacionados ao óxido de titânio (TiO_2) nos minerais formados por *Anastase* e *Rutile*. No resíduo RC3 existe um mineral sodalita do

grupo do feldspato, característico do solo da região de Rondônia, possui em sua composição sódio e alumínio.

A metacaulinita MK apresenta dois picos bem definidos, assim como visto nos resultados de Sotiles *et al.* (2017) que demonstram modificações estruturais da caulinita do Rio Capim-Pará na temperatura de calcinação de 850°C. No difratograma da metacaulinita MK pode ser visto a presença de fase vítrea característico da região conhecida como halo amorfo presente nos materiais pozolânicos, nela demonstra-se a modificação da cristalinidade da caulinita considerando a perda das hidroxilas. Há evidência de fase vítrea representando a sílica amorfa caracterizada por uma desordem estrutural que indica a gradual transformação em metacaulinita com redução dos picos referentes à caulinita, são as alterações microestruturais sofridas pelo caulim ao ser submetido ao tratamento térmico indicando a desidroxilação da caulinita. Representa um halo amorfo significativo entre 15° e 30° de 2 θ , mostrando que o processo de calcinação final apresenta os compostos quartzo e SiO₂.

4.2 Caracterização das pastas

4.2.1 Compatibilidade entre cimento e aditivo

O gráfico na Figura 4-4 apresenta o espalhamento da pasta de cimento para diferentes teores de superplastificante determinado pelo ensaio do miniabatimento de Kantro.

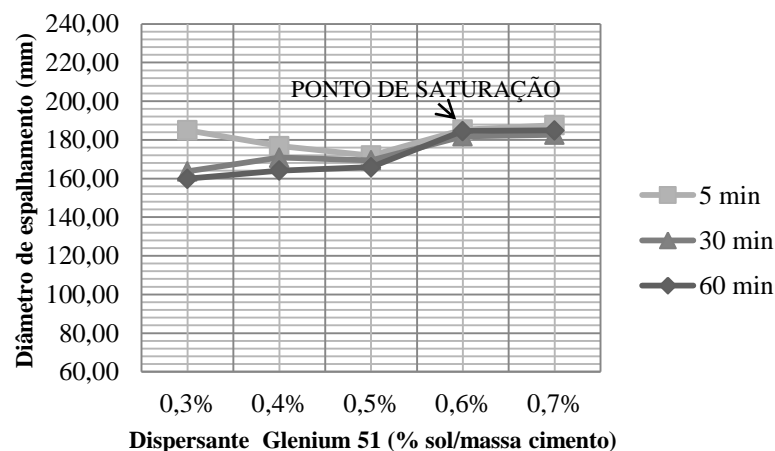


Figura 4-4- Gráfico ensaio de miniabatimento - ponto de saturação do cimento

De acordo com o gráfico, pode-se verificar que o cimento foi compatível com o superplastificante, visto que, em todos os tempos de repouso, 5, 30 e 60 min, as curvas foram coincidentes.

Ainda de acordo com o gráfico, verifica-se que o ponto de saturação ótimo do superplastificante foi de 0,6%, visto que a mistura com esse teor nos 3 tempos estudados apresentou o valor determinado para o espalhamento pretendido da pasta entre 170 mm a 220 mm. Além disso, deduz-se que a partir do ponto de saturação, os espalhamentos se mostram aproximados, quase constantes. Com isso, pode-se identificar que acima dessa referida dosagem não haveria mais contribuição de seus efeitos e que, qualquer incremento de mais aditivo não trará melhorias na fluidez da pasta, podendo ocasionar problemas tais como segregação e exsudação dos constituintes da pasta e argamassa.

O ponto de saturação é influenciado por fatores como granulometria do cimento e suas dissolução de sulfato e reatividade de C_3A , relação água/cimento, das adições minerais quanto mais finas e esféricas forem melhor a reologia da mistura, conforme Castro, Pandolfelli (2009).

De forma que os materiais sílico-aluminoso analisado devido suas características físicas absorveram mais água que a relação água/cimento de referência precisando corrigir o ponto de saturação e também a água quando as adições minerais foram acrescentadas nas misturas de cimento. Como as adições são intrinsicamente diferentes demandaram diferentes teores de água e de aditivo químico, considerando o espalhamento desejado para a mistura igual ao da pasta de referência. Foi então padronizado de acordo com os testes um teor 1% de aditivo químico em todas as misturas necessitando também da correção de água para 0,40, em função da metacaulinita (MK) ter solicitado maior quantidade de água.

Desta forma foi estabelecida para as adições minerais a mesma dosagem em relação ao teor de água e aditivo em massa de sólidos para todas as análises dos ensaios.

O teor de sólido do aditivo foi de 30,94%, e teor de aditivo químico para as mistura binária para argilas calcinadas e cinza do lodo com o cimento foi adotado o teor de aditivo de 1%. Esse valor de aditivo foi utilizado para todas as pastas produzidas no presente estudo.

4.2.2 Difração de raios-x das pastas

Os difratogramas das pastas com substituição parcial do cimento por adições minerais estão apresentados na Figura 4-5.

De acordo com os gráficos, as fases cristalográficas da pasta de cimento revelam mais intensidade das fases cristalinas, após as reações de hidratação entre hidróxido de cálcio livre e pozolanas, as fases cristalinas se tornam menos intensificadas devido à reação natural dos silicatos e aluminatos e do aparecimento de outros produtos hidratados com a interação dos componentes químicos na pasta de cimento. São evidenciadas fases semelhantes entre as diferentes pastas após hidratação aos 28 dias, com as seguintes fases: ferro-aluminato de tetracálcico, a portlandita se mostrando a principal fase hidratada detectada nas análises, encontram-se produtos hidratados com a presença de magnésio formando sílico-Aluminato-magnésio de cálcio proveniente da carbonatação, composto como o sulfato de cálcio hidratado e Silicato dicálcico. O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) não aparece com nitidez na fase hidratada do cimento pela sobreposição de outras fases desse mesmo grupo.

Nos difratogramas das pastas RC1, RC2 e RC3 com o teor de 40% e 50% foi verificado uma interação de estrutura vítrea ativa, com formação de compostos referentes aos picos $9,07^\circ$; $28,76^\circ$; $29,31^\circ$; $29,42^\circ$; $32,11^\circ$; $32,13^\circ$, $32,17^\circ$; $32,77^\circ$; $34,02^\circ$; $50,04^\circ$; $50,12^\circ$; $50,74^\circ$ de 2θ representando o silicato de cálcio hidratado (00-010-0374) gerados pela dissolução por precipitação da alita (C_3S), belita (C_2S) e aluminatos, resultando também em certa concentração de portlandita (00-010-0374), esses compostos se comportaram de forma diferenciada nos resíduos.

Nas pastas de RC3_40%, RC2_40% e RC1_50% possuíram a menor atividade pozolânica, pois os picos de portlandita praticamente dobraram em relação à pasta de referência, ainda assim na pasta de RC2_40% a fase amorfa dessas adições produziram produtos químicos e mecanicamente resistentes, visualizada na fase de silicato de cálcio hidratado. Na pasta de RC3_40% também se percebem o aluminato de cálcio hidratado gerado na hidratação, esse composto geralmente surge quando a adição pozolânica possui material aluminoso no estado amorfo em maior quantidade, ele também contribui para durabilidade dos materiais cimentícios, nota-se a existência do carboaluminato de cálcio hidratado um dos tipos de silicato não puro na estrutura do C-A-S-H, a concentração mais alta do hidróxido de cálcio nesta pasta teve influência do mineral *sodalite* por apresentar o cálcio como componente final do processo de calcinação. Na pasta de RC1_50% são percebidos compostos com sulfatos tendendo a formar etringita devido a presença de cálcio e aparecimento acentuado de $Ca(OH)_2$, existe a presença ainda de silicatos dicálcico podendo reagir em idade mais avançada formando C-S-H e CH em menor volume.

As pastas de RC3_50% e RC2_50% apresentaram a fase de portlandita (00-044-1481) com picos proporcionais aos encontrados na pasta de referência, o aumento da adição mineral levou ao favorecimento da fase de aluminato de cálcio hidratado (00-036-0129) produtos metaestáveis e eventualmente convertem-se para estruturas mais estáveis Cordeiro (2006), e no caso da pasta RC2_50% apresenta também o silicato-aluminato de cálcio hidratado. Numerosas fases cristalinas referentes à etringita são possíveis observar na pasta de RC3_50% além também da fase de silicato dicálcico (00-029-0369) conhecido como belita indicando que a hidratação do cimento não se deu de forma completa.

De comportamento semelhante em termo de eficiência pozolânica, têm-se as pastas RC1_40%, LD_40%, LD_50%, MK_40% que em relação ao controle do hidróxido de cálcio houve redução dos picos em comparação com a pasta de referência, as fases cristalinas identificadas nessas pastas de cimento com adição mineral correspondem a compostos que apontam produtos hidratados estáveis como silicato de cálcio hidratado, aluminato de cálcio hidratado e silicato-aluminato de cálcio hidratado. A reduzida presença da região do halo amorfo permite pouca interação com a cal, por isso a justificativa de picos relacionados à portlandita, nas misturas cimentícias não controladas pela ativação da pozolana.

No difratograma da pasta com MK_50% com cimento e metacaulim envolve a reação de fase vítrea característico da região conhecida como halo amorfo presente nos materiais pozolânicos com os compostos de hidratação do cimento. De acordo com Zampieri (1989) o quartzo e a mica por dissolução processam a reação pozolânica reduzindo os picos de portlandita surgindo novos produtos. De fato essas consequências ocorrerem quando na mistura cimentícia a fase vítrea reage com o hidróxido de cálcio livre, produzindo uma despolimerização adicional do silicato de cálcio hidratado. No difratograma experimental com a adição de 50% de MK, confirma-se a isenção da presença de portlandita pelas análises de difração de raios-x, na identificação das fases dessa mistura pozolânica, tem-se os seguintes compostos desenvolvidos na hidratação, como variações do silicato-aluminato de cálcio hidratado, aluminatos de cálcio hidratados e suas variações (00-001-0627, 00-044-0027, 00-039-0376, 00-044-0002) oriundas dos materiais pré-existentes, desenvolvem fases de nucleação de silicatos-aluminatos cálcicos conforme demonstrados nos estudos de Zampieri (1989), picos referentes à *Sillimanite*, *Mutinaite*, *Andalusite* pertencentes à classe dos silicatos-aluminatos, a presença de Etringita – fase Aft (00-041-1451) nos picos em 9,09°; 15,87°; 18,93°; 34,34°; 47,26°; 49,95°; 55,31° de 2 θ também são encontradas.

Pelos padrões difratométricos no intervalo do ângulo de Bragg entre 15 e 20° é claramente observado a diminuição da difração no pico 18,04° (4,9Å) em comparação a pasta de referência ao acréscimo das proporções das adições minerais.

Por fim os resultados dos ensaios de DRX corroboram para a definição dos compostos dos processos de hidratação da matriz cimentícia com a presença de adição mineral confirmando a reação com o hidróxido de cálcio livre. Na matriz com 50% do teor de metacaulim foi proporcionada a redução quase completa desse componente.

4.2.3 Termogravimetria das pastas.

Nas literaturas referentes a estudos com misturas cimentícias e pozolana são indicadas fases características dos compostos em cada temperatura de calcinação analisadas por termogravimetria. Nos estudos de Chaipanich e Nochaiyat (2010) e Cordeiro, Rocha e Toledo Filho (2013) são demonstrados picos típicos nas curvas de DTG/DTA exemplificados na Tabela 4-5, os compostos hidratados do cimento *Portland* se manifestam conforme os eventos térmicos e perda de massa correspondente, os autores citam as faixas de decomposição dos produtos resultantes encontrados em suas temperaturas correspondentes.

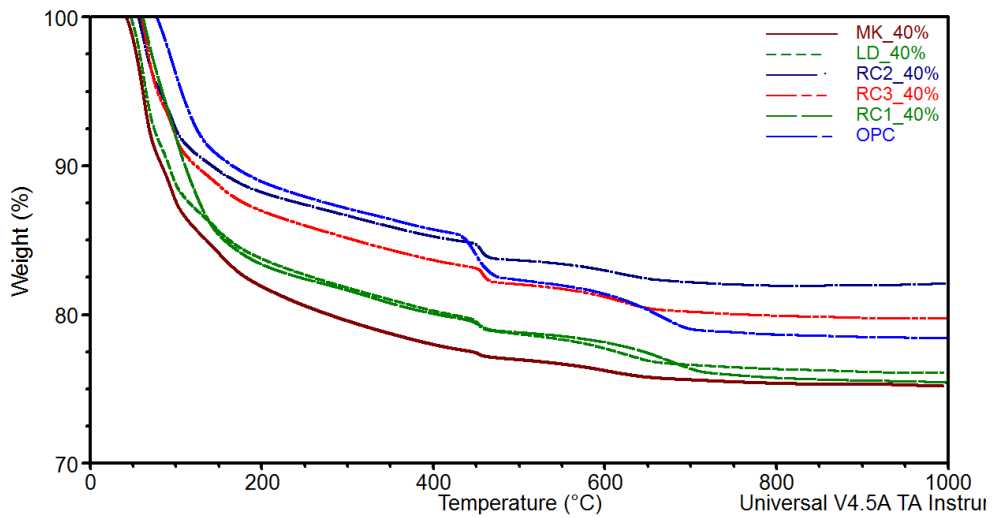
Tabela 4-5- Faixa de decomposição térmica de produtos de hidratação do cimento *Portland*.

Compostos	Faixa de temperatura (°C)
Etringita (fase Aft)	76-84
Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	104-140
Sílico-aluminato de cálcio hidratado (CASH)	157-163
Aluminato de cálcio hidratado (CAH)	230-240
Portlandita	460-465
Calcita (CC)	620-645

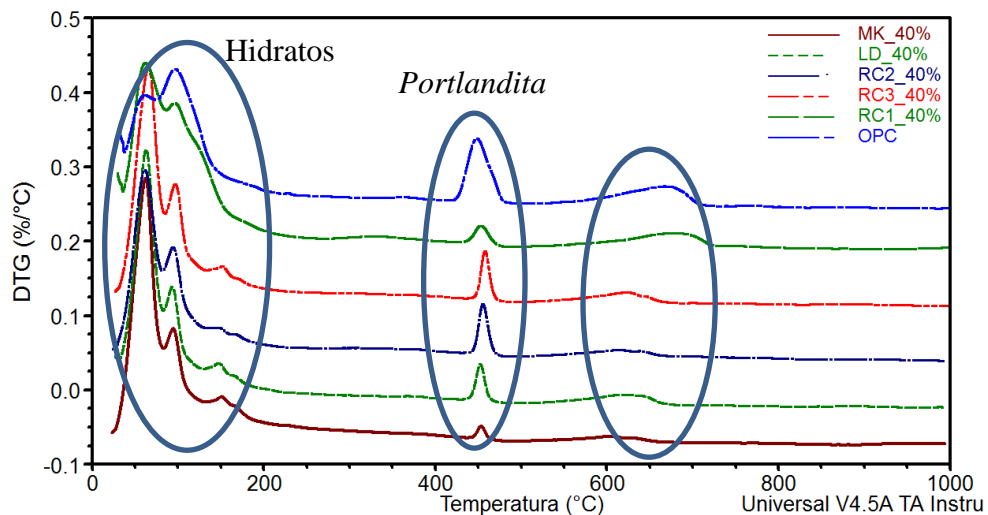
Fonte: Rocha, Cordeiro, Toledo Filho (2013).

