

**AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E
CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO -
ASPECTOS DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS**

JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

Tese de Doutorado

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E
CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO -
ASPECTOS DE MICROESTRUTURA DAS PASTAS**

JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

ORIENTADOR: Prof. Dr. ANTÔNIO ALBERTO NEPOMUCENO

COORIENTADOR: Prof. Dr. ÊNIO PAZINI FIGUEIREDO

TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

PUBLICAÇÃO E.TD - 009A/04

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO - 2004

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E
CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO -
ASPECTOS DE MICROESTRUTURA DAS PASTAS**

JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL**

APROVADA POR:

**Prof. Antônio Alberto Nepomuceno, PhD (ENC-UnB)
(Orientador)**

**Prof. Enio Pazini Figureiredo, Dr. (UFG)
(Coorientador)**

**Prof. Elton Bauer, Dr. (ENC - UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof^a Rosa Maria Sposto, Dr^a. (ENC – UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof^a Denise Dal Molin, Dr^a. (UFRGS)
(Examinador Externo)**

**Prof. Geraldo Checella Isaia, Dr. (UFMS - RS)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 17 DE DEZEMBRO DE 2004

FICHA CATALOGRÁFICA

REGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA

As Cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento
- Aspectos de microestrutura das pastas [Distrito Federal] 2004.

xxix, 274p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2004). Tese
de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cimento Portland

3. Resíduo agroindustrial

I. ENC/FT/UnB

2. Adição mineral

4. Microestrutura

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

REGO, J. H. S. (2004) As Cinzas de Casca de Arroz (CCAs) Cristalina e Amorfa como Adição Mineral ao Cimento - Aspectos da microestrutura das pastas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 274p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: João Henrique da Silva Rêgo.

TÍTULO: As Cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa como adição mineral ao cimento - Aspectos de microestrutura das pastas.

GRAU: Doutor

ANO: 2004

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

João Henrique da Silva Rego
Rua Gonçalves Dias, Qd. 38, Lt.06, Jardim Nova Era
74916-060. Aparecida de Goiânia - GO - Brasil

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Antônio Alberto Nepomuceno pelos ensinamentos, valiosa orientação, amizade e incentivo na realização da pesquisa durante os anos de desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Professor Ênio Pazini Figueiredo, pelo apoio, acompanhamento e sugestões na etapa final da pesquisa.

Aos professores do PECC-UnB pelo inestimável conhecimento transmitido.

À Furnas Centrais Elétricas pelo financiamento da pesquisa e todos os funcionários que direta ou indiretamente contribuíram através de seus conhecimentos, permitindo a realização deste estudo.

Aos engenheiros de Furnas que a todo momento se mostraram atenciosos e prestativos em relação à pesquisa, especialmente, Flávio, Alfredo, Nicole, Luciana, Beth, Anne, Alexandre, Ricardo, Ziza, e Reinaldo.

À Prof^a Edi Mendes Guimarães do Instituto de Geociência da UnB, pelo inestimável auxílio na interpretação dos resultados de DRX.

À CIPLAN, que com prontidão contribuíram com o fornecimento do cimento CP I utilizado no Programa Experimental.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Civil (ENC) da Universidade de Brasília (UnB), principalmente aos técnicos Severino e Xavier.

À todos os colegas de Pós-graduação do PECC-UnB, principalmente a Isaura, Nielsen, Getúlio, Carla, Patrícia, Élvio, José Mendes, Sávio, Cláudio, Raphael pelo convívio e amizade, além do auxílio e relevantes contribuições prestadas durante a realização dessa Tese.

Ao pessoal do Departamento de Química da UnB, principalmente a Mônica pelo auxílio na interpretação dos dados de TG-DTA.

Ao CNPq cujos recursos financeiros colaboraram para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À Edriana, que mesmo nos momentos mais difíceis, sempre esteve ao meu lado, me incentivando.

À Renata e ao Renner pelo auxílio incondicional durante toda a Tese.

À toda a minha família e a família da Edriana, por seu carinho, estímulo e apoio incondicional a realização da Tese de Doutorado.

À todos os que, de alguma forma, contribuíram para a realização do presente trabalho.

A todos, meus sinceros agradecimentos,
João Henrique

Dedicado a memória de Ivaildes da
Silva Rego de Azevedo, minha tia
querida, que sempre me estimulou a
continuar com a pesquisa.

RESUMO

AS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCAs) AMORFA E CRISTALINA COMO ADIÇÃO MINERAL AO CIMENTO - ASPECTOS DE MICROESTRUTURA DAS PASTAS

Autor: João Henrique da Silva Rêgo

Orientador: Antônio Alberto Nepomuceno

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, dezembro de 2004

O presente trabalho tem como objetivo verificar a influência das CCAs amorfa e cristalina como adição mineral, em substituição de parte do cimento CP I, contribuindo tecnicamente para a consolidação do uso desse material como alternativa de produção de cimentos com características específicas e adequadas para produção de concretos e argamassas ou à produção de concretos e argamassas com esse tipo de adição. A metodologia da pesquisa foi dividida em 3 (três) fases distintas, mas interligadas, quais sejam: (1) Caracterização das CCAs residuais; (2) Reação Pozolânica das CCAs amorfa e cristalina; (3) Microestrutura das pastas de cimentos compostos com as CCAs amorfa e cristalina.

Na fase 1, após o selecionamento prévio de 10 CCAs residuais diretamente das indústrias produtoras e moídas durante 5 horas, pelos ensaios de caracterização, pôde-se constatar que as CCAs residuais geralmente se classificam como pozolanas. Também se pôde selecionar a CCA 10 mais amorfa (100% de Índice de amorfismo) e a CCA 8 mais cristalina (6,35% de Índice de amorfismo) para utilização nas fases seguintes da pesquisa. O objetivo da fase 2 da pesquisa foi investigar a influência do índice de amorfismo (I.A) e do grau de finura sobre a atividade pozolânica das CCAs amorfa e cristalina. As 2 (duas) CCAs foram moídas por 5 tempos de moagem diferentes e submetidas aos ensaios de caracterização e de avaliação da atividade pozolânica. A diminuição do diâmetro médio de ambas as CCAs aumentam a atividade pozolânica das CCAs. Quanto mais finamente moídas, menores as diferenças de reatividades entre as CCA amorfa e a CCA cristalina. Diante dos resultados, foi estabelecido que as CCAs amorfa e cristalina teriam o diâmetro médio menor que 10 μ m para a utilização na fase 3 da pesquisa. A fase 3 da pesquisa se investigou a influência da substituição das CCAs amorfa e cristalina por parte do cimento CP I na microestrutura das pastas dos aglomerantes formados. Foram compostas 7 (sete) composições de aglomerantes: 100% CP I (referência) e 5, 10 e 20% de substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfa e cristalina e foram usadas duas relações água/aglomerantes (0,35 e 0,50). Pelos resultados de DRX, TG-DTA e MEV com microanálise de raios-X, observou-se o efeito estatisticamente significativo do teor de substituição de ambas CCAs na quantidade de Ca(OH)₂ consumido nas pastas, sendo este efeito mais significativo para as CCAs amorfas. A relação C/S do C-S-H formado diminui com a substituição do cimento CP I pelas CCAs. A diminuição é maior para as pastas com 20% de CCA amorfa em relação às pastas com 20% de CCA cristalina, devido a maior quantidade de sílica amorfa nessas CCAs. Observou-se também que nem toda a sílica amorfa foi consumida. Também constatou-se que 93,65% da CCA cristalina é composta por cristobalita que, pelos ensaios de DRX, não reage. O consumo de Ca(OH)₂ pela reação pozolânica se dá somente pelos 6,35% de sílica amorfa presente na CCA cristalina.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que as cinzas estudadas têm potencial de substituição do clínquer para produção de cimentos e de cimento na produção de concretos.

ABSTRACT

AMORPHOUS AND CRYSTALLINE RICE HUSK ASHES (RHA) USED AS MINERAL ADMIXTURE TO CEMENT - ASPECTS OF THE PASTE MICROSTRUCTURES

Author: João Henrique da Silva Rêgo

Supervisor: Antônio Alberto Nepomuceno

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, December of 2004

This report is aimed to evaluate the partial replacement of cement, brazilian type CP I, by amorphous and crystalline rice husk ashes (RHA), applied as mineral admixtures. It was done in order to assess their technical contribution to an alternative cement production with specific and suitable characteristics which could be applied to the concrete and mortar production or to the applications of these kind of admixtures straight to the concrete or mortar mixtures. The research methodology was divided in 03 (three) different phases, even though they were linked to each other, as follows: (1) Residual RHAs characterization; (2) Pozzolanic Reaction of the Amorphous and Crystalline RHAs; (3) Microstructure of the cement pastes blended with amorphous and crystalline RHAs. In phase 1, after the previous selection of 10 residual RHAs, ground for 5 hours and taken directly from the industries, it was possible to observe, by the characterization tests, that the residual RHAs can be called pozzolans. In addition, the RHA 10 was more amorphous (Amorphous index in 100%) and RHA 8 more crystalline (Amorphous index in 6,35%), and they were studied in the next phases of the research. The aim of the phase 2 was evaluate the influence of the amorphous index (A.I) and the fineness degree on the pozzolanic activity of the amorphous and crystalline RHAs. The both were ground in 5 different time of grinding and had their pozzolanic activity assessed. With a lesser medium dimension size, these RHAs have their pozzolanic activity increased. The more they are ground, the less their reactivities differences, amorphous or not. From the results, it was concluded that medium dimension size lesser than $10\mu\text{m}$ for the amorphous and crystalline RHAs was the best condition to the study of the phase 3. The phase 3 investigated the influence of the cement brazilian type CP I partial replacement by amorphous and crystalline RHAs on the paste microstructures. It was made 7 (seven) blended binder, as follows: 100% of cement brazilian type CP I (reference) and 5, 10 and 20% of amorphous and crystalline RHAs blend to cement brazilian type CPI, which was replaced by them in those quantities mentioned. Amorphous and crystalline RHAs were applied to mixtures with two different water/binder ratio (0,35 and 0,50). From the DRX, TG-DTA and SEM with X-ray analysis results, it was observed the significant effect of the replacement rate by both ashes on the consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which was more relevant in the pastes with amorphous RHAs. The C/S ratio of the C-S-H decreases with the partial replacement of the cement brazilian type CP I by the RHAs. This is greater in pastes with 20% of amorphous RHA than in those with 20% of crystalline RHA due to the amount of amorphous silica in the amorphous RHA. Besides, the amorphous silica was not completely consumed and it was verified that 93,65% of crystalline RHA consists in non-reactive cristobalita. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumption made by the pozzolanic reaction is provoked by the 6,35% of amorphous silica in the crystalline RHA.

In the general, the ashes are suitable for use as a partial replacement of clinker to the cement or concrete production.