A pesquisa aqui realizada se norteia por essas fases de decomposição e a interpretação da TG destaca basicamente três faixas de perda de massa, considerando de 35° a 400°C que configura a perda de água e decomposição dos compostos hidratados, as temperaturas de 400°C a 490°C é a decomposição da portlandita e de 600°C a 700°C a descarbonatação.

Os gráficos das análises de TG/DTG das misturas cimentícia estão apresentados nas Figura 4-6 (a) e (b) para o teor de 40% de adição mineral e nas Figura 4-7 (a) e (b) para o teor de 50% de substituição do cimento por materiais pozolânicos.



(a)



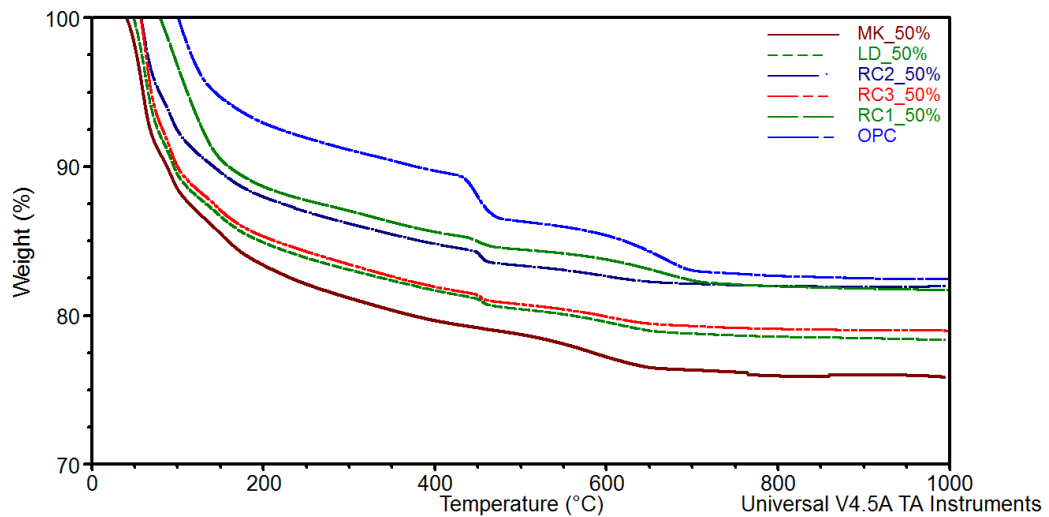
(b)

Figura 4-6- Curva das pastas com argilas calcinadas com 40% de adição (a)TG e (b) DTG.

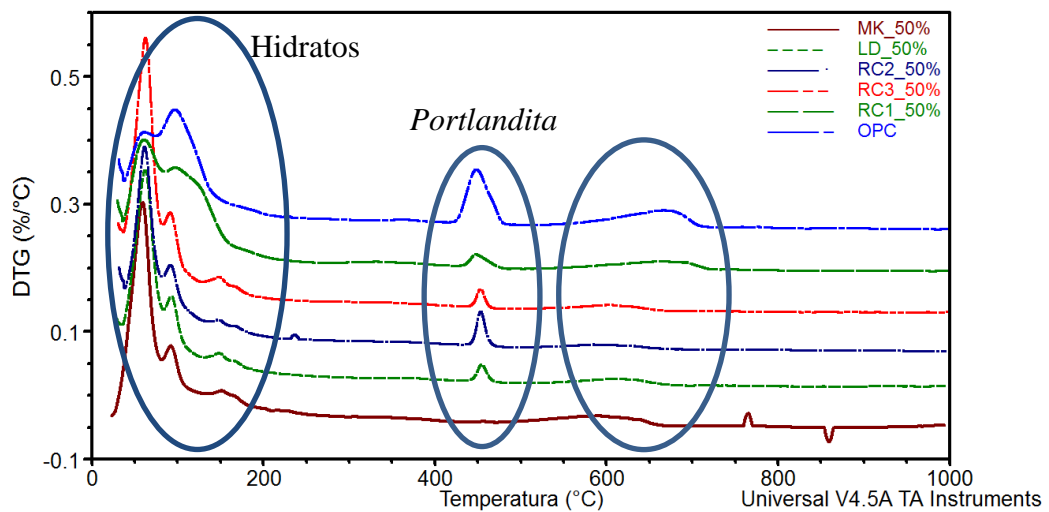
Para todas as pastas observaram-se nas transições entre 35°C e 200°C os picos referentes à perda de massa em relação à água adsorvida e quimicamente combinada, contendo as fases etringita, silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (AFt, C-S-H, CASH e CAH), identificados nos primeiros picos da DTG entre 50°C e 100°C a máxima taxa de perda de água livre, e a decomposição da etringita e dos C-S-H e C-A-S-H, e a partir de 200°C o C-A-H.

A perda de massa da curva de TG/DTG do próximo trecho referente à segunda transição traz a decomposição da portlandita entre as temperaturas de 400°C a 490°C. Essa transição indica a desidroxilação do hidróxido de cálcio (CH). Nessa faixa observa-se a

variação do teor de CH para as diferentes pastas. Podem-se estimar quais pozolanas foram mais eficientes no processo de reatividade pozolânica baseada na redução do CH.



(a)



(b)

Figura 4-7- Curva das pastas com argilas calcinadas com 50% de adição (a)TG e (b)DTG.

Na terceira transição constata-se a fase de calcita relacionada ao carbonato de cálcio ou calcita (CaCO_3), corresponde a perda de massa entre 600°C e 700°C , presente um leve pico endotérmico na DTG, importante para saber o quantitativo de carbonatação na pasta cimentícia, segundo Santos (2017) a calcita reage com o aluminato de cálcio alterando a

reação do C_3A formando monocarboaluminato estável. Os picos de decomposição térmica de um composto segundo Cindotto (2011) apud Santos (2017) podem apresentar-se em faixas de temperaturas diferentes, em função da massa da amostra analisada, sua granulometria, e a estabilidade da queima em função do forno e porta amostra.

A partir das curvas de TG/DTG, foram extraídos os valores do teor de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio relacionado à pasta de referência com as adições minerais analisadas na pesquisa, e estão representados na Tabela 4-6.

Segundo Taylor (1997) e Dweck, *et al.* (2000) por meio das análises termogravimétricas observa-se o teor de água combinada perdida pelos produtos hidratados referentes aos picos característicos. Com a desidroxilação do hidróxido de cálcio entre $425^{\circ}C$ e $455^{\circ}C$ e do carbonato de cálcio entre $500^{\circ}C$ e $700^{\circ}C$. Os teores são calculados pela perda de massa referente a cada pico em suas faixas de origem considerando a massa residual na base calcinada do cimento e adições minerais.

Tabela 4-6- Teor de CH e $CaCO_3$ aos 28 dias.

Pasta	CH (%)	$CaCO_3$ (%)
OPC	12,97	6,86
RC1_40%	4,59	6,76
RC1_50%	4,97	6,09
RC2_40%	7,32	2,23
RC2_50%	6,60	1,79
RC3_40%	7,01	4,33
RC3_50%	3,26	1,64
LD_40%	5,39	3,16
LD_50%	3,39	2,60
MK_40%	1,66	1,78
MK_50%	0,18	6,93

A pozolanicidade em questão dos elevados teores de adição mineral mostram-se eficientes reduzindo as proporções, mesmo o teor envolvendo composto de sílica ter um pouco mais que o dobro do percentual do alumínio, com a relação SiO_2/Al_2O_3 em torno de 2,05 e 3,73, e o percentual de alumina encontrar-se significativamente menor dos 32% esperados pela norma.

Verifica-se na Tabela 4-6 e Figura 4-8 a redução no consumo do hidróxido de cálcio à medida que cresce o teor de adição mineral em relação à pasta sem adição, porém o comportamento na pasta RC1 não indicou esse efeito químico das demais pozolanas, contudo se percebem reações consideráveis em ambas as pastas. O consumo de redução do CH pela

pozolana RC1 obteve redução de variação de 64,61% e 61,68% respectivamente para 40% e 50% em relação à pasta de referência.

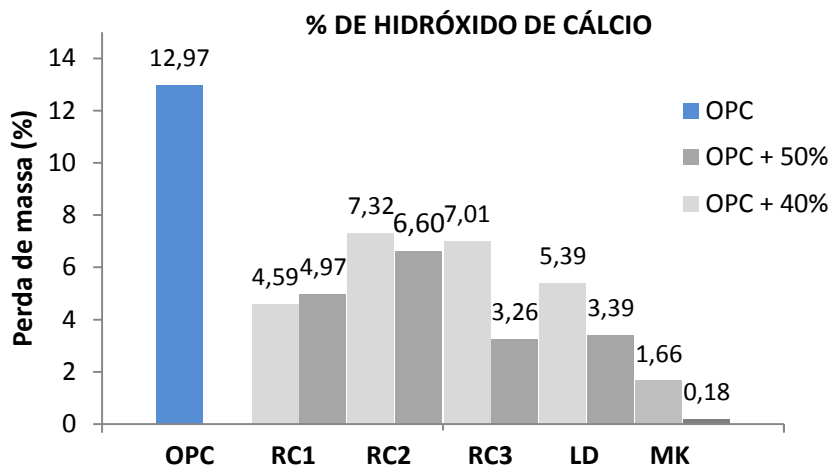


Figura 4-8- Teor de CH na pasta de referência e com adição pozzolânica aos 28 dias

Com relação ao percentual de hidróxido de cálcio, verifica-se que a pasta de referência apresentou um teor de 12,97%, e as demais pastas tiveram uma diminuição deste componente demonstrando haver reatividade pozzolânica em todas as pastas com adição.

A argila calcinada proveniente do caulim apresentou reatividade pozzolânica no consumo do CH, visto que quando o teor de 40% foi utilizado, o teor de CH reduziu para 1,66% diminuindo de acordo com a variação de redução do hidróxido de cálcio em comparação à pasta de referência em 87,20%, enquanto que o teor de 50% chegou ao menor valor de 0,18% uma variação de redução de 98,61% apontando diminuição em relação à pasta apenas com cimento.

As demais pastas com os resíduos de ETA e cerâmico obtiveram reduções de 43,56% a 74,87% do hidróxido de cálcio nas pastas com adição, mostrando viabilidade na substituição parcial no cimento, indicando que todas as argilas calcinadas e a cinza de ETA apresentaram ação pozzolânicas. Tanto resíduos provenientes de cerâmica como lodo de ETA tiveram mais de 40% de eficiência na redução do hidróxido de cálcio.

Quando comparado pela variação de redução do consumo do hidróxido de cálcio pode-se deduzir a eficiência das adições minerais analisadas, devido a visível redução demonstrada nos gráficos de termogravimetria considerando a pasta de referencia comparando o teor de CH que foi consumido pelas adições minerais.

Na pesquisa de Gonçalves (2005) a variação de redução pozolânica encontrada foi na ordem de 9% a 66% para substituições de 10% a 40% de adição com metacaulinita em relação à pasta de referência com água cimento de ambas com teor de 0,40. E os resíduos de tijolo analisados pelo mesmo autor tiveram redução de 17,29% a 60,12% de hidróxido em relação à pasta de referencia.

Nota-se, portanto que a maior atividade pozolânica com eficiência de consumo de hidróxido de cálcio é maior na metacaulinita da argila caulinítica (MK) que nos resíduos e subprodutos RC's e cinzas. Decorre uma maior capacidade de fixação de CH com a atividade pozolânica da MK, os fatos contribuem para gerar novos produtos hidratados de maior resistência. A eficiência então das argilas calcinadas para gerar produtos hidratados depende da disponibilidade de CH na mistura pelo teor das substituições e da característica da pozolana na reatividade influenciando a resistência mecânica e a estrutura dos poros.

Observando o teor de CaCO_3 da Tabela 4-6 e Figura 4-9, pode-se concluir que, os elevados teores das adições minerais na maior parte das pastas não contribuíram para que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fosse consumido nas reações de carbonatação, considerando que os teores do CaCO_3 não superaram o valor da pasta de referência conforme igualmente demonstrados nos estudos de Jerônimo (2014). Porém existe elevação do teor de CaCO_3 na pasta de MK 50% com valor de 6,93% superando a pasta de referência, os compostos hidratados formados que justificariam esses teores elevados identificados na análise de DRX da referida pasta seriam a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) e *calcium aluminum oxide carbonate hydrate* ($\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Nos percentuais dos compostos do resíduo RC1_40% e RC1_50% são altos, mas não superam o valor da pasta de referência, existe na formação dos compostos hidratados do RC1 identificados nas pastas analisadas por DRX a formação de *calcium aluminum oxide choride hydrate* ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,16\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,83\text{CaCl}_2$) na pasta de RC1_40% e, *thaumasite* ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6[\text{CO}_3][\text{SO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) na pasta com 50% de RC1. A presença do composto *thaumasite* pode levar ao ataque de sulfato na argamassa quando há um ambiente favorável caso tenha combinado os compostos de gesso e etringita conforme

(BELLMANN e STARK, 2008). Na composição dos produtos hidratados no DRX não se percebeu a presença desses compostos em ambas as pastas.

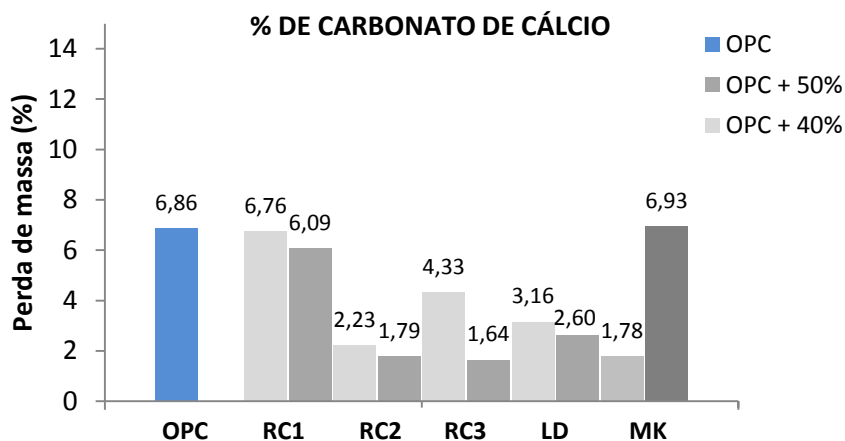


Figura 4-9- Teor de carbonato de cálcio na pasta de referencia e com adição mineral aos 28 dias

De forma a fundamentar e compreender melhor o entendimento da reação pozolânica foi confeccionado uma argamassa com adição de metacaulim na proporção de 30%, 40% e 50% para comprovar a reação pozolânica averiguando a resistência à compressão simples da metacaulinita desenvolvida em laboratório caracterizada nesta pesquisa, os resultados das análises de compressão estão representadas no artigo científico estruturado no apêndice A para compreender melhor o estudo da pozolana desta pesquisa.

4.2.4 Avaliação da pozolanicidade por meio do método direto de cal saturada

Os resultados deste teste corroboram em confirmar a ação dos materiais pozolânicos ao interagir com hidróxido de cálcio, apontando existir atividade pozolânica pela redução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residual ao entrar em contato com as adições minerais, quantificando os íons de Ca^{+2} relatados como CaO e OH^- por titulação química.