SUMÁRIO

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	iii
CESSÃO DE DIREITOS	iii
AGRADECIMENTOS	IV
DEDICADO A MEMÓRIA DE IVALDES DA SILVA REGO DE AZEVEDO, MINHA TIA QUERIDA, QUE SEMPRE ME ESTIMULOU A CONTINUAR COM A PESQUISA.	V
RESUMO.....	VI
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCAs cristalina e amorfa com diferentes tempos de moagem.....	95..... x
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X da CCA 8.....	93 xvi

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção mundial de arroz e casca de arroz e principais produtores mundiais no ano de 2003 (FAO, 2003 modificado) (milhões de toneladas).....	09
Tabela 2.2 - Conteúdos típicos de cinza dos maiores resíduos das colheitas (MEHTA, 1992).....	10
Tabela 2.3 - Composição química da cinza da casca de arroz em %, segundo diversos autores (SILVEIRA, (1996)).....	12
Tabela 2.4 - Superfície específica e quantidade de sílica amorfa nas CCAs com e sem pré tratamento com ácido clorídrico (ADR e RHA) (FENG et al. (2004)).....	17
Tabela 2.5 - Porcentagem de sílica amorfa obtidas pelos métodos com KOH e com glicerol (PAYA et al., 2001).....	18
Tabela 2.6 - Produtos da reação entre a CCA e o Hidróxido de cálcio na presença de água (YU et al., 1999).....	29
Tabela 2.7 - Resultados para pastas de Silicato tricálcico (C ₃ S) com CCA (KHAN et al., 1985).....	31
Tabela 2.8 - Composição e numeração dos cimentos compostos (SINGH et al., 1995).....	36
Tabela 2.9 - Microscopia eletrônica analítica: Distribuição de frequência da relação Ca/Si (KHAN et al., 1985).....	41
Tabela 3.1 - Intervalos de temperatura característicos da decomposição de determinados compostos da pasta de cimento Portland hidratada (ATLASSI, 1995).....	64
Tabela 3.2 - Relação C/S do C-S-H em pastas de cimento com e sem a utilização de adições minerais (DUCHESNE e BERUBE, 1995 - modificado).....	70
Tabela 4.1 - Características das indústrias produtoras das CCAs residuais.....	72
Tabela 4.2 - Composição dos cimentos Portland comuns e compostos.....	81
Tabela 4.3 - Exigências químicas prescritas nas especificações dos cimentos (NBR 5732, 11578, 5735, 5736, 5733).....	81
Tabela 4.4 - Exigências físicas descritas nas especificações do cimento (NBR 5732, 11578, 5735, 5736, 5733).....	82
Tabela 4.5 - Traços utilizados na dosagem dos corpos-de-prova das pastas dos aglomerantes.....	85
Tabela 4.6 - Traços utilizados na dosagem dos corpos-de-prova das argamassas dos aglomerantes.....	87
Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCAs residuais.....	90

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCAs cristalina e amorfa com diferentes tempos de moagem.....	95
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de avaliação da atividade pozolânica da CCA cristalina e amorfa.....	99
Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCA amorfa e cristalina.....	104
Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios de caracterização das propriedades físicas dos aglomerantes.....	108
Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios de análise química dos 7 aglomerantes.....	112
Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios de calor de hidratação dos 7 aglomerantes.....	115
Tabela 5.8 - Características dos principais compostos identificados por DRX no cimento CPI anidro.....	117
Tabela 5.9 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 1 dia.....	120
Tabela 5.10 - Características dos compostos identificados por DRX nas pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 1 dia.....	121
Tabela 5.11 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	131
Tabela 5.12 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 7 dias.....	133
Tabela 5.13 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 7 dias de hidratação.....	134
Tabela 5.14 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 28 dias.....	136
Tabela 5.15 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 28 dias de hidratação.....	137
Tabela 5.16 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 91 dias.....	139
Tabela 5.17 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 91 dias de hidratação.....	140
Tabela 5.18 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,50.....	142

Tabela 5. 19 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 100% de cimento CP I, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	143
Tabela 5. 20 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.....	144
Tabela 5. 21 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	146
Tabela 5. 22 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.....	147
Tabela 5. 23 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	148
Tabela 5. 24 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.....	150
Tabela 5. 25 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	151
Tabela 5. 26 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.....	152
Tabela 5. 27 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	153
Tabela 5. 28 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.....	155
Tabela 5. 29 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	156
Tabela 5. 30 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.....	158
Tabela 5. 31 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	159
Tabela 5. 32 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 1 dia.....	161
Tabela 5. 33 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 1 dia de hidratação.....	162
Tabela 5. 34 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 7 dias.....	164
Tabela 5. 35 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 7 dias de hidratação.....	165

Tabela 5. 36 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 28 dias.....	167
Tabela 5. 37 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 28 dias de hidratação.....	168
Tabela 5. 38 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 91 dias.....	170
Tabela 5. 39 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 91 dias de hidratação.....	171
Tabela 5. 40 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,35.....	173
Tabela 5. 41 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 100% de cimento CP I, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	174
Tabela 5. 42 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35.....	175
Tabela 5. 43 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	176
Tabela 5. 44 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5 % de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.....	177
Tabela 5. 45 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	179
Tabela 5. 46 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35.....	180
Tabela 5. 47 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	181
Tabela 5. 48 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.....	183
Tabela 5. 49 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	184
Tabela 5. 50 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35.....	185
Tabela 5. 51 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	187
Tabela 5. 52 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.....	188

Tabela 5. 53 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	189
Tabela 5. 54 - Teor de CH nas pastas dos 7 aglomerantes para as relações a/agl = 0,35 e 0,50 e para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	190
Tabela 5. 55 - Resultados da análise de variância realizada com os dados individuais de Teor de CH (T.CH), para os fatores considerados no modelo estatístico....	191
Tabela 5. 56 - Relação F_{cal}/F_{Tab} de cada variável analisada.....	192
Tabela 5. 57 - Índice de CH para as pastas dos sete aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação a/agl = 0,50.....	197
Tabela 5. 58 - Índice de CH para as pastas dos sete aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação a/agl = 0,35.....	199
Tabela 5. 59 - Relação C/S do C-S-H média e desvio padrão das pastas dos aglomerantes.....	202
Tabela 5. 60 - Resistência à compressão das pastas e argamassas com relação a/agl = 0,50.....	208
Tabela 5. 61 - Resistência à compressão das pastas e argamassas com relação a/agl = 0,35.....	210
Tabela A.1 - Listagem das 50 indústrias produtoras do resíduo CCA	232
Tabela E.1 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas com relação a/agl = 0,50.....	272
Tabela E.2 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas com relação a/agl = 0,35	273
Tabela E. 3 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das argamassas com relação a/agl = 0,50	274
Tabela E. 4 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das argamassas com relação a/agl = 0,35	274