A quantidade controlada de cal é determinada no início e depois de misturar a adição mineral, devido à fixação da cal pelo material testado e retido no papel de filtro. Segundo Frías, Sánchez e Cabreira (2000) a fixação de cal será obtida pela diferença entre a concentração da solução de cal saturada e a concentração de CaO encontrada na solução em contato com a pozolana.

Os resultados de acordo com a Figura 4-10 mostram que os materiais apresentam atividade pozolânica com os tempos de análise, pois houve redução nas concentrações em todas as idades em relação à solução padrão de cal, com reatividade nas idades de 1, 7 e 28 dias, todas as pozolanas reagiram intensamente de acordo com seu potencial de reação em contato com o hidróxido de cálcio em idades diferentes.

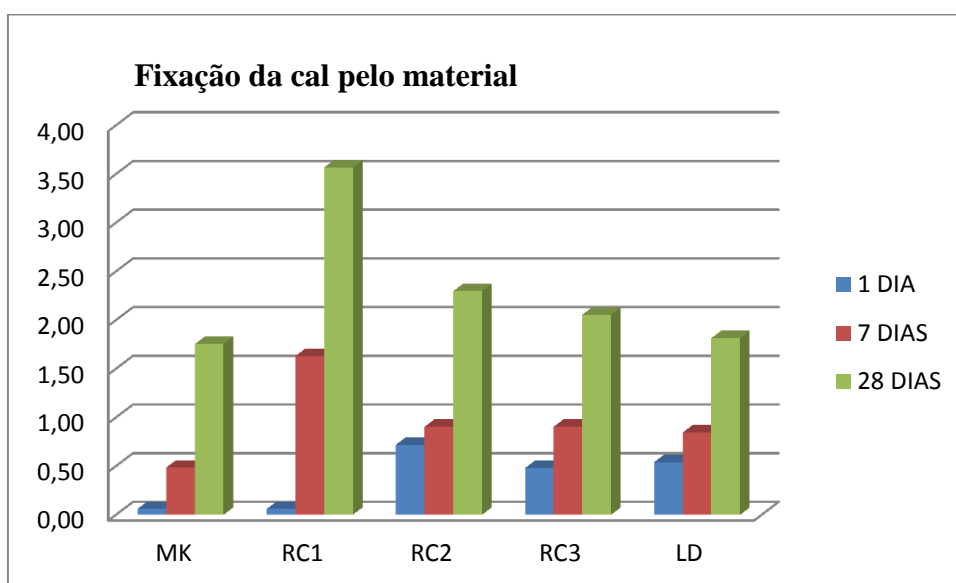


Figura 4-10- Resultado do teste de cal saturada para 5 diferentes adições minerais de 1, 7 e 28 dias

Os materiais demonstram remoção do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a pozolana como é retratado na pesquisa de Frías, Sánchez e Cabreira (2000) e Donatello, Tyrer e Cheeseman (2010) em que os maiores consumos e reações acontecem nos primeiros contatos com as amostras apresentadas, nos períodos mais avançados a concentração de cal residual é mais elevada de acordo com as representações gráficas.

Segundo o teste os materiais se mostraram com atividade pozolânica na remoção da portlandita na solução de cal, em especial o MK e RC1 com mesmo potencial elevado no consumo de CH na primeira idade, seguidos do RC3, da cinza do lodo de ETA (LD) e por fim o RC2 que foi o material que menos reduziu a concentração de cal na solução.

Durante o primeiro dia o resíduo cerâmico RC1 e o MK, materiais de Manaus foram os mais reativos atingindo reduções de 98%, seguido pelo RC3 com redução de 82%, cinza do lodo de ETA atingiu redução de 80% e o menos reativo o RC2 teve potencial de redução de 73%.

Aos 7 dias o material que mais consumiu a cal foi o MK (reduziu 88%) se comportando como mais reativo, seguidos da LD (redução de 79%) e depois com a mesma reatividade os resíduos de Porto Velho RC2 e RC3 (redução de 78%), o material menos reativo aos sete dias foi o resíduo de Manaus RC1 (reduziu 60%).

Aos 28 dias a tendência de redução das pozolanas foi menor que nas primeiras idades, reagindo da seguinte forma com o MK (65%), LD (64%), RC3 (60%), RC2 (55%), e o RC1 reduziu apenas 30% na solução como pode ser visto no gráfico com a alta concentração de cal residual.

Nas análises das pozolanas usando o cimento substituindo teores de 40 e 50% de adição mineral, retratadas no ensaio de termogravimetria que também verifica o consumo de CH de acordo com tempo, o metacaulim se mostrou mais reativo na pozolanicidade, seguido pela cinza do lodo de ETA, e pelos resíduos cerâmicos, houve redução do teor de hidróxido de cálcio nas pastas de acordo com a Figura 4-8. Assim se confirmam a semelhança e relação entre os resultados nos dois métodos de análise.

O teste de cal saturada e as análises de TG/DTG evidenciam o metacaulim como produto mais pozolânico, isso se vale da qualidade e quantidade das fases ativas das argilas calcinadas, da relação da cal/pozolana com o tempo, da área superficial específica e em alguns métodos da interferência de água/sólido da mistura, diz (TIRONI , TREZZA, *et al.*, 2013).

O ensaio de DRX confirma também essa redução de CH, pois o vestígio deste produto é mínimo na argamassa com metacaulim analisada com o teor de 50%. E nas demais argamassas existem redução do hidróxido de cálcio em todas as argamassas comparando os picos de redução no difratograma.

As análises feitas pelos três métodos utilizados demonstram diminuição do hidróxido de cálcio por intermédio da pozolana ao longo do tempo, os ensaios (TG e DRX) envolvendo as misturas de cimento e adições minerais se complementam mostrando as reduções e produtos formados. E o método de cal saturada mostra individualmente o potencial pozolânico das adições minerais quantificando de forma conclusiva a pozolana de maior reatividade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

São apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados do programa experimental e sugestão relacionada a pesquisas futuras.

Com base nos resultados, pode-se verificar que todas as adições minerais estudadas apresentaram composições químicas com teores significativos de SiO_2 e percentuais de Al_2O_3 em menores proporções que os parâmetros estabelecidos pela norma NBR 12653/2014 de materiais pozolânicos, com alguns teores fora das especificações de uma pozolana, por exemplo, a soma dos óxidos de cálcio e magnésio serem maior que 1,5% determinado pela NBR 15894/2014. No entanto quando adicionados ao cimento *Portland* como adição mineral obtiveram interação com o hidróxido de cálcio, reduzindo suas concentrações, demonstrando existir reatividade dos materiais sílico-aluminoso.

Em relação aos óxidos Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 há ressalva ao resíduo RC3 que não obteve percentual requerido pela norma em relação à soma das composições químicas, com concentrações abaixo do que estabelece a especificação, pois a soma dos teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 devem estar acima de 70% e o mesmo se concentrou no percentual de 66,65%, ainda assim observou-se consumo em relação ao hidróxido de cálcio nas pastas cimentícias analisadas por termogravimetria consequência dos finos presentes entre os grãos maiores, com 90% do seu volume de granulometria refinada menor que as partículas do cimento, a ação pozolânica se mostrou bem eficiente tendo o RC3_50% o terceiro percentual mais alto de redução do CH com 74,87% em relação a argamassa de referência.

A caracterização dos materiais observada mostra que a massa específica e as granulometrias tem certa variação entre as pozolanas e o cimento. Entre as metacaulinita de maior finura encontra-se a oriunda do caulim, o resíduo RC2 manteve a granulometria mais semelhante aos do cimento com grãos mais grosseiros fator que pode explicar a baixa atuação da reatividade com o hidróxido de cálcio na proporção de 40% em que teve uma das menores reduções de 43,56% em relação à pasta de referência. Em relação aos dois outros resíduos e a cinza, nota-se que mais de 60% dos grãos são menores que $45\mu\text{m}$, um pouco mais que 50% estão em torno de $10\mu\text{m}$, e 10% está entre 1 e $2\mu\text{m}$, após moagem a granulometria aproximou-se as do cimento.

Pelas análises termogravimétricas a avaliação da reatividade das pastas com os materiais pozolânicos, entre os resíduos e do metacaulim, nas proporções de 40% e 50% de

adição, a obtenção do melhor resultado foi referente à pasta com metacaulim produzida a partir do caulim na proporção de 50%, que efetuou a reação química com o hidróxido de cálcio (CH) livre na matriz aos 28 dias, com altas reduções do CH em torno de 98,61% em comparação com a pasta de referência, originando compostos hidratados mais resistentes como demonstrado de forma complementar nas análises de DRX com a presença de silicatos de cálcio hidratado resultante no produto final que densificam a microestrutura da matriz influenciando nas propriedades mecânicas.

As reduções do CH na reatividade pozolânica para os resíduos nas pastas estiveram entre 43,56% e 74,87% em comparação com a pasta de referência, se mostrando no mesmo nível que a proporção de 40% com metacaulim (CL_40%) que reduziu o hidróxido de cálcio na pasta em 87,20%, considerando viabilidade do uso dos resíduos nas pastas cimentícias.

A técnica de difração de raios-x se mostrou adequada para acompanhar a evolução das fases durante o processo de hidratação do cimento com adição mineral, demonstrando os compostos hidratados formados nas reações pozolânicas em cada adição verificando os compostos secundários resistentes como silicatos e aluminatos de cálcio hidratado.

As metacaulinitas e a cinza do lodo com altos teores de substituição na massa do cimento se comportaram como modificadores das propriedades e as características microestruturais da estrutura, comportamento alterado pelo aparecimento de produtos transformados em silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) visualmente percebidos na identificação das fases por meio da difração de raios-x produzido pela reação pozolânica sais hidratados que favorecem a densificação da matriz em conjunto ao efeito microfíler dado pelo beneficiamento recebido por elas para graduação da finura das adições.

Os métodos diretos da avaliação pozolânica pelos testes físicos baseados na análise térmica TG/DTG permitiram demonstrar qualitativamente a portlandita consumida ao longo do tempo, e os de DRX possibilitou a compreensão das fases cristalinas referentes aos produtos hidratados da reação pozolânica. A redução do teor de portlandita favorece uma matriz cimentícia menos alcalina proporcional à diminuição desse composto, indicada principalmente no uso com reforço de fibras naturais, além do beneficiamento mecânico em argamassas com adições minerais.

O método acelerado de teste de cal saturada indica as argilas calcinadas oriundas do caulim e do resíduo de Manaus (RC1) sendo as melhores pozolanas na primeira idade de análise, seguida do resíduo cerâmico RC3, da cinza do lodo e do RC2, nos períodos seguintes

com desempenhos de redução parecidos nas idades de 7 e 28 dias mostrando as pozolanas mais reativas de forma decrescente de reatividade o MK>LD>RC3>RC2>RC1, a cinza do lodo em idade mais avançada tem o seu potencial pozolânico aumentado e o resíduo de Manaus (RC1) decaiu sua reatividade nessas idades de análise frente aos outros dois resíduos de Porto Velho. As análises de termogravimetria mostraram resultados coincidentes do teste de cal saturada que aponta o metacaulim com a maior redução seguida da cinza e por ultimo as argilas calcinadas, ambas as análises demonstram que todas as pozolanas possuem atividade pozolânica.

5.1 Propostas para pesquisa futura

- Desenvolver moagens dos materiais para obtenção de granulometrias que garantam melhores ganhos para atividade pozolânicas decorrente da redução do tamanho da partícula e homogeneidade do material, mantendo os mesmos gastos energéticos. Com menor dimensão das partículas aumentam os efeitos do teor de Al, pois seu poder de dissolução é maior, faz toda diferença principalmente nas cerâmicas vermelhas.
- Para reiterar a influencia e comportamento do metacaulim seria útil o ensaio de índice de atividade pozolânica utilizando o método de *Chapelle* modificado para mensurar a reatividade das metacaulinitas.
- Outro método direto utilizando para mensurar a reatividade das metacaulinitas seria o teste de Frattini por procedimentos adotados no estudo de (DONATELLO, TYRER e CHEESEMAN, 2010)
- Determinar por meio da espectroscopia de raios X ou dissolução em ácido clorídrico e hidróxido de potássio o teor de sílica vítrea ou amorfa. E quantificação pelo método de Ritveld para quantificação dos compostos cristalinos e percentual amorfo.
- Avaliar a resistência da pasta e argamassa aos ciclos de molhagem-secagem e a ácidos deletérios.

REFERENCIAS

- ACANTHE, T. **Polo mineral do Amazonas**. [S.l.]: [s.n.], 2014.
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. **Resíduos de estação de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro**. Eng Sanit Ambient, v. 18, n.2. [S.l.], p. 115-122. 2013.
- ADANUY, M.; CLARAMUNT, J.; FILHO, R. D. T. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recente research. **J. Conbuildmat**, 2015.
- ADERNE, R. S. **Solidificação e estabilização do rejeito de curtume com cimento de alto forno**. Universidade do Rio de Janeiro, Escola de Química. [S.l.]: [s.n.], 2005.
- AGUIAR NETO, P. P. **Fibras Têxteis**. SENAI/CETIQT. Rio de Janeiro. 1996.
- AÏTICIN, C. P. **Concreto de alto desempenho**. [S.l.]: Pini/Concreto C. Portland, 2000.
- AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. **Construction and Building Materials** **23**, 2009. 703–712.
- ALBUQUERQUE, T. O.; LIMA, N. L. D. A. Adições minerais ao concreto: melhores propriedades, maior economia e mais sustentabilidade. **Revista Interdisciplinar da Universidade Veiga de Almeida**, 2014. ISSN 14148846.
- ALLEN, T. **Particle size measurement, Chapman e Hall**. 5. ed. Londres: [s.n.], 2001.
- ALMEIDA, A. E. F. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósica. **Ambient. Constr. V. 10, n. 4**, Porto Alegre, 2010. ISSN 1678-8621.
- ANDERSSON, K. et al. Chemical composition of cement pore solutions. **Cement and Concrete Research. vol. 19**, 1989. 327-332.
- ANDRADE, P. M. et al. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. **Cerâmica** **51**, p. 361-370, 2005.
- ANJOS, M. A. S. D.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. Compósito à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bamboo. Parte II: Uso de resíduos cerâmicos na matriz. **Revista Brasileira Agrícola e Ambiental, vol. 7, n° 2** , 2003. 346-349.
- APRIANTI, E. et al. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - a review. **construction and Building Materials v. 74**, 2015. 176-187.

AZEVEDO, T. R. D. **Análise das emissões de GEE Brasil (1970-2014) e suas implicações para políticas públicas e a contribuição brasileira para o acordo de Paris**. SEEG Observatório do Clima. [S.l.], p. 44. 2016.

BARATA, M. S.; ANGELICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica** **58**, p. 36-42, 2012.

BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de metacaulinita altamente reativa. **Antac**, 2002.

BARBOSA, L. D. S. **Estudo sobre o impacto da redução do consumo de cimento no comportamento mecânico do concreto autoadensável**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2016.

BASF THE CHEMICAL COMPANY.
<https://www.aecweb.com.br/cls/catalogos/basf/GLENIUM%2051.pdf>. **https://www.aecweb.com.br/cls/catalogos/basf/GLENIUM%2051.pdf**. Disponível em: <<https://www.aecweb.com.br/cls/catalogos/basf/GLENIUM%2051.pdf>>. Acesso em: 3 out. 2017.