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Depósito da CCA residual em terrenos baldios próximos à beneficiadora (REGO, 2001).....	2
Figura 1.2 - Deposição da CCA nas margens de um riacho próximo à indústria beneficiadora de arroz (REGO, 2001).....	3
Figura 2.1- Variações nas características mineralógicas e físicas de cinzas de casca de arroz provenientes de processos de queima diferentes (HARA et al., 1989 modificado por SENSACLE (2000)).....	13
Figura 2.2a e b - Difractogramas de raios X de cinzas de casca de arroz queimadas a diferentes temperaturas; a) padrões obtidos por HANAFI et al. (1980); b) padrões obtidos por DASS (1983), sendo A = 500°C, B = 700°C, C = 900°C, D = 1000°C modificado por SENSACLE (2000)	14
Figura 2.3 - Relação entre as mudanças na condutividade e a temperatura de queima das CCAs pré-tratadas (ADR) e as CCAs sem pré-tratamento (RHA) (FENG et al., 2004).....	17
Figura 2.4 - Curvas TG e DTA das misturas CCA:cal (JAMES e RAO, 1986).....	24
Figura 2.5 - Difractograma de raios-X das misturas (JAMES e RAO, 1986).....	25
Figura 2.6 - Difractogramas de raios-X das misturas (JAMES e RAO, 1986).....	25
Figura 2.7 - Difractogramas de raios-X (JAMES e RAO, 1986).....	26
Figura 2.8 - Porcentagem de hidróxido de cálcio consumido com diferentes tempos de hidratação determinadas por TG para CCAs com (ADR) e sem pré-tratamento com ácido clorídrico (RHA) (FENG et al., 2004).....	27
Figura 2.9 - Variação da porcentagem da reação total com o tempo para diferentes temperaturas (RAHMAT e KUTTY, 1992).....	28
Figura 2.10 - Efeito da temperatura de queima na porcentagem da reação total com o tempo (RAHMAT e KUTTY, 1992).....	28
Figura 2.11 - Variação dos valores de pH e de condutividade elétrica na solução saturada de Ca(OH) ₂ com o tempo na presença da CCA (YU et al., 1999).....	30
Figura 2.12 - Difractograma de raios-X dos produtos da reação da CCA com uma solução saturada de Ca(OH) ₂ a 40 ± 3°C. (YU et al., 1999).....	30
Figura 2.13 - Perda de massa em pastas quando secas a 105°C, que é aqui apresentada como o volume de água perdida por volume da pasta (ZHANG et al., 1996).....	32

Figura 2.14 - Teor de água não evaporável nas pastas (ZHANG et al., 1996).....	33
Figura 2.15 - Teor de hidróxido de cálcio nas pastas (ZHANG et al., 1996).....	34
Figura 2.16 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,55 e hidratadas a 20 ± 1 °C para diferentes idades. (YU et al., 1999).....	35
Figura 2.17 - Padrão de DRX das pastas com relação a/agl = 0,55 com 30% de CCA hidratadas a 20 ± 1°C para 91 dias (YU et al., 1999).....	35
Figura 2.18 - Perfil de evolução do calor durante a hidratação dos cimentos compostos (SINGH et al., 1995).....	36
Figura 2.19 - Variação da concentração dos íons Ca ⁺⁺ nas soluções dos cimentos compostos com o tempo (SINGH et al., 1995).....	37
Figura 2.20 - Variação da resistência à compressão para os cimentos compostos com o tempo de hidratação (SINGH et al., 1995).....	38
Figura 2.21 - Porcentagem de conversão de calor nas amostras (FENG et al., 2004).....	39
Figura 2.22 - Curvas TG-DTA da amostra CS-2 (YU et al., 1999)	40
Figura 2.23 - Difractograma de raios-X da amostra CS-11 aquecida por 2 horas a várias temperaturas. (YU et al., 1999).....	40
Figura 2.24 - Variação da cal livre na presença de aditivos no caso de cimentos compostos contendo 10% de CCA (SINGH et al., 2002).....	44
Figura 2.25 - Porosidade da zona de transição entre o agregado e pastas de cimento (ZHANG et al., 1996).....	48
Figura 3.1 - Gráfico do ensaio de pozolanicidade (MB 1154/1991).....	58
Figura 3.2 - Equipamento para realização do Método CHAPELLE modificado (RAVERDY et al., 1980).....	60
Figura 3.3 - Padrão de difração de raios X para pastas de cimento Portland hidratadas: a) a 1 dia de idade; b) a 7 dias de idade (CHATTERJEE, 2001).....	62
Figura 3.4 - Curvas de termogravimetria para pasta de cimento Portland (a/c = 0,5), em cura úmida a 25°C por 14 meses (TAYLOR, 1992).....	64
Figura 3.5 - Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados de uma pasta de cimento Portland com idade de 2 meses (TAYLOR, 1992).....	66
Figura 3.6 - Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários em uma pasta de cimento Portland hidratada com relação a/c = 0,55 (SARKAR, AIMIN e JANA, 2001).....	68

Figura 3.7 - Microanálise de raios X do C-S-H na pasta de cimento hidratado. (SARKAR, AIMIN e JANA, 2001).....	69
Figura 4.1 - Programa Experimental - Fase 1 - Caracterização das CCAs residuais.....	75
Figura 4.2 - Programa Experimental - Fase 2 - Reação pozolânica das CCAs cristalina e amorfa.....	78
Figura 4.3 - Programa Experimental - Fase 3 - Microestrutura das pastas de cimentos compostos com as CCAs cristalina e amorfa	88
Figura 5.1 - Resultados dos ensaios de dimensão média, superfície específica B.E.T e do resíduo na peneira 325 das CCAs residuais quando moídas por 5 horas	91
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X da CCA 8.....	93
Figura 5.3 - Difratoograma de raios X da CCA 10.....	94
Figura 5.4 - Dimensão média (μm) das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem	97
Figura 5.5 - Superfície específica (m^2/g) das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem	98
Figura 5.6 - Gráfico da solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para as CCAs amorfa e cristalina moídas por 1 hora e 20 horas, respectivamente.....	102
Figura 5.7 - Comparação entre as DRX da CCA 8 e a cristobalita.....	105
Figura 5.8 - Comparação entre as DRX da CCA 8 e a sílica gel.....	106
Figura 5.9 - Comparação entre as DRX da CCA 10 e a sílica gel.....	106
Figura 5.10 - Microscopia eletrônicas de varredura da CCA amorfa.....	107
Figura 5.11 - Microscopia eletrônicas de varredura da CCA cristalina.....	107
Figura 5.12 - Gráfico da solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dos 7 (sete) aglomerantes analisados.....	114
Figura 5.13 - Difratoograma de raios X do Cimento CPI anidro.....	116
Figura 5.14 - Difratoograma de raios X da CCA cristalina.....	118
Figura 5.15 - Difratoograma de raios X da CCA amorfa.....	118
Figura 5.16 - Difratoogramas de Raios-X das pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	120
Figura 5.17 - Detalhe do pico da etringita nas pastas com os 7 aglomerantes.....	122
Figura 5.18 - Detalhe do pico da portlandita nas pastas dos 7 aglomerantes.....	122

Figura 5.19 - Detalhe dos picos das fases silicatos nas pastas dos 7 aglomerantes.....	123
Figura 5.20 - Detalhe do pico da cristobalita para as pastas dos 7 aglomerantes analisados.....	123
Figura 5.21 - Detalhe dos picos do periclásio nas pastas dos 7 aglomerantes analisados.....	124
Figura 5.22 - Curva TG-DTA das pastas com 100% de cimento CPI, relação a/agl = 0,50 e 1 dias de hidratação.....	124
Figura 5.23 - Curva TG-DTA das pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	125
Figura 5.24 - Curva TG-DTA das pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	125
Figura 5.25 - Curva TG-DTA das pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	126
Figura 5.26 - Curva TG-DTA das pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	126
Figura 5.27 - Curva TG-DTA das pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	127
Figura 5.28 - Curva TG-DTA das pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.....	127
Figura 5.29 - Curva TG-DTA da amostra de CCA amorfa.....	129
Figura 5.30 - Curva TG-DTA da amostra de CCA cristalina.....	130
Figura 5.31 - Difratoogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,50 e a 7 dias de hidratação.....	132
Figura 5.32 - Detalhe do pico da portlandita.....	133
Figura 5.33 - Detalhe do pico da cristobalita.....	134
Figura 5.34 - Difratoogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,50 e a 28 dias de hidratação.....	135
Figura 5.35 - Detalhe do pico do portlandita.....	136
Figura 5.36 - Detalhe do pico da cristobalita.....	137
Figura 5.37 - Difratoogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,50 e a 91 dias de hidratação.....	138
Figura 5.38 - Detalhe do pico da portlandita.....	139
Figura 5.39 - Detalhe do pico da cristobalita.....	140

Figura 5. 40 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 100% de cimento CPI para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	141
Figura 5. 41 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	142
Figura 5. 42 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	144
Figura 5. 43 - Detalhe dos picos da portlandita.....	145
Figura 5. 44 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	145
Figura 5. 45 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	147
Figura 5. 46 - Detalhe do pico da cristobalita	148
Figura 5. 47 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 10% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	149
Figura 5. 48 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	150
Figura 5. 49 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 10% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	151
Figura 5. 50 - Detalhe do pico da cristobalita.....	153
Figura 5. 51 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 20% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	154
Figura 5. 52 - Detalhes dos picos da portlandita (Ca(OH) ₂).....	155
Figura 5. 53 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	156
Figura 5. 54 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 20% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	157
Figura 5. 55 - Detalhe dos picos da portlandita.....	158
Figura 5. 56 - Detalhe do pico da cristobalita	159
Figura 5. 57 - Difratoformas de Raios-X das pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e 1 dia de hidratação.....	160
Figura 5. 58 - Detalhe dos picos da portlandita.....	161
Figura 5. 59 - Detalhe do pico da cristobalita.....	162
Figura 5. 60 - Difratoformas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,35 e a 7 dias de hidratação.....	163
Figura 5. 61 - Detalhe dos picos da portlandita.....	164
Figura 5. 62 - Detalhe do pico da cristobalita	165

Figura 5. 63 - Difractogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,35 e a 28 dias de hidratação.....	166
Figura 5. 64 - Detalhe dos picos da portlandita.....	167
Figura 5. 65 - Detalhe do pico da cristobalita.....	168
Figura 5. 66 - Difractogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,35 e a 91 dias de hidratação.....	169
Figura 5. 67 - Detalhe dos picos da portlandita.....	170
Figura 5. 68 - Detalhe do pico da cristobalita.....	171
Figura 5. 69 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 100% de cimento CPI para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	172
Figura 5. 70 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	173
Figura 5. 71 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	175
Figura 5. 72 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	176
Figura 5. 73 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	177
Figura 5. 74 - Detalhe do pico da cristobalita	178
Figura 5. 75 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 10% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	180
Figura 5. 76 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	181
Figura 5. 77 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 10% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	182
Figura 5. 78 - Detalhe do pico da cristobalita	183
Figura 5. 79 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 20% CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	185
Figura 5. 80 - Detalhes dos picos da portlandita	186
Figura 5. 81 - Detalhe dos picos das fases silicatos.....	186
Figura 5. 82 - Difractogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 20% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias.....	188
Figura 5. 83 - Detalhe do pico da cristobalita.....	189
Figura 5. 84 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e 1,96*desvio padrão para cada tipo de aglomerante utilizado na produção das pastas. As linhas tracejadas verticais definem os grupos.....	192