BATALHA, C. T. **Avaliação das propriedades da argamassa com substituição parcial do cimento por cinza do lodo da estação de tratamento de água da Cidade de Manaus**. Dissertação - Universidade Federal do Amazonas. [S.l.]: [s.n.], 2012.

BELATO, M. N. **Análise de geração de poluente na produção de Cimento Portland com o coprocessamento de resíduos industriais**. Dissertação da Universidade Federal de Itajubá. [S.l.]: [s.n.], 2013.

BELCHIOR, W. M. **Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de microconcretos com substituição parcial do cimento por resíduo cerâmico**. Dissertação da Universidade Federal do Amazonas. [S.l.]: [s.n.], 2017.

BELLMAM, F.; STARK, J. Activation of blast furnace slag by a new method. **Cement and Concrete Research** **39**, 2009. 644-650.

BELLMANN, F.; STARK, J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite. **Cement and Concrete Research** volume **38**, 2008. 1154-1161.

- BOGGIO, A. J. **Estudo comparativo de métodos de dosagem de concretos de cimento Portland**. Dissertação da Universidade do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre: [s.n.], 2000.
- BOTERO, W. G. “**Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola**”. Dissertação da UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA Júlio de Mesquita Filho. ARARAQUARA: [s.n.], 2008.
- BRASILEIRO, F. L. C.; MONTEIRO, L. M. D. S.; MOREIRA, K. M. D. V. **Estudo do teor de aditivo superplastificante em argamassas autoadensáveis com adição de riolito**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia - CONTECC. [S.l.]: [s.n.], 2015.
- CALISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. [S.l.]: [s.n.], 1999.
- CASCUDO, O.; CARASEK, H.; HASPARY, N. P. Microestrutura dos materiais cerâmicos. **In Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 321-349, 2007.
- CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. Tese - EESC - USP, 302 f. São Carlos: [s.n.], 2007.
- CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, 2009. 18-32.
- CAVALCANTI, D. J. D. H. **Contribuição ao estudo de propriedade do concreto autoadensável usando sua aplicação em elementos estruturais**. Universidade Federal de Alagoas. Alagoas: [s.n.], 2006.
- CEZAR, D. D. S. **Características de durabilidade de concretos com cinza volante e cinza ea casca de arroz com e sem beneficiamento**. Dissertação da Universidade Federal de Santa Maria. [S.l.]: [s.n.], 2011.
- CHAIPANICH, A.; NOCHAIYAT. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetria**, v. 99, n. 02, 2010. 487-493.
- CHAKCHOUK, A. et al. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. **Construction and Building Materials** 23, 2009. 1365-1373.

CHRISTENSEN, A. N.; JENSEN, T. R.; HANSON, J. C. Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Aft, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, Afm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. **Jornal of Solid state Chemistry**, v. 177, p. 1944-1951, 2004. ISSN 6.

CHRISTÓFOLLI, J. L. **Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento Portland pozolânico na região de Curitiba, Paraná - Brasil**. Curitiba - Paraná: Universidade Federal do Paraná. Dissertação do curso de pós-graduação em construção civil, 2010.

CHRISTÓFOLLI, J. L. **Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento Portland pozolânico na região de Curitiba, Paraná - Brasil**. Curitiba - Paraná: Universidade Federal do Paraná. Dissertação do curso de pós-graduação em construção civil, 2010.

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

CINCOTO, A. M. **Reações de hidratação e pozolânicas**. In: Isaias, C. G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. Ibracon, cap 1. [S.l.]: [s.n.], v. v.11, 2011.

CLARAMUNT, J. et al. The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. **Cement and Concrete Composites**, **V. 33, ISSUE 5**, 2011. 586-595.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar, v. 4, n. 02, segundo levantamento**. [S.l.], p. 1-73. 2017.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivo mineral em concreto**. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: [s.n.], 2006.

CORDEIRO, G. C.; ROCHA, C. A. A.; FILHO, R. D. T. Influence of stone cutting waste and ground waste clay brick on the hydration and packing density of cement pastes. **IBRACON - Structures and Materials Journal**, **v.6, n.4**, 2013. 661-680.

CORDEIRO, G. C.; ROCHA, C. A. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Influence of stone cutting waste and ground waste clay brick on the hydration and packing density of cement pastes. **IBRACON - Structures and Materials Journal**, **v.6, n.4**, 2013. 661-680.

COUTINHO, A. D. S. **Fabrico e propriedades do betão, volume 1, LNEC**. [S.l.]: [s.n.], 1988.

- COUTINHO, J. S. **Materiais de construção 2 - Ligantes e caldas**. Universidade do Porto - Departamento de Engenharia Civil. [S.l.]: [s.n.], 2006.
- CUNHA, F. A. D. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato**. Dissertação da Escola Politécnica de São Paulo. Sao Paulo: [s.n.], 2007.
- DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: Concreto - Ensino, Pesquisa e Realização. Editor Geraldo C. Isafá. **IBRACON**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 345-379, 2005.
- DAL MOLIN, D. C. C.; SOUZA, P. S. L. **Estudo da Viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade**. [S.l.]: [s.n.], 2002.
- DEMBOVSKAA, et al. Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete. **Procedia Engineering** 172 202 – 210 , 2017.
- DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, ISSUE 2, 2010. 121-127.
- DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta Volume 346, Issues 1–2, 29 March 2000, Pages 105-113**, 2000. 105-113.
- EFNARC. European Federation of specialist construction chemicals and concrete system. **Specification and Guidelines for self-compacting concrete**, 2002.
- ESPARTA, A.; BAJAY, S. **SEEG Emissões dos setores de energia, processos industriais e uso de Produtos**. Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA). Sao Paulo. 2017.
- FARIAS FILHO, J. D.; TOLEDO FILHO, R. D.; LIMA, P. R. L. Efeito da argila calcinada sobre a durabilidade de argamassas reforçadas com fibras curtas de sisal. **Rev. Bras. Eng. Agric. Ambiente**, vol. 14, n° 10, Campinas Grande, 2010.
- FERNÁNDEZ, R. et al. Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. **Cement & Concrete Composites** 32, p. 775-782, 2010.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research** n. 41, 2012. 113-122.
- FERREIRA, A. D. S.; ARAÚJO, E. M. D.; HARA, F. A. D. S. **Inovação tecnológica e relação de poder: pensando uma alternativa ecologicamente viável e socialmente sustentável**

para produção de juta e/ou malva no Estado do Amazonas. IV Encontro Nacional da Anppas. Brasília: [s.n.], 2008.

FERREIRA, R. Materiais constituintes do concreto. PUC Goiás. **professor.pucgoias.edu.br/SiteDocente/admin/./material/puc_maco2_04_adicoes.pdf**.

Disponível em:
<professor.pucgoias.edu.br/SiteDocente/admin/./material/puc_maco2_04_adicoes.pdf>.

Acesso em: 27 out. 2017.

FILHO, S. T. M.; MARTINS, C. H. Quantificação da emissão de CO₂ para pavers com substituição parcial de areia por cinza do bagaço de cana de açúcar. **Revista em agronegócio e meio ambiente**, Maringá, 2016. 431-448.

FORMAGINI, S. **Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.

FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; CABREIRA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metalaolin has on the heat evolucion im metakaolin-cement mortars. **Cement and Concrete Research** **30**, p. 209-216, 2000.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada. **Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Quimi. nova**, v. **26**, n.1, Curitiba-PR, 2003. 30-35.

GATALDINI, A. L. G. et al. The use of water treatment plant sluge shas a mineral addition. **Construction and building materials** v.94, 2015. 513-520.

GOMES, A. D. O.; NEVES, C. M. M. **Proposta de método de dosagem racional de argamassa contendo argilominerais**, v. **2**, n. **2**. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ANTAC. Porto Alegre, p. 19-30. 2002. (1415-8876).

GOMES, P. C. C. **Métodos de dosagem de concreto autoadensável**. São Paulo: PINI, 2009.

GONÇALVES, ; BERGMANN , P. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. **Construction and Building Materials** **21**, 2007. 2059–2065.

GONÇALVES, J. P. **Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental e contendo argila calcinada e areia artificial. Tese - Univerddidade Federal do Rio de Janeiro. COPEE/UFRJ**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.

GONÇALVES, J. P. et al. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research**, vol. **37**, **ISSUE 9**, 2007. 1357-1365.

GONÇALVES, J. P. et al. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. **Construction and Building Materials**, v. **23**, **ISSUE 5**, 2009. 1971-1979.

GONÇALVES, J. P.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. D. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 6, n. 4, 2006. 83-94.

GRZESZCZYK, E.; JANOWSKA-RENKAS, E. The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers. **Construction and Building Materials** **26**, 2012. 411-415.

GÜNEYISI, E. et al. **Comparando pozzolanic act do metak e calcinado caulino**. [S.l.]: [s.n.].

GUTIÉRREZ, R. M. D. et al. **Efecto del tratamiento termico sobre las propiedades puzolonicas del metacaolin**. Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais-Habilitações e Infra-Estrutura de Interesse Social. Pirassununga. 2004.

HABERT, G. et al. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. **Applied Clay Science Volume 43**, 2009. 322-330.

HANSEM, D. M. et al. Aplicação de resíduo calcinado como pozolana: uma revisão bibliográfica. Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS. **6º FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUO SÓLIDOS 2015**.

HANSEN, D. M. et al. **Aplicação de resíduo cerâmico calcinado como pozolana: a review**. 6º Forum Internacional de Resíduos Sólidos. São José dos Campos. 2015.

HELENE, P.; TERZIAN, P. R. **Manual de dosagem e controle do concreto**. PINI. Sao Paulo, p. 350. 1992.

HOLANDA, A. B. **Novo Dicionário Eletrônico Aurélio-versão 5.11.a**. [S.l.]: 3ª Edição. Editora Positivo Informática Ltda, 2008.

HOPPE FILHO, J. Atividade pozzolânica de adições minerais para cimento portland (parte II): Índice de atividade pozzolânica com (IAP), difração de raios-x(DRX) e Termogravimetria (TG/DtG). **Matéria**, Rio de Janeiro, 2017.

- HOPPE FILHO, J. et al. High-volume fly ash concrete with and without hydrated lime: chloride diffusion 127 coefficient from accelerated test, p. 411-418, 2013.
- HOPPEN, C. et al. USO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CENTRIFUGADO EM MATRIZ DE CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND PARA REDUZIR O IMPACTO AMBIENTAL. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 1, p. 79-84, 2006.
- HWANG, K. R.; NOGUCHI, T.; TOMOSAWA, F. Effects of fine aggregate replacement on the rheology, compressive strength and carbonation properties of fly ash and mortar. **ACI Spec. Publ. (SP-178)**, 1998. 401-410.
- ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo com vistas à corrosão da armadura.** Tese - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: [s.n.], 1995.
- ISAÍÁ, G. C. Material de construção Civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. **IBRACON**, v. 2, São Paulo, p. 1712, 2007.
- ISAIAS, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. **Ambiente construído**, n. 02, Porto Alegre, 2004. 19-30.
- JERÔNIMO, V. L. **Estudo da durabilidade de concretos com adição de resíduos da indústria de cerâmica vermelha com foco na corrosão de armadura.** Tese da Universidade Federal do Rio de Janeiro. [S.l.]: [s.n.], 2014.
- JIANQIANG, W.; SIWEI, M.; D'SHAWN, T. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber reinforced cement composites. **Original Research Article**, 2016.
- JOHN, M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto forno no Brasil. **Escola Politécnica da USP**, 1998.
- JR., F.; A., J. D. **Aglomerantes - Materiais de construção I.** Universidade Federal do Paraná. [S.l.]. 2013.
- JUAREZ FILHO, H. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** Tese - Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo: [s.n.], 2008.
- KANTRO, D. Influence of water- reducing admixtures on properties of cement past - A miniature slump test. **Cement Concrete and aggregates**, v. 2 , 1980. 95-102.

- KIHARA, Y.; SCANDIUZZI, L. **Reação álcali-agregado:mecanismo, diagnose e casos brasileiros. Congresso Brasileiro de Cimento v.1.** Associação Brasileira de Cimento Portland. [S.l.], p. 319-338. 1993.
- KIM, B. G.; JIANG, S. P.; AİTCIN, P. C. Slump improvement mechanism of alkalies in PNS superplasticized cement pastes. **Materials and structures/Matériaux constructions. v. 33,** 2000. 363-369.
- LEITE, M. B.; DAL MOLIN, D. Avaliação da atividade pozolânica do material cerâmico presente no agregado reciclado de R&D. **Sitientibus**, Feira de Santana, p. 111-130, 2002.
- LIMA, S. P. B. D. **Estudo da produção e aplicação em pasta de cimentícia de sílica gel proveniente da casca de arroz. Uversidade Federal do Amazonasn.** [S.l.]: [s.n.], 2009.
- LIMA, P. E. A. D. et al. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. **Cerâmica 59**, Pará, 2013. 317-325.
- LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósito à base de cimento reforçados com fibras de sisal. **Assciação Naconal de Tecnologia do Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 8, p. 7-19, Dez 2008. ISSN ISSN 1678-8621.
- LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D.; LIMA, J. M. F. Mecanismo de fissuração sob tração de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de sisal. **Engevista volume 15, numero 1**, Abril 2013. 95-103.
- LINDUÁRIO, L. A.; FARIAS, L. A.; ANDRADE, M. A. S. Estudo da influência de adições pozolânicas e minerais no concreto. **FURNAS**, 1997.
- LIU, Y. et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay science**, 2017. 159-167.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Ministerio de Ciência e Tecnologia.** [S.l.]: [s.n.], 2005.
- MACEDO, P. C. **avaliação do desempenho de argamassa com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação da Universidade Estadual Paulista.** [S.l.]: [s.n.], 2009.
- MADANDOUST, R. et al. Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete. **biosystems engineering 110**, 2011. 144-152.
- MAHMUD, H. B.; CHIA, B. S.; HAMID NBAA. **Rice husk ash – an alternative material in producing high strength concrete.** In: Proceedings of international conference on engineering materials. Ottawa, Canada: [s.n.]. 1997. p. 275–84.

- MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. Pozzolanic and Cementitious Materials. **Advances in concrete technology. v. 1. Gordon and Breach Publishers, 1996.**
- MALINOWSKY, R. Concretes and mortars in ancient aqueducts. **Concrete International 1**, 1979. 66-76.
- MARTINS, R. M. **Reologia de pasta de cimento com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade. Programa de pós-graduação em engenharia área ciência dos materiais para obtenção do título de mestre da Universidade de Itajubá.** [S.l.]: [s.n.], 2011.
- MASLEHUDDIN, S. Effect of sand replacement on the early-age strength gain and long-term corrosion-resisting characteristics of fly ash concrete. **ACI Mater. J., 86** , 1989. 58-62.
- MATOS, L. W. D. Análise dos métodos de redução de emissão de CO₂ em uma indústria de cimento. **Congresso Nacional de Excelência em Gestão** , 2015.
- MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Dissertação de Mestrado, 134 p.** São Paulo: [s.n.], 2011.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais, 3 ed. **Editora Pini**, São Paulo, 2008.
- MELO FILHO, J. D. A. **Desenvolvimento e caracterização de laminados cimentícios reforçados com fibras longas de sisal. UFRJ/COPPE.** [S.l.]: [s.n.], 2005.
- MELO FILHO, J. D. A. **Durabilidade química e térmica e comportamento de alto desempenho reforçado com fibras de sisal.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE: [s.n.], 2012.
- MELO FILHO, J. D. A. **Durabilidade química e térmica e comportamento de alto desempenho reforçado com fibras de sisal.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE: [s.n.], 2012.
- MELO FILHO, J. D. A.; SILVA, F. D. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems. **Cem. Concr. Compos. 40**, 2013. 30-39.
- MOHAMMED, H. et al. Rheological properties of cement-based grouts determined by different. **Scientific Research. Engineering 6**, 2014. 217-229.
- MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials volume 140**, 2017. 10-19.

- MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Microstrutural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber-cement composites. **Cem Concr Res**, **36**, 2006. 1240-1251.
- MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Características e propriedades pozolânicas de arenitos opalinos da Serra de Iraqueri - SP. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, p. 13-24, 2002.
- MONTE, R. **Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pasta de cimento com aditivos superplastificantes**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/478. São Paulo, p. 13. 2008.
- MOREIRA, S. E. **Estudo contábil para a inserção tecnológica na produção de fibras, a partir de malva e juta, na comunidade de Bom Jesus no Baixo Solimões. Dissertação em contabilidade e controladoria na Universidade Federal do Amazonas**. [S.l.]: [s.n.], 2008.
- MULLER, A. C. A. et al. Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 116-125, August 2015.
- NAGALLI, A. Gerenciamento de resíduos sólidos na construção civil. Oficina de Texto. Sao Paulo: [s.n.], 2014.
- NAGRALE, S. D.; HAJARE, H.; MODAK, P. R. Utilization of rice husk ash. **Int J Eng Res**, **2** (4), 2012. 001-005.
- NASCIMENTO, M. D. **Estudo da ativação do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação flash em cimento portland. Dissertação Universidade Federal do Paraná**. [S.l.]: [s.n.], 2009.
- NBR 11172, N. -. **Aglomerantes de origem mineral**. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). [S.l.]. 1990.
- NBR 11768, A. **Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos**. Associação de Normas Técnicas - ABNT. Rio de Janeiro. 2011.
- NBR 5732, A. B. D. N. T.-. **Cimento Portland Comum**. [S.l.]. 1991.
- NBR 5736, A. D. N. T.-. **Cimento Portland pozolânico**. Rio de Janeiro. 1991.
- NBR 5752, A. B. D. N. T.-. **Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com o cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com o cimento**, jun. 1992.
- NBR 5752, A. B. D. N. T.-. **Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**. 978-85-07-05016-2, 27 jul. 2014.

NBR 5753, A. -A. B. D. N. T. **Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico**, 2016.

NBR 9778, A. B. D. N. T. (. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - índice de vazios e massa específica**. [S.l.], p. 3. 2009.

NBR5732, A. B. D. N. T. (. **Cimento Portland Comum**. [S.l.]. 1991.

NBR7215. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Rio de Janeiro, p. 8. 1996.

NEVILLE, A. M. **Propriedade do Concreto, 5º edição, traduzido por Ruy Alberto Cremmonini**. Porto Alegre: BROOKMAN EDITORA LTDA, 2016.

O'FARREL, M.; SABIR, B. B.; WILD, S. Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments. **Cement Concrete composite**, v. **28**, n.9, 2006. 790-799.

OGAWA, K.; UCHIKAWA, H.; TAKEMOTO, K. The mechanism of the hydration in the system. **Cement and concrete reserarch**, Tokyo, v. 10, p. 683-696, July 1980. ISSN USA 0008-8846/80/050683-14502.00/0.

OLIVEIRA, E. M. D.; OLIVEIRA, C. M. D.; ANTUNES, E. G. P. Análise da resistência à compressão e tração de argamassa com adição de resíduo de cerâmica vermelha. **UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense**, Santa Catarina, 2016.

OLIVEIRA, E. M.; HOLANDA, J. N. F. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de água nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. **54**, 2008.

OLIVEIRA, M. P. D. et al. **Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland. Conferência Não-Convencionais: Habitações e Infra-estrutura de Interesse Social Brasil- NOCMAT**. [S.l.]: [s.n.]. 2004.

PAIVA, A. M. D. **Agricultura camponesa: no contexto da produção de juta e malva na várzea do Estado do Amazonas**. Universidade Federal do Amazonas. [S.l.]: [s.n.], 2008.

PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity furnace slag in concrete. **Cement and concrete Reserarch** **33**, 2003. 1481-1486.

PARDAL, X.; POCHARD, I.; NONAT, A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. **Cement and Concrete Research**, 2009. V. 39, pp. 637-643.

PARIS, J. M. et al. A review of waste products utilized as supplements to Portland Cement in concrete. **Journal of Cleaner Production** **121**, 2016. 1-18.

PFEIL, W. **Concreto Armado**, v. 1. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora Ltda , 1895.

PILAR, R. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland**. Dissertação da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC: [s.n.], 2012.

PINHEIRO, D. G. L. **Avaliação da atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa**. Distrito Federal: Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia, 2016.

PINHEIRO, S. C. **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Civil. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015.

RABELLO, M. **Estudo de influência do metacaulimHP como adição de alta eficiência em concreto de cimento Portland**. Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. [S.l.]. 2003.

RAHMAN, M. E. et al. Self compacting concrete from uncontrolled burning of rice husk and blended fine aggregate. **Materials and Design** **55**, 2014. 410-415.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; KHANI, M. M.; AHMADIBENIGH. The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes. International. **J Civil Eng** **7**, 2009. 83-91.

RAMOS, R. USDA prevê safra mundial 2016/2017 em 480,72 mil/t de beneficiado. **www.planetaarroz.com.br**, 2016. Disponível em: <https://www.planetaarroz.com.br/noticias/14639/USDA_preve_safra_mundial_2016_17_em_48072_mi_t_de_beneficiado>. Acesso em: 27 nov. 2017.

RIBAS, L. F. **Influência da cominuição da fração cerâmica dos resíduos de construção e demolição na sua atividade pozolânica e nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade de argamassas de cimento**. Rio de Janeiro;: UFRJ/COPPE, 2014.

RIBEIRO, E. J. Propriedades dos materiais constituintes do concreto. **Revista on-line do Instituto de Pós-graduação-IPOG**. Edição n. 10., v. v.1, 2015.

- RIBEIRO, R. F. **Estudo de dosagem de lodo de estação de tratamento de água (ETA) em argamassa.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão: [s.n.], 2012.
- RIO NEGRO AMBIENTAL. <http://www.rionegroambiental.com.br/processo-distribuicao-agua>. **http:** //www.rionegroambiental.com.br/processo-distribuicao-agua, 2017. Disponível em: <<http://www.rionegroambiental.com.br/processo-distribuicao-agua>>. Acesso em: 16 dez. 2017.
- RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolo solo-cimento. **Cerâmica** **59**, p. 551-556, 2013.
- RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of bagasse ash in high-strength concrete. **Materials & Design Volume** **34**, 2012. 45-50.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. **23**, 2001. 441-454.
- SALES, A.; SOUZA, F. R. D. Concretos e argamassas reciclados com lodo de tratamento de água e escombros de construção e demolição. **Construção e Materiais de Construção**, 2009. 2362-2370.
- SALUM, P. D. L. **Efeito da elevação de temperatura sobre a resistência à compressão de concretos massa com diferentes teores de cinza volante.** Florianópolis: Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2016.
- SAMET, B.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. **Cement and Concrete Composites volume** **29**, 2007. 741-749.
- SANCHEZ, E. et al. Efeito da composição das Matérias-primas empregadas na fabricação de Grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, 2001.
- SANTOS, A. **Avaliação do potencial calorífico do bagaço de cana de açúcar e da atividade pozolânica das cinzas geradas.** Universidade Federal da Bahia. [S.l.]: [s.n.], 2017.
- SANTOS, G. Z. B. **Argamassa geopolimérica à base de lodo de estação de tratamento de água calcinado.** Mestrado em Engenharia Civil - Universidade Federal do Amazonas. Manaus: [s.n.], 2016.

SARASWATHY, S. et al. Influence of activated fly ash on corrosion- resistance and strength of concrete. **Cement and Concrete Composites** **25**, 2003. 673-680.

SAVASTANO JÚNIOR, H. **Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduo para construção de baixo custo.** Tese Livre-Docência do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: [s.n.], 2000.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; PIMENTEL, L. L. Viabilidade do aproveitamento de resíduo de fibras vegetais para fins de obtenção de materiais de construção. **Revista Brasileira Agrícola e Ambiental**, v. **4**, nº **1** - DEAG/UFPB, Campina Grande-PB, 2000. 103-110.

SENSALE, G. R. Efeito da cinza de casca de arroz na durabilidade de materiais cimentícios. **Cimento Concrete Composite** **32**, 2010. 718 - 725.

SIDDIQUE, R. Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete. **Cement and Concrete Research** **33**, 2003. 539-547.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applies Clay Science**, v. **43**, ISSUES 3-4. doi: [10.1016/j.clay.2008.11.007](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007), 2009. 392-400.

SILVA, A. A. M. D. **Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento compressível e Aïtcin-Faury modificado.** Tese da Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ. [S.l.]: [s.n.], 2004.

SILVA, A. C.; JOHN, V. M. **Compósitos reforçados com fibras de celulose (CRFC): Aspectos relativos à durabilidade.** Boletim técnico da Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2003.

SILVA, A. L. B. **Produção de concreto utilizando cinza das indústrias de cerâmica vermelha em substituição ao agregado miúdo.** Dissertação da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. [S.l.]: [s.n.], 2017.

SILVA, F. D. A. **Durabilidade e propriedade mecânica de compósitos cimentícios reforçados por fibra de sisal.** Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: [s.n.], 2009.

SILVA, H. A. D.; FELIX, E. J. P.; MACHADO, A. C. **Análise comparativa da influência de adição de sílica ativa na resistência à compressão em concretos e sua microestrutura.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais. Natal - RN: [s.n.]. 2016.

- SILVA, J. F. A. **Comportamento de concreto asfáltico tendo lodo da ETA da cidade de Manaus como filer**. Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2008.
- SILVA, M. G. **Cimentos Portland com adições minerais. Materiais de construção civil, capítulo 23, Geraldo C. Isaías**. São Paulo: [s.n.], 2007.
- SILVA, S. H. D.; FRAXE, T. D. J. P. Processo produtivo da juta e malva na perspectiva do desenvolvimento sustentável. Anais de II Seminário Internacional de Ciências do Ambiente e sustentabilidade na Amazônia, Manaus: EDUA, 2012. ISSN 2178-3500163.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **snic.org.br**. Disponível em: <snic.org.br>. Acesso em: 2017.
- SNIC, S. N. D. I. D. C.-. **Relatório Anual. Disponível em: acesso 2017**. [S.l.]. 2013.
- SOARES, L. A.; SCALIZE, P. S.; ALBUQUERQUE, A. J. Caracterização de resíduo de ETA visando sua disposição na saída de Lagoas de Estabilização. **Revista Monografias Ambiental - REMOA, n. 2**, Santa Maria, v. 14, p. 3154-3163, 2014. ISSN 2236-1308.
- SOTILES, A. R. et al. Alterações na estrutura da caulinita promovidas pelo tratamento térmico. **Synergismus Scyentifica UTFPR**, Pato Branco, 14 Jun 2017. 67-73.
- SOUZA FILHO, L. M. D. **Concreto autoadensável e de autodesempenho produzido com fibras de polipropileno e materiais disponíveis na região metropolitana de Manaus. Dissertação da Universidade Federal do Amazonas**. Manaus: [s.n.], 2012.
- SOUZA, L. M. S. D. **Estudo de hidratação e nanoidentação de pastas de cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio. Dissertação da Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011.
- STEIL, M. V. G. **O processo cerâmico**. Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2001.
- STEIN, R. T. **Características de pasta de cimento Portland com adições de cinza do lodo de ETA. Dissertação de Universidade de Santa Maria**. [S.l.]: [s.n.], 2016.
- TAFAREL, N. F. et al. Avaliação das propriedades do concreto devido à incorporação de lodo de estação de tratamento de água. **Revista Matéria, v. 21, n. 4**, p. 974-986, 2016. ISSN 1517-7076.
- TARTARI, R. et al. Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha. Parte I: Caracterização do lodo e de argilas do terceiro planalto paranaense. **Cerâmica n. 323**, São Paulo, v. 57, 2011. ISSN 288-293.

- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, p. 459, 1997.
- TEIXEIRA, S. R. et al. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica**, n. 323, São Paulo, v. 52, 2006. ISSN 1678-4553.
- TENÓRIO, J. A. S. et al. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al. **Rem: Revista Escola de Minas**, n° 2, Ouro Preto, v. 56, Apr./June 2003. ISSN 1807-0353 [http:// dx.doi.org/10.1590/50370-44672003000200009](http://dx.doi.org/10.1590/50370-44672003000200009).
- TEODORO, R. **Avaliação das características de diferentes metacaulins e sua influência na estrutura interna do concreto e em propriedades ligadas à durabilidade**. Dissertação - Universidade Federal de Goiás. Goiânia: [s.n.], 2016.
- THOMAZ, E. C. S. Escória de alto forno: parte 1 fabricação. **pgmec.ime.eb.br**. Disponível em: <<http://www.pgmec.ime.eb.br>>. Acesso em: 27 nov. 2017.
- TIRONI , A. et al. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites Volume 37**, 2013. 319-327.
- TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. Tese da Universidade Federal do Paraná. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. D. C.; JALALI, S. Argamassas Antigas: Reacção Pozolânica ou Activação Alcalina? **researchgate.net**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Joao_Castro-Gomes/publication/228583614_Argamassas_antigas_reacao_pozolanica_ou_activacao_alcalina/links/0046352dc583baff45000000/Argamassas-antigas-reacao-pozolanica-ou-ativacao-alcalina.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2017.
- TYDLITAT, V. et al. Hydration heat development in blend cements containing fine-ground ceramics. **Thermochimica Acta**, v. 543, 2012. 125-129.
- UCHIKAWA, H. et al. Effect of admixture of hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste. **Cem Concr Res** 22, p. 1115-1129, 1992.
- VASKE, N. R.; CAMPAGNOLO, J. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Aplicação da argamassa com adição de sílica ativa como material de reforço em elementos comprimidos de concreto. **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, Porto Alegre , v. 8, p. 77-93, 2008. ISSN 1678-8621.

- VIEIRA, C. M. F.; MARGEM, J. I.; MONTEIRO, S. N. Alteração microestruturais de cerâmicas argilosa incorporada com lodo de ETA. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, Porto Alegre, 2008. ISSN 1517-7076.
- WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Original Research Article Cement and Concrete Research**. volume 73, July 2015. 1-16.
- WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and concrete research**, n 10, Oxford, v. 26, p. 1537-1544, 1996.
- WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE - WBCSD. World Business Council For Sustainable Development (WBCSD). www.wbcsd.org, 2012. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/>>. Acesso em: 15 out. 2017.
- WWF, R. **Relatório Planeta vivo**. [S.l.]. 2014.
- ZAIN, M. F. M.; SAFIUNDDIN, M.; YUSOF, K. M. A study on the properties on the properties of freshly mixed high performance concret. **Cement and Concrete research**. v 29, n. 9, 1999. 1427-1432.
- ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecânismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. São Paulo Universidade de São Paulo: [s.n.], 1989.
- ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: Fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências. São Paulo: [s.n.], 1993.
- ZARDO, A. M. et al. **Utilização da cinza de bagaço da cana-de-açúcar como "FILLER" em composto de fibrocimento**. I-Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. São Paulo: [s.n.]. 2004.