Figura 5. 85 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e $1,96 \cdot$ desvio padrão para cada relação a/agl utilizada na produção das pastas.....	193
Figura 5. 86 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e $1,96 \cdot$ desvio padrão para cada idade utilizada na produção das pastas.....	193
Figura 5. 87 - Teor de CH x Aglomerante (relação a/agl = 0,35).....	195
Figura 5. 88 - Teor de CH x Aglomerante (relação a/agl = 0,50).....	196
Figura 5. 89 - Índice de CH x Idades (Relação a/agl = 0,50).....	198
Figura 5. 90 - Índice de CH x Idade (Relação a/agl = 0,35).....	199
Figura 5. 91 - Histograma freqüência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 100% de cimento CP I.....	201
Figura 5. 92 - Histograma freqüência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 20% de CCA amorfa.....	201
Figura 5. 93 - Histograma freqüência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 20% de CCA cristalina.....	201
Figura 5. 94 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 100% de cimento CP I. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.....	202
Figura 5. 95 - Microanálise raios-X do C-S-H da pasta com 100% de cimento CP I no ponto indicado na Figura anterior.....	203
Figura 5. 96 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta com 20% de CCA amorfa. As setas indicam regiões com presença de grãos de CCA amorfa não reagidas.....	204
Figura 5. 97 - Microanálise de raios-X das regiões indicadas por setas na Figura anterior, indicando a presença de CCA amorfa não reagida.....	204
Figura 5. 98 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta com 20% de CCA cristalina. As setas indicam regiões com presença de grãos de CCA não reagidas.....	205
Figura 5. 99 - Microanálise de raios-X das regiões indicadas por setas na Figura anterior, indicando a presença de CCA cristalina não reagida.....	206
Figura 5. 100 - Corpos de Prova de argamassa com relação a/agl = 0,50 para os 7 (sete) aglomerantes analisados.....	207
Figura 5. 101 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,50 (Pastas).....	208

Figura 5. 102 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,50 (Argamassa)....	209
Figura 5. 103 - Resistência à compressão x Idade – relação a/agl = 0,35 (Pastas).....	211
Figura 5. 104 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,35 (Argamassa)....	211
Figura B.1 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 1.....	234
Figura B.2 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 2.....	235
Figura B.3 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 3.....	235
Figura B.4 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 4.....	236
Figura B.5 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 5.....	236
Figura B.6 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 6.....	237
Figura B.7 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 7.....	237
Figura B.8 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 8.....	238
Figura B.9 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 9.....	238
Figura B.10 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 10.....	239
Figura D.1 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 1 dia de hidratação.....	242
Figura D.2 - Determinação do salto característico do CH (CH) observado nas pastas dos aglomerantes com 100% CP I a 1 dia de hidratação.....	243
Figura D.3 - Determinação da perda ao fogo (P.F) característica para pastas dos aglomerantes com 100% CP I e 1 dia de hidratação.....	243
Figura D.4 - Determinação do salto característicos dos materiais anidros nas pastas dos aglomerantes com 100% CP I e 1 dia de hidratação.....	244
Figura D.5 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	244
Figura D.6 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	245
Figura D.7 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	245
Figura D.8 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	246

Figura D.9 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	246
Figura D.10 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	247
Figura D.11 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 7 dias de hidratação.....	247
Figura D.12 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	248
Figura D.13 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	248
Figura D.14 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	249
Figura D.15 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	249
Figura D.16 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	250
Figura D.17 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	250
Figura D.18 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 28 dias de hidratação.....	251
Figura D.19 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	251
Figura D.20 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	252
Figura D.21 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	252
Figura D.22 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	253
Figura D.23 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	253
Figura D.24 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	254
Figura D.25 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 91 dias de hidratação.....	254

Figura D.26 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	255
Figura D.27 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	255
Figura D.28 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	256
Figura D.29 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	256
Figura D.30 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	257
Figura D.31 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	257
Figura D.32 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 1 dia de hidratação.....	258
Figura D.33 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	258
Figura D.34 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	259
Figura D.35 – Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação.....	259
Figura D.36 – Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	260
Figura D.37 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	260
Figura D.38 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação.....	261
Figura D.39 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 7 dias de hidratação.....	261
Figura D.40 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	262
Figura D.41 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	262
Figura D.42 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação.....	263

Figura D.43 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	263
Figura D.44 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	264
Figura D.45 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação.....	264
Figura D.46 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 28 dias de hidratação.....	265
Figura D.47 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	265
Figura D.48 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	266
Figura D.49 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação.....	266
Figura D.50 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	267
Figura D.51 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	267
Figura D.52 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação.....	268
Figura D.53 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 91 dias de hidratação.....	268
Figura D.54 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	269
Figura D.55 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	269
Figura D.56 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação.....	270
Figura D.57 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	270
Figura D.58 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	271
Figura D.59 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação.....	271

ERRO! NENHUMA ENTRADA DE ÍNDICE DE FIGURAS FOI ENCONTRADA.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - IMPORTÂNCIA DO TEMA

O desenvolvimento das potencialidades dos materiais mais sustentáveis tem se constituído em um dos pilares básicos para a consolidação da tecnologia moderna. Esse novo posicionamento está relacionado a uma exigência do mercado que recentemente mostra-se inserido aos sistemas de reciclagem e preocupado com a sustentabilidade dos processos de produção. A indústria da construção civil possui um grande potencial para se inserir nesse processo, devendo sentir-se responsável pela procura de soluções dentro do seu próprio processo produtivo.

A incorporação de resíduos industriais ao cimento, tais como as pozolanas, é uma das soluções para o aproveitamento de subprodutos de outros setores da indústria como material nobre pela substituição de parte do cimento, enriquecendo as propriedades do produto final, além de dar finalidade ao resíduo. NEVILLE (1992), ao comentar as perspectivas do concreto para o ano 2000, salienta que o cimento é um material muito caro e que exige grande consumo de energia para sua fabricação, e que, portanto, no futuro, devem ser empregados, cada vez mais, materiais alternativos adicionados ao cimento, como a escória, a cinza volante, a cinza de casca de arroz (CCA) e a sílica ativa, bem como suas combinações, que podem produzir concretos mais econômicos, com menor gasto de energia e com melhor desempenho.

Dentre as pozolanas, a cinza de casca de arroz (CCA) vem sendo cada vez mais estudada nos últimos anos. Mas segundo a maioria da bibliografia analisada (MEHTA e PITT, 1977; COOK et al., 1976; DASS, 1983; JAMES e RAO, 1986), a obtenção da CCA com alta reatividade exige temperatura e duração de queima controlada. O alto custo do processo de queima controlado têm inviabilizado a utilização da CCA como adição mineral, fazendo com que os resultados das pesquisas não sejam efetivamente aplicados. Enquanto isso, nas indústrias de beneficiamento de arroz, na maioria das vezes a casca de arroz é utilizada como combustível em fornalhas ou caldeiras para os processos de secagem ou parboilização dentro da própria indústria. Mais recentemente, com a crescente crise de energia, tem sido incentivada a utilização de biomassa como combustível em usinas

termoelétricas, sendo esta uma forma alternativa e eficiente de geração de energia elétrica, minimizando a dependência nacional em relação às usinas hidrelétricas. Principalmente no sul do país a geração de energia elétrica através de biomassa vem ganhando impulso nos últimos cinco anos. Várias indústrias de arroz já instalaram usinas termoelétricas que utilizam o subproduto casca de arroz como combustível para geração de vapor e energia e outras estão em fase de implantação ou estudos com perspectiva de geração de cerca de 110 megawatts por dia (EFEI ENERGY NEWS, 1999). Devido à ausência de controle desses processos de queima diz-se que as CCAs produzidas são obtidas sem controle da temperatura (CCA residual), sendo considerada um resíduo produzido em grande quantidade e sem destinação pela indústria e cuja deposição final é um grave problema ambiental, como demonstrado pelas Figuras 1.1 e 1.2. Esse subproduto é o material básico da presente pesquisa.



Figura 1.1- Depósito da CCA residual em terrenos baldios próximos à beneficiadora da região de Goiânia - GO (REGO, 2001).



Figura 1.2 - Deposição da CCA nas margens de um riacho próximo à indústria beneficiadora de arroz na região de Ceres - GO (REGO, 2001).

Abordando também o aspecto ambiental, mais precisamente em relação à importância a saúde humana da utilização da CCA residual como adição mineral ao cimento, CARNEIRO e ALGRANT, (2000) salientam que as poeiras silicosas, como no caso a CCA, são exemplos típicos de contaminantes que podem ser respirados, em grandes quantidades, sem apresentar efeitos tóxicos aparentes, mas a exposição diária e contínua, por anos, pode resultar em grandes problemas para a saúde da população. As referidas partículas não provocam reações rápidas e os sintomas das doenças aparecerão após a exposição prolongada. O termo genérico do problema causado por poeiras é a pneumoconiose, que se caracteriza por doença dos pulmões decorrente da inalação habitual do ar que contém, em suspensão, partículas metálicas, cerâmicas ou minerais. A pneumoconiose mais difundida é a silicose, que resulta da poeira que contém sílica e é a mais comum em virtude da ampla ocorrência deste material na natureza e de seu emprego diversificado na indústria, inclusive como resíduo nas indústrias beneficiadoras de arroz.

A diferença básica entre a CCA residual e a CCA produzida com a temperatura de queima controlada é o teor de material amorfo nas cinzas. Segundo diversos autores (DASS, 1983;

COOK, 1986; JAMES e RAO, 1986; SUGITA et al., 1992), parece que a atividade pozolânica é fortemente influenciada tanto pelas condições de queima utilizadas na obtenção da cinza, quanto pela heterogeneidade das composições físicas (finura) e químicas (teor de SiO₂) da cinza. Nota-se que praticamente todos os autores pesquisados são unânimes com relação ao aparecimento de fases cristalinas na sílica contida na cinza da casca de arroz queimada a elevadas temperaturas, especialmente acima de 700°C, o que é evidente ao se analisar difratogramas de raios x das amostras analisadas. Além disso, os resultados apontam também para a influência do tratamento térmico nas características da CCA, principalmente em relação à finura e área superficial dos grãos.

ISAIA (1995) critica a linha de raciocínio que converge no sentido de discriminar a cinza de casca de arroz queimada sem controle do processo de queima, a começar pela própria classificação de material altamente pozolânico adotada pelo Comitê da RILEM (1988), quando se refere à cinza produzida por processo de queima controlado. Segundo ele, existe um certo preconceito no meio técnico quanto à cinza de casca de arroz queimada a temperaturas elevadas, principalmente pelo estigma das mesmas serem consideradas de baixa pozolanicidade, pela presença marcante de fases cristalinas, sem que tenham sido apresentadas evidências de mau comportamento quando adicionadas a concretos e argamassas. Quase toda a literatura investigada pelo autor versa sobre a cinza da casca de arroz queimada à temperatura controlada, tendo sido encontrado apenas um trabalho com cinza queimada sem controle do processo de queima (NIMITYONGSKULL, 1981 apud ISAIA, 1995).