APENDICE A – ARTIGO: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MECÂNICA DE ARGAMASSAS PRODUZIDAS COM METACAILIM.

Caracterização química e mecânica de argamassas produzidas com metacaulim

Resumo

O uso de recursos naturais amazônicos é um dos vieses para reduzir impactos ao meio ambiente, portanto, a presente pesquisa propõe a análise de adições pozolânicas, como o caulim, em argamassas, com o intuito de desenvolver uma matriz cimentícia com melhores propriedades químicas e mecânicas. Fez-se uso da argila calcinada com monitoramento das reações de hidratação mediante suplementação parcial ao cimento, com presença de aditivos químicos para atuar na trabalhabilidade. A metodologia de caracterização foi por meio dos ensaios de granulometria de difração a laser, difratometria de raios-X, análises de termogravimetria (TG/DTG), ensaios de compressão axial simples e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A dosagem das matrizes cimentícias recorre ao traço utilizado na pesquisa de Melo filho (2012) para otimizar a microestrutura da pasta, alcançar altos desempenhos e melhor compatibilidade com o aditivo químico. Verificou-se que o teor de 50% da metacaulinita apresentou alto consumo de hidróxido de cálcio das matrizes aos 28 dias. É ambientalmente vantajosa a redução do aglomerante em matriz de cimento, em relação à inserção de insumos de suplementação ao cimento, e materiais reaproveitáveis com geração de subprodutos, contribuindo para preservar recursos naturais, além da economia energética ao controlar os níveis das emissões de dióxido de carbono (CO₂).

Palavras-chave

Argilas calcinadas, hidróxido de cálcio, termogravimetria (TG/DTG).

1. Introdução

Expressivo número de matrizes vem sendo estudadas no meio acadêmico visando aplicações no campo da engenharia, tendo destaque na indústria da construção civil as cimentícias. Também com o propósito de reduzir o impacto ambiental gerado pelo processo de fabricação do cimento Portland, têm sido desenvolvidas pesquisas que envolvem o uso de matriz com menor quantidade de poluidores possível. Uma das possibilidades é substituir parcialmente o cimento por um recurso natural da Amazônia, o caulim.

Nessa linha de sustentabilidade, surgem pesquisas como as de Silva (2004), Cordeiro (2006), Gonçalves (2005), Medina (2011), Ribas (2015), Teodoro (2016) os quais adotam argilas calcinadas com atividade pozolânica que agem diretamente nos produtos de hidratação do cimento resultando em silicatos e aluminatos de cálcio hidratados que são produtos resistentes provindos da interação com hidróxido de cálcio (Ca (OH)₂), havendo melhorias no desempenho mecânico em composições a base de cimento contribuindo para maior durabilidade desses compósitos, (Barata & Molin, 2002) e (Silva F. d., 2009) que quando submetido ao processo de calcinação apresenta características cimentantes, além do beneficiamento químico e mecânico deste material à matriz cimentícia.

Busca-se, então, a inclusão de argila calcinada, oriunda da extração de argila natural do caulim, aos materiais à base de cimento.

Foi realizada a caracterização química e física da argila calcinada, com percentuais de 40% e 50% para monitoramento de análises termogravimétricas e difração de raios-x, a fim de observar os compostos originados pela reação da hidratação com a presença de adição mineral. As argamassas foram misturadas com relação água/cimento de 0,45.

O principal objetivo é desenvolver uma matriz cimentícia com baixo teor de CH*, a partir do uso da argila caulínica proveniente da região Amazônica, que transforma hidróxido de cálcio em silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional. Este consumo é avaliado por meio de ensaios de termogravimetria e difração de Raios-X das pastas. Avalia-se, ainda, o desempenho mecânico de argamassas com teores de adições de 30%, 40% e 50% produzidas com metacaulinita, e sua microestrutura é estudada por meio do microscópio eletrônico de varredura.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Utilizou-se Cimento Portland comum CP I S-40 sem adições minerais, sendo feitas caracterização física e química por ensaios de DRX e granulometria a laser.

A jazida de solo caulínico está situada próxima à cidade de Manaus, no Km-48 da BR-174. A argila coletada passou por peneiramento, na peneira de 74 mm (#200), com secagem em estufa por 24 horas, e calcinação em mufla por 3 horas a temperatura de 750°C. Em seguida, para obter uma área específica elevada moeu-se 1 kg de argila por 2 horas em moinho de bolas de porcelana com capacidade de 7,5 litros, marca QUIMIS modelo MA 048, velocidade de rotação de 150 rpm.

A areia quartzosa normal é encontrada no mercado local, oriunda de rios da região de Manaus.

O aditivo químico é o GLENIUM 51®, e atende aos requisitos da norma NBR 11768 aos tipos P e SP. Trata-se de um aditivo superplastificante de terceira geração a base de éter policarboxilato modificado, que atua como dispersante do material cimentício, cedido pelo núcleo de pesquisa da COPPE/UFRJ, cujas características são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características do aditivo superplastificante

Massa específica	1,067 – 1,107 g/cm ³
pH	5 – 7
Cor	Branco turvo
Sólidos	28,5 - 31,5%
Dosagem	0,2 – 1,0%

Fonte: Fabricante *Basf The Chemical Company*.

A água utilizada em todos os procedimentos foi fornecida da rede de abastecimento da cidade de Manaus/AM, seguindo as exigências da norma NBR 6118/2007.

2.2. Caracterização dos Materiais

O cimento e caulim passaram por granulometria a laser pelo método de espalhamento a laser, enquanto a areia passou por granulometria por meio de peneiramento manual, atendendo as exigências da norma NM-ISO 3310/97, após ser quarteada e seca em estufa a 100° C durante 24h normatizada pela NBR NM 27 2000.

Realizou-se análise por difratometria de raios-x do cimento Portland, da argila calcinada e pastas compostas de argila e cimento.

2.3. Proporção de mistura e produção das pastas e argamassas

A dosagem adotada conta com a variação dos teores de substituição do cimento por metacaulinita. A relação de areia/material cimentício resultou no traço de 1:2 adotado da referência de (Melo Filho, 2012) e água/material cimentício (a/mc) igual a 0,45, com o teor ideal de aditivo superplastificante de 0,85%.

Para as argamassas, o objetivo foi determinar o teor de aditivo mineral como a metacaulinita que obteve o melhor resultado a partir dos resultados de termogravimetria para a temperatura de queima de 750°C em termos de eficiência, com melhores resultados de resistência a compressão para percentuais com adições de metacaulinita de 30%, 40% e 50% da massa de cimento.

A preparação para os corpos de prova seguiu a mistura manual dos materiais secos (cimento, metacaulinita) por 2 minutos em saco plástico resistente, e líquidos como o aditivo superplastificante homogeneizado com água durante 30 segundos. No misturador de bancada de 5L, adicionou-se o material seco mais a metade da água com aditivo químico e acionou o misturador por 5 minutos em velocidade baixa, adicionando-se aos poucos a outra metade líquida restante, após o término do tempo, paralisar a mistura e efetuar a raspagem dos materiais impregnados na lateral da cuba do misturador, adiciona-se a areia e executa a agitação por mais 4 minutos em velocidade alta, retirar novamente a parte aderida de material e deixar em repouso de 1 minuto e 30 segundos coberto com pano úmido, passado esse intervalo agita-se novamente por mais 1 minuto final. Em seguida foram moldados os corpos de prova nas idades de 7, 14, 28 e 100 dias. Após 24 horas fez-se a desmoldagem para mantê-los em cura úmida até as idades de rompimento.

Para a mistura com pasta de metacaulinita, os líquidos foram misturados por 30 segundos, sendo o material seco homogeneizado por 2 minutos de forma manual. A mistura dos materiais secos e úmidos ocorreu por agitação mecânica durante 8 minutos com velocidades diferentes, média e rápida, para cada metade do tempo.

2.4. Caracterização das pastas e argamassas

2.4.1. Resistência à compressão

A propriedade mecânica foi avaliada por ensaio de resistência a compressão executado de acordo com os métodos determinado pela NBR 7215/96, em uma máquina universal eletrônica digital hidráulica de capacidade de 100 toneladas da marca PAVITEST, adotando velocidade de deslocamento de 0,3 mm/min, (ver Figura 2.1 (a) e (b)). Os corpos de prova foram moldados e adensados em moldes cilíndricos de plástico de PVC com dimensão de 4,1 cm x 8,2 cm e curados inicialmente ao ar por 24h com a face protegida por uma placa de acrílico, e cura final em água, a temperatura ambiente, considerando as idades de 7, 14, 28 e 100 dias, os corpos de prova tiveram suas extremidades capeadas com mistura de enxofre a quente 24h após serem retirados da cura úmida. Para estimar o valor da resistência a compressão considerou-se a média de cinco corpos de prova para cada mistura.



Figura 2.1 – Máquina Universal eletrônica hidráulica (a); ensaio de compressão 30% de metacaulinita aos 7 dias (b).

2.4.2. Análise Termogravimétrica

As faixas de temperatura demonstram a decomposição, por exemplo, do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a desidratação do hidróxido de cálcio (Portlandita- $\text{Ca}(\text{OH})_2$), e a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3).

Após o tempo de cura do ensaio as amostras foram moídas em almofariz, aproximadamente 10 mg separadas para análise de termogravimetria, realizada pelo equipamento modelo – SDT-Q600 da fabricante TA INSTRUMENTS, com taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e temperatura até 1000°C , com fluxo de nitrogênio de 30 ml/min, com massa da amostra de 10 mg, e cadinho de alumínio aberto.

2.4.3. Microscopia de Varredura

A microestrutura das argamassas foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando pedaços fragmentados das amostras submetidos ao detector gerador do feixe de elétrons em coluna de alto vácuo para observação morfológica e de compostos formados na estrutura interna da argamassa isentas e com adição mineral de 40 e 50%.

As idades das amostras possuem mais de 200 dias e foram submetidas à análise no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica – LTMOE no Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA). Primeiramente as amostras foram reduzidas com uso de alicate para serem montadas em stub's (pinos de 10 mm que servem de suporte para amostras de dimensões milimétricas) fixadas por fita adesiva de carbono, depois houve a metalização com cobertura de uma camada de ouro cujo metalizador é da marca Bal-Tec modelo SCD 050, para melhor visualização das amostras na câmara do microscópio eletrônico de varredura.

As resoluções tridimensionais de imagem da pesquisa seguem uma aproximação de 500x e 10000x para avaliar a morfologia e os aspectos internos das misturas. O equipamento de microscopia eletrônica de varredura que foi utilizado é da marca LEO e modelo 435-VP, com a tensão utilizada de 20,00 KV a uma distância de 13 μm para visualizar as alterações ocorridas.

3. Resultados e discussão

3.1. Granulometria dos materiais

O resultado do ensaio da areia define dimensão máxima inferior a 4,75mm, o que atende a norma NM 248/2001, com módulo de finura de 0,04. Sua massa específica foi obtida pelo ensaio de

Frasco de Chapman, conforme a norma ABNT NBR 9776/1987 e NBR NM 248:2001, definida pela média da repetição do ensaio, com valor de $2,615 \text{ g/cm}^3$.

A Figura 3.1 apresenta as curvas granulométricas do cimento e da metacaulinita. A granulometria acumulada do cimento mostra que 50% das partículas tem diâmetro menor e igual a $23 \mu\text{m}$.

As elevadas superfícies específicas das argilas calcinadas estão ligadas à finura, elas exercem influências nas atividades pozolânicas na interação com o hidróxido de cálcio e reduzem os vazios internos entre os materiais. São percebidas as proporções de finura quando observado os diâmetros médios dos materiais na Tabela 3.1.

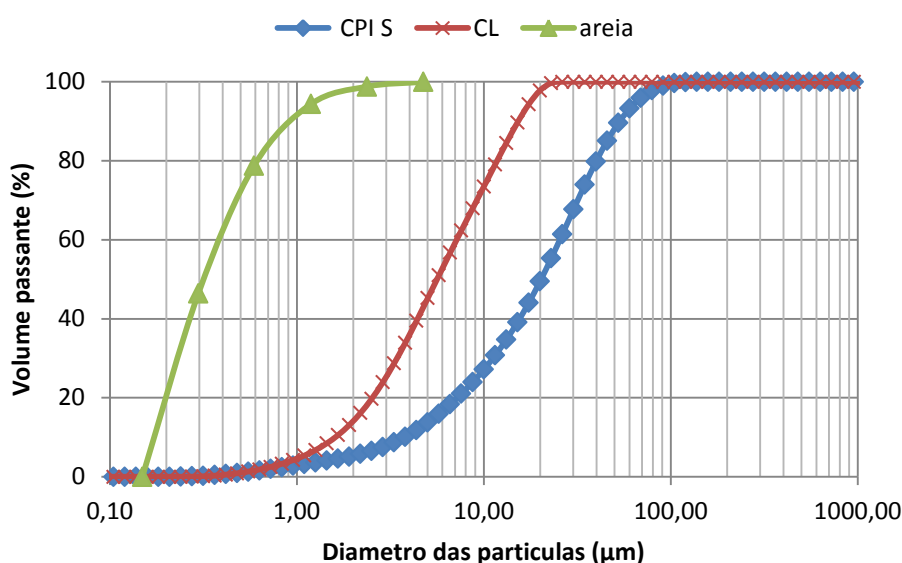


Figura 3.1 – Granulometria do cimento e da metacaulinita.

Tabela 3.1 – Grandezas granulométricas dos materiais

Dados da análise	Cimento	Argila calcinada
	CPI-S 40	Caulinita
Área de superfície específica	0,878	1,78
Superfície média ponderada D [3, 2]	6,834	3,375
d (0,1) (μm)	3,764	1,604
d (0,5) (μm)	20,224	5,615
d (0,9) (μm)	53,19	15,254

Na sobreposição dos gráficos percebe-se que a granulometria da metacaulinita possui finura superior às partículas do cimento, conseqüentemente esta finura exige mais água para o amassamento da argamassa quando comparada à argamassa sem substituição do cimento, por isso a importância do uso de aditivo químico para controle do fator água/aglomerante e manter a dispersão da partícula envolvendo volumes com tamanhos muito finos.

3.2. Difratomia de Raios-X dos materiais

A metacaulinita do Igarapé Cabeça Branca calcinada a temperatura de 750°C tem dois picos bem definidos, assim como visto nos resultados de (Sotiles et al. (2017)) que demonstram

modificações estruturais da caulinita do Rio Capim-Pará na temperatura de calcinação de 850°C. A Figura 3.2 (A) apresenta o difratograma da metacaulinita representando a presença de fase vítrea característico da região conhecida como halo amorfo presente nos materiais pozolânicos, nela demonstra-se a modificação da cristalinidade da caulinita considerando a perda das hidroxilas, no caso da caulinita do Igarapé-Cabeça branca ocorreu em temperatura de calcinação de 750°C durante 3 horas de residência. Há evidência de fase vítrea representando a sílica amorfa caracterizada por uma desordem estrutural que indica a gradual transformação em metacaulinita com redução dos picos referentes à caulinita. Os dois picos identificados no difratograma com queima de 750°C relacionam-se a sílica (SiO₂ - cartão ICSD: 01-080-2147) no pico 26,56° de 2θ e ao quartzo (SiO₂ - cartão ICSD: 00-033-1161) no pico 25,22° de 2θ, são as alterações microestruturais sofridas pelo caulim ao ser submetido ao tratamento térmico indicando a desidroxilação da caulinita.