Neste sentido, ISAIA (1995) questiona: *“quão importante é a presença dessas fases cristalinas nas pozolanas, analisadas isoladamente, para o desempenho de concretos ou argamassas? Na realidade, continua, o que interessa é o resultado final que a pozolana específica ou a mistura com outra pozolana pode fornecer quando estudados um ou vários teores de substituição, em relação à mistura de referência”*.

Tal afirmativa está consubstanciada nos resultados que obteve no programa experimental. Utilizando-se de uma cinza composta de metades iguais, uma queimada em um forno de laboratório, com temperatura controlada, e outra proveniente de um forno de olaria, obtida a temperaturas elevadas, o autor evidenciou que o índice de atividade pozolânica não foi baixo quando comparado com o da sílica ativa ou com o obtido com a cinza volante.

Em recente dissertação de mestrado, na qual foi dada ênfase principalmente aos aspectos de resistência, RÉGO (2001) observou que a CCA residual apresenta um grande potencial para a utilização como adição mineral. A CCA queimada sem controle de temperatura, quando moída durante 5 horas em moinho de bolas, apresentou o valor de Índice de atividade pozolânica com cimento de aproximadamente 85%, considerado já como material pozolânico tendo em vista que a NBR-12653 estipula o valor de 75% para a qualificação do material como pozolana.

Os trabalhos realizados pelo Núcleo de Pesquisa em Construção (NPC) da UFSC sobre cinza de casca de arroz, por exemplo, geraram quatro dissertações de mestrado além de muitas outras publicações. Apesar deste ser um tema de pesquisa desde a década de 70, os trabalhos realizados pelo Núcleo tem como característica principal o estudo de cinzas residuais, subproduto do beneficiamento do arroz que usa a casca como combustível, e não de cinzas obtidas sob condições de queima controlada. Os resultados obtidos têm motivado o grupo a desenvolver novas pesquisas, principalmente para ajustar as normas nacionais para incrementar o uso de pozolanas em concreto.

O interesse na realização da pesquisa desse material é justificado pela grande quantidade da CCA residual produzida no país. Sendo a produção anual de arroz estimada em 10.500.000 toneladas, tem-se uma produção potencial de CCA de cerca de 500.000 toneladas (IBGE, 2002). Certamente com este volume de produção, a cinza de casca de arroz residual seria competitiva no mercado, inclusive, no caso da produção da CCA amorfa, concorrendo com a adição de sílica ativa tanto no que concerne a custo quanto a qualidade. Isto sem considerar o ganho agregado da utilização deste resíduo agroindustrial no aspecto ambiental.

Tendo em vista o anteriormente exposto, pela atualidade do tema e pela pequena quantidade de pesquisas nacionais e internacionais enfocando o mecanismo da atividade pozolânica da cinza de casca de arroz com diferentes índices de amorfismo, decidiu-se pela realização dessa Tese de Doutorado. A originalidade do tema está na busca de um melhor entendimento do mecanismo da realização da reação pozolânica, tanto com a CCA amorfa quanto com a CCA cristalina; assim como da influência da substituição de ambas CCAs ao

cimento CP I na microestrutura das pastas, que é a principal chave para o entendimento das propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais à base de cimento.

A presente pesquisa enquadra-se na linha de pesquisa “Sistemas Construtivos e Desempenho de Materiais e Componentes” desenvolvida pelo Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília (UnB) dentro do projeto de pesquisa em “Concreto de Alto Desempenho”.

1.2 - ESTRUTURA DA PESQUISA

A Tese de Doutorado está dividida em 6 (seis) capítulos.

No primeiro capítulo consta a importância do tema, a estrutura e os objetivos da Tese de Doutorado.

No segundo capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica sobre a cinza de casca de arroz (CCA) como adição mineral ao cimento, envolvendo desde aspectos de sua produção, as características e a reação pozolânica da CCA e o seu efeito sobre o concreto.

No terceiro capítulo consta a revisão bibliográfica sobre as principais técnicas de investigação da reação pozolânica das CCAs e da microestrutura das pastas de cimento Portland.

No quarto capítulo apresenta-se a parte experimental da pesquisa, descrevendo o planejamento e metodologia de execução das fases envolvidas. O programa experimental da Tese de Doutorado foi dividido em 3 (três) fases, quais são: (1) Caracterização das CCAs residuais, (2) Reação pozolânica das CCAs amorfa e cristalina, (3) Microestrutura das pastas de cimentos compostos com as CCAs cristalina e amorfa.

No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos e realiza-se a análise dos resultados das 3 (três) fases do programa experimental da Tese de Doutorado.

Finalmente, no sexto capítulo, apresentam-se as conclusões finais do trabalho, assim como sugestões para futuras pesquisas.

1.3 - OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

A presente pesquisa tem como objetivo geral verificar a influência das CCAs amorfa e cristalina em substituição a parte do cimento Portland, nas atividades pozolânicas, contribuindo para a consolidação do uso desses materiais como alternativa de produção de cimentos com características específicas e adequadas para a produção de concretos e argamassas de qualidade ou à produção de concretos e argamassas com este tipo de adição.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

1. Caracterizar as CCAs residuais provenientes de diferentes indústrias (beneficiadores de arroz e usinas termoelétricas) envolvendo inclusive o beneficiamento do resíduo para utilização como adição mineral.
2. Analisar a influência do índice de amorfismo (I.A) e da finura sobre a atividade pozolânica das CCAs amorfa e cristalina. Serão utilizados tanto ensaios químicos (Fratini e Chapelle) quanto ensaios relacionados à resistência mecânica (Índice de Atividade Pozolânica com cimento Portland e Índice de Atividade Pozolânica com a cal).
3. Analisar a influência da substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfa e cristalina nas propriedades físicas, químicas, de pozolanicidade e calor de hidratação dos aglomerantes formados;
4. Analisar a influência da substituição de diferentes teores das CCAs amorfa e cristalina ao cimento CP I na microestrutura das pastas dos aglomerantes formados, através de determinadas técnicas