De acordo com Zampieri (1989) o quartzo e a mica se associam à argila calcinada processando a reação pozolânica reduzindo os picos de portlandita surgindo novos produtos. De fato podemos perceber essas consequências ocorrerem quando temos a mistura cimentícia demonstrada no difratograma da Figura 3.2 (B).

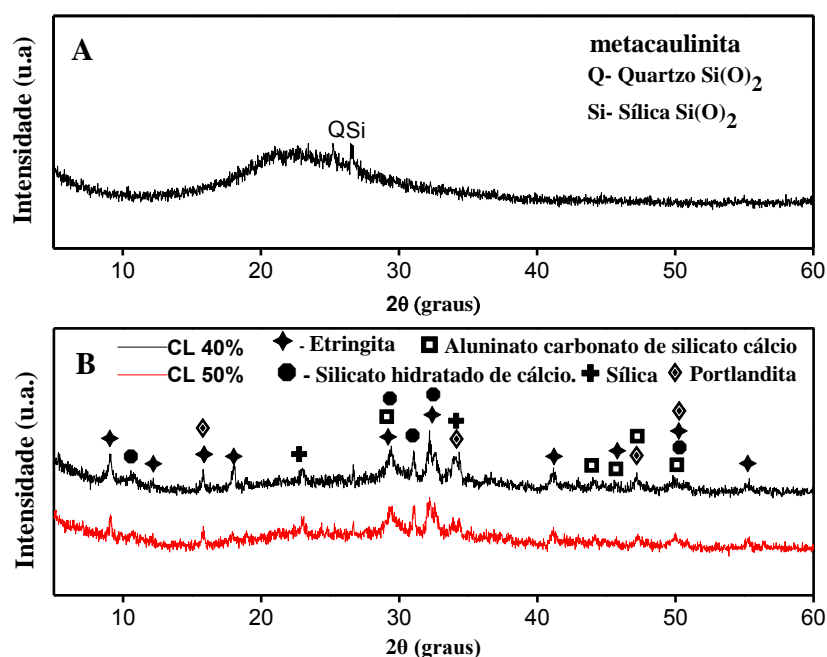


Figura 3.2 – Difratograma experimental da metacaulinita calcinada a 750° C (A) e pastas de cimento com substituição de 40% e 50% de adição mineral aos 28 dias (B).

Em Figura 3.2 (B), de fato a fase vítrea reage com o hidróxido de cálcio livre os removendo da pasta, produzindo uma despolimerização adicional do silicato de cálcio hidratado. Na mistura de cimento com adição de 40% (CL 40%) o difratograma experimental relaciona picos referentes aos compostos formados pela reação de hidratação com a adição mineral resultando em difratograma contendo produtos do processo de hidratação do cimento e os novos hidratos estáveis oriundos da reação com a pozolana, como: etringita (Al₂Ca₆H₆₄O₅₀S₃ - cartão ICSD: 00-031-0251) com os picos em 9,08°; 15,80°; 23,00°; 29,39°; 31,02°; 32,59°; 34,38°, 41,2° e 55,31° de 2θ; a portlandita (Ca(OH)₂ - cartão ICSD: 00-004-0733) presente nos picos referentes a 18,09°; 34,38°; 36,68°; 47,14°; 50,7° de 2θ não houve total neutralização desse composto confirmado pela observação

comparativa no difratograma; os silicato de cálcio hidratado ($\text{CaH}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ - cartão ICSD: 00-012-0739 e $1,5\text{CaOSiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - cartão ICSD: 00-033-0306) que são produtos responsáveis por densificação da matriz aparecendo nos picos em $10,82^\circ$; $29,39^\circ$; $32,21^\circ$; $42,92^\circ$; $49,88^\circ$ de 2θ ; os silicato-Aluminato de cálcio ($\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_{16}\text{Si}_2$ - cartão ICSD: 00-023-0105) com picos de $29,39^\circ$; $42,94^\circ$; $44,03^\circ$; $45,74^\circ$; $47,12^\circ$; $50,75^\circ$ de 2θ ; observa-se também a presença de sílica (SiO_2 - cartão ICSD: 00-033-1161) pelos picos $26,68^\circ$; $36,68^\circ$; $45,74^\circ$; $50,75^\circ$; $55,31^\circ$ de 2θ é um componente presente na estrutura cristalina desses materiais.

No difratograma experimental aos 28 dias da mistura do cimento com a adição de 50% (CL_50%) de pozolânica referente à Figura 3.2 B, não é percebido a presença de portlandita pelas análises de termográficas na identificação das fases dessa mistura pozolânica, tem-se os seguintes compostos desenvolvidos na hidratação como variações do silicato de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - cartão ICSD: 00-001-0627, 00-044-0027, 00-039-0376, 00-044-0002) picos referentes a Sillimanite, Mutinaite, Andalusite. A presença de Etringita – fase Aft ($\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_3$ - cartão ICSD: 00-041-1451) nos picos em $9,09^\circ$; $15,87^\circ$; $18,93^\circ$; $34,34^\circ$; $47,26^\circ$; $49,95^\circ$; $55,31^\circ$ de 2θ . Nas fases cristalinas podem ser vistos também os aluminatos cálcicos hidratados como hidrato de carbonato de cálcio e de alumínio ($\text{Al}_4\text{CCa}_8\text{H}_4\text{SO}_4$ - cartão ICSD: 00-036-0129) picos em $10,75^\circ$; $34,12^\circ$; $41,02^\circ$; $44,75^\circ$ de 2θ , oriundos dos materiais pré-existentes desenvolvem fases de nucleação de silicatos-aluminatos cálcicos conforme demonstrados nos estudos de Zampieri (1989).

3.3. Resistência à compressão

Apresenta-se a evolução da média da resistência à compressão simples das argamassas com e sem adição mineral nas idades de 7, 14, 28 e 100 dias com seus coeficientes de variação. Aos 28 dias todas as proporções com adição tiveram suas resistências aumentadas entre 43,94% e 49,55% em comparação à amostra de referência, chegando a 50,98 Mpa a resistência com o teor máximo de 50% de adição. Aos 100 dias a proporção com 30% de metacaulinita alcançou percentual de 54,73 Mpa crescimento de 27,9% em relação à mistura sem adição. As demais proporções com alto teor de metacaulinita mantiveram elevadas as resistências em torno de 41 Mpa a 53 Mpa, ocasionando uma redução de 2,97% no teor de 50% de adição mineral aos 100 dias.

No gráfico da Figura 3.3 os resultados da compressão simples demonstram melhora gradual no crescimento da resistência nos percentuais de 30%, 40% e 50% relacionados aos resultados da argamassa de referência nas idades de 7, 14, 28 e 100 dias. O comparativo das resistências médias demonstra percentual de variação entre 0,99% chegando até 40,04% de crescimento na resistência com a pozolana analisada, porém na idade mais avançada no percentual do teor de 50% houve uma redução da resistência de 2,97% em relação à argamassa de referência na idade de 100 dias, resultado aceitável de acordo com estudos vistos (Christófolli, 2010) onde comprova que a finura e o aumento no teor de metacaulinita implicam em perda considerável de desempenho. Houve uma queda no resultado da resistência da argamassa de referência aos 28 dias, talvez causado pela umidade no corpo-de-prova no momento da ruptura, ou mesmo ter tido seu adensamento comprometido em alguma etapa de confecção haja vista que nas idades de 7, 14 e 100 dias a resistência média foi crescente.

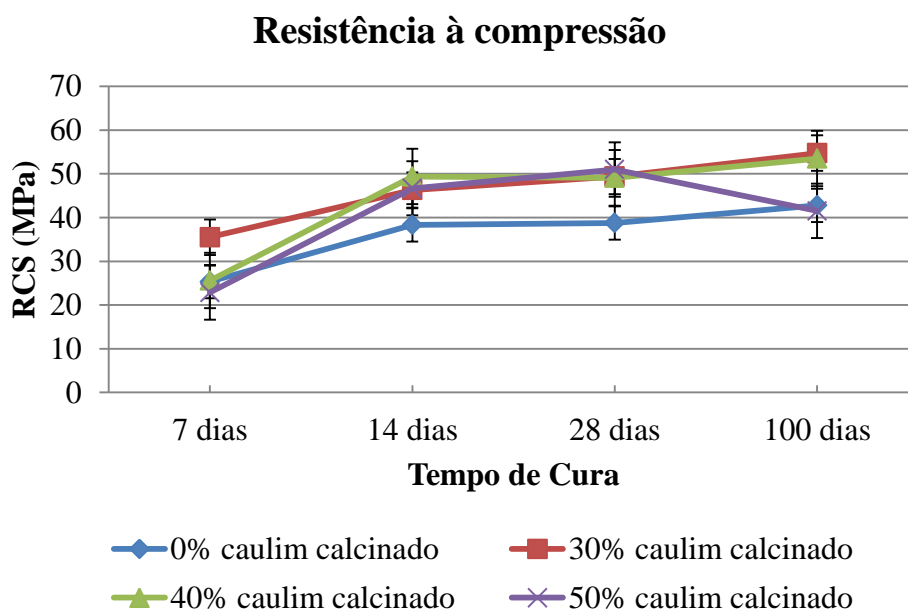


Figura 3.3 – Ensaio de compressão axial da metacaulinita 0%, 30%, 40% e 50%.

Em relação aos 7 dias de idade, as reações tem um desenvolvimento lento, observando os percentuais entre si, houve diminuição de 6,20% na resistência média da mistura quando acrescidas os percentuais de adições apenas em relação à adição do teor de 50%, percebendo um leve crescimento de 0,99% no percentual de 40% e de 40,04% da mistura de 30% ao serem comparados com mistura de referência. Isso se vale a quantidade de fases inertes, como quartzo e outros compostos como sílica e alumina características próprias do emprego do metacaulim, contudo se considera ainda nas primeiras idades, que a cinética química da hidratação do cimento forme primeiramente o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para que possa reagir posteriormente com a pozolana, nessa primeira idade não se percebe grandes reatividades química ou física apenas o processo de hidratação característico do cimento.

Nas idades de 14 dias todos os percentuais comparados à mistura sem adição tiveram acréscimo da resistência, com uma variação máxima de 28,86% para o teor de 40% de metacaulinita, e os demais teores tiveram crescimento de 20,80% e 21,79% respectivamente 30% e 50%.

3.4. Análise termogravimétrica

Os estudos de (Chaipanich & Nochaiyat, 2010) e (Cordeiro, Rocha, & Toledo Filho, 2013), demonstram picos típicos nas curvas de DTG/DTA, referentes à perda de massa em relação à água adsorvida e formação dos hidratos do processo de hidratação do cimento conforme identificados em literaturas referentes ao estudo com misturas cimentícias com pozolana.

Fundamentado nos parâmetros de temperatura e perda de massa, a Figura 3.4 (a), apresenta os gráficos das análises de TG/DTG das misturas cimentícias para o teor de 40% e 50% de adição mineral de substituição do cimento por material pozolânicos aos 28 dias e a Figura 3.4 (b) para o teor de 40% e 50% de substituição do cimento por material pozolânicos aos 100 dias.

Nas pastas se observam à perda de massa em relação à água absorvida com formação dos hidratos contendo as fases AFt, C-H-S, CASH e CAH, na primeira transição, entre 35°C à 200°C.

O próximo trecho, referente à segunda transição é a perda de massa da curva de TG/DTG, ao longo dos dias de reação, reproduz o consumo do hidróxido de cálcio (CH) entre as temperaturas de 400°C a 490°C. Nessa faixa pode-se observar a existência da reação de pozolanicidade, ocasionando a diminuição da concentração de hidróxido de cálcio na pasta cimentícia para formação de mais compostos hidratados estáveis.

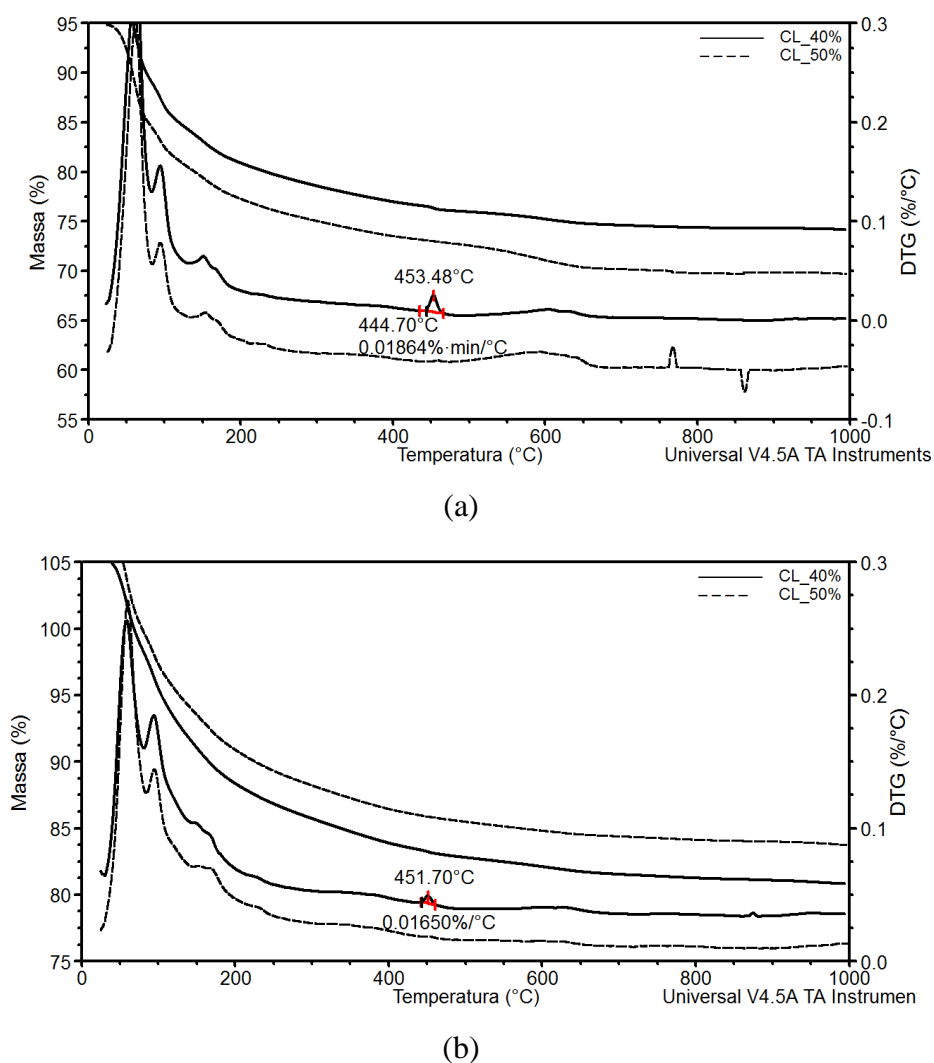


Figura 3.4 – Curva de TG/DTG para a mistura de 40% e 50% de metacaulim aos 28 dias (a) 100 dias(b).

A terceira transição pode-se constatar a fase de calcita relacionada ao carbonato de cálcio ou calcita (CaCO_3), corresponde a perda de massa entre 600°C e 700°C presente um leve pico endotérmico na DTG.

Os valores calculados de água quimicamente combinada com Aft, C-S-H, CASH, CAH e teor de hidróxido de cálcio relacionados com as adição mineral analisada na pesquisa estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Teor de água quimicamente combinada e CH aos 28 e 100 dias.

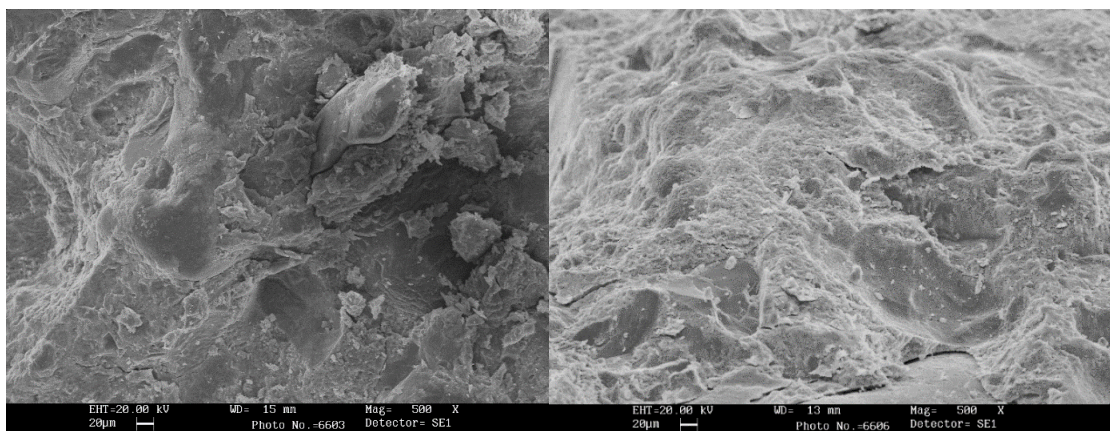
Pasta	Idade (dias)	Água combinada (%)	CH (%)
CP_MP0%	28	30,02	12,97
CL_40%	28	50,13	1,66
CL_50%		55,08	0,18
CL_40%	100	46,52	0,14
CL_50%		53,08	0,07

Com relação ao percentual de hidróxido de cálcio, verifica-se que a pasta de referência apresentou um teor de 12,97%, e a pasta com substituição parcial por metacaulinita obteve uma significativa diminuição de redução em torno de 98,61% do consumo total do CH da matriz cimentícia aos 28 dias.

No gráfico da Figura 3.4 (b) são demonstradas as reações em relação ao metacaulim após 100 dias, as reduções de hidróxido de cálcio livre na pasta de 40% de substituição se mostram em contínua redução com percentuais de redução de 98,92%. Em relação ao consumo do CH aos 100 dias com 50% de substituição do cimento os percentuais decaem em torno de 99,46%, isso promoveu o crescimento considerável da resistência aos 100 dias sobre a resistência ao longo do tempo, vistos nos resultados de compressão simples.

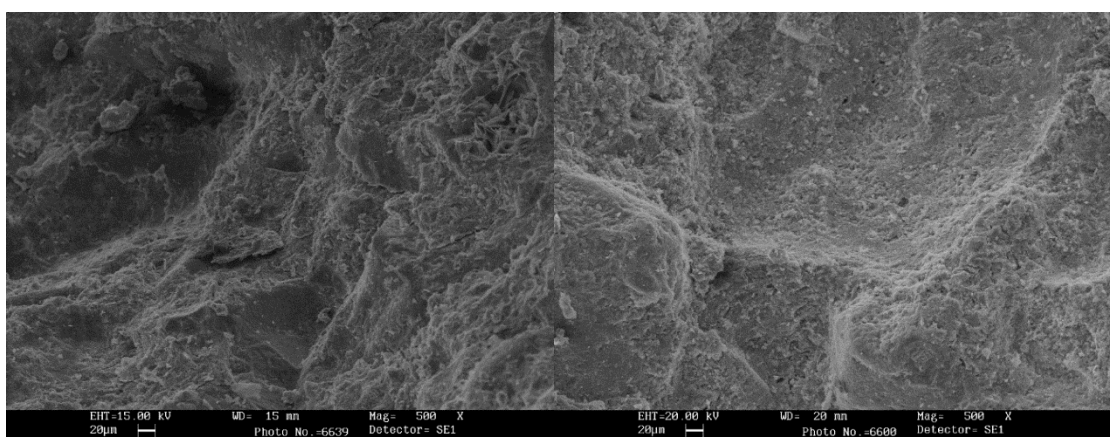
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da argamassa de referência e com adições mineral estão demonstrada na Figura 3.5, verifica-se uma estrutura compacta. Ao ser aumentado sua aproximação para 10000x relacionada na Figura 3.6, a interconectividade da pasta de referência se mostra mais porosa e com maior abertura de vazios.



(a) Pasta de referência 500x

(b) Pasta com metacaulim 30% 500x

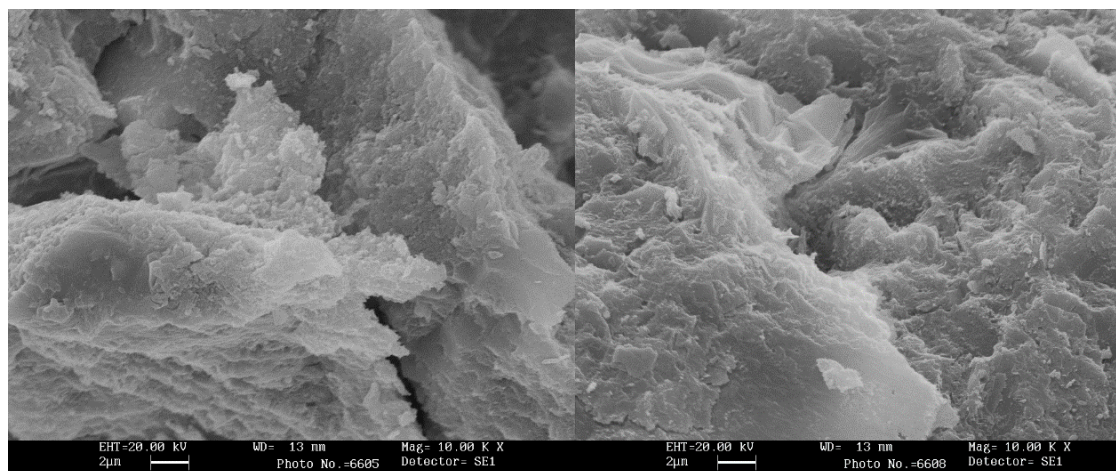


(c) Pasta com metacaulim 40% 500x

(d) Pasta com metacaulim 50% 500x

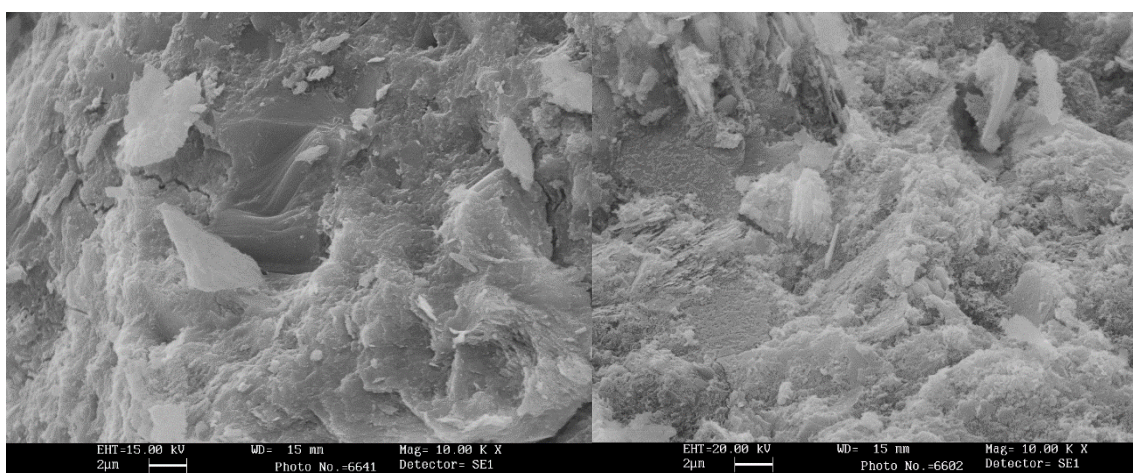
Figura 3.5 – Micrografia da argamassa de referência (a), 30% de metacaulim (b), 40% de metacaulim (c) e 50% de metacaulim (d), com aproximação de 500x.

Nas imagens com percentuais de metacaulinita pode-se perceber uma redução considerável da estrutura de poros (redução da porosidade e refinamento dos poros) e não se visualiza aberturas significativas entre a zona de transição de pasta e agregados. A coesão entre as partes demonstra a densificação da argamassa que foi proporcionada pelo metacaulim corroborando para aumento da resistência tornando a matriz menos permeável.



(a) Pasta de referência 10000x

(b) Metacaulinita 30% 10000x



(c) Metacaulinita 40% 10000x

(d) Metacaulinita 50% 10000x

Figura 3.6 – Micrografia da argamassa de referência (a), 30% de metacaulim (b), 40% de metacaulim (c) e 50% de metacaulim (d), com aproximação de 10000x.

A micrografia das argamassas de altos teores de adição demonstram aspectos ainda mais coesos entre as partículas dos constituintes da mistura, as zonas de transição entre pasta e agregado estão coesas percebendo um refinamento ainda maior, as misturas possuem aspecto fibroso que são sinais característicos de presença de C-S-H produtos finais de reação pozolânica. Ao longo do tempo a pozolana demonstrou-se com propriedades cimentantes, ora pela reação química produzindo compostos que alteraram a cinética de hidratação ora pelo efeito de microfiller alterando as propriedades intrínsecas da microestrutura da argamassa.

4. Considerações Finais

Com as análises realizadas na presente pesquisa, pode-se compreender que a argila proveniente da calcinação do caulim apresentou resultados de elevado desempenho, e pela caracterização podem-se confirmar os efeitos de seu beneficiamento, viabilizando o uso como material pozolânico para fins não estruturais.

Pelas análises termogravimétricas a avaliação da reatividade das pastas, nas proporções de 40% e 50%, a obtenção do melhor resultado foi referente à pasta com metacaulim produzida a partir do caulim na proporção de 50%, que efetuou a reação química com o hidróxido de cálcio (CH) aos 28 dias, em termos quase na sua totalidade, originando compostos hidratados mais resistentes como demonstrado no DRX, densificando a microestrutura da matriz.

Com o gradual aumento do teor de substituição de 40% para 50%, o hidróxido de cálcio se decompõe pelo processo de hidratação em relação à pasta de referência. Quando se compara a relação das análises térmicas com a resistência da matriz, confirmam-se os bons resultados para as altas proporções do teor de adição mineral elevando os valores da resistência de compressão simples média para 49 e 50 Mpa demonstrando um excelente desempenho mecânico para as argamassas com metacaulim.

As análises de TG/DTG reavaliadas no período de 100 dias foram efetuadas nas pastas de 40% e 50% visualizando similaridade nas reações pozolânicas, ao se confirmar a contínua atuação da pozolana ao longo do tempo, verificando redução de 98,92% do CH na pasta de 40%, e afirma-se a dosagem de 50% como obtenção da redução máxima de 99,46% do hidróxido de cálcio na matriz com adição mineral. O desempenho mecânico de compressão simples em longo prazo aponta um comportamento crescente na argamassa com resistência média de 41 a 54 Mpa.

A metacaulinita se comportou com ótimo desempenho mecânico alterando as características microestruturais da argamassa com altos teores de percentuais de substituição em massa do cimento, corroborado pela análise de microscopia eletrônica de varredura demonstrando a densificação da matriz percebendo aspecto fibroso característicos da presença de C-S-H.

5. Referências Bibliográficas

- Barata, M. S., & Molin, D. C. (2002). *Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de metacaulinita altamente reativa*. Antac.
- Chaipanich, A., & Nochaiyat. (2010). Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 99, n. 02, pp. 487-493.
- Christófolli, J. L. (2010). *Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento Portland pozolânico na região de Curitiba, Paraná - Brasil*. Curitiba - Paraná: Universidade Federal do Paraná. Dissertação do curso de pós-graduação em construção civil.
- Cordeiro, G. C., Rocha, C. A., & Toledo Filho, R. D. (2013). *Influence of stone cutting waste and ground waste clay brick on the hydration and packing density of cement pastes*. *IBRACON - Structures and Materials Journal*, v.6, n.4, pp. 661-680.
- Cordeiro, G. C. (2006). *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivo mineral em concreto*. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro.
- Gomes, P. C. C. (2009). *Métodos de dosagem de concreto autoadensável*. São Paulo, Pini.

- Gonçalves, J. P. (2005). *Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental e contendo argila calcinada e areia artificial*. Tese - Univerdidade Federal do Rio de Janeiro. COPEE/UFRJ . Rio de Janeiro.
- Lima, P. R., & Toledo Filho, R. D. (Dez de 2008). Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósito à base de cimento reforçados com fibras de sisal. *Assciação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, 8, 7-19.
- Medina, E. A. (2011). *Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Dissertação de Mestrado, 134 p. São Paulo.
- Melo Filho, J. d. (2012). *Durabilidade química e térmica e comportamento de alto desempenho reforçado com fibras de sisal*. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- NBR 12653, A. B. (2014). Materiais pozolânicos – Requisitos. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR 11768, A. B. (2011). *Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR 9778, A. B. (2009). *Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - índice de vazios e massa específica*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR 6118, A. B. (2007). *Projetos de Estruturas de Concreto*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR NM 248, A. B. (2001). *Agregados - Determinação da omposição granulométrica*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR NM 27, A. B. (2000). *Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR NM-ISO 3310, A. B. (1997). *Peneiras de ensaio (Requisitos técnicos e verificação)*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR 7215, A. B. (1996). *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão*. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- NBR 9779, A. B. (1987). *Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção da água por capilaridade - Método de ensaio*. Associação de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro.
- Ribas, L. F. (2014). *Influência da cominuição da fração cerâmica dos resíduos de construção e demolição na sua atividade pozolânica e nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade de argamassas de cimento*. Rio de Janeiro;: UFRJ/COPPE.
- Silva, F. d. (2009). *Durabilidade e propriedade mecânica de compósitos cimentícios reforçados por fibra de sisal*. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro.

- Sotiles, A. R., Rocha, R. D., Neves, J. C., & Parabocz, C. R. (14 de Jun de 2017). *Alterações na estrutura da caulinita promovidas pelo tratamento térmico*. Synergismus Scyentifica UTFPR, pp. 67-73.
- Teodoro, R. (2016). *Avaliação das características de diferentes metacaulins e sua influência na estrutura interna do concreto e em propriedades ligadas à durabilidade*. Dissertação - Universidade Federal de Goiás. Goiânia.
- Zampieri, V. A. (1989). *Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas*. São Paulo Universidade de São Paulo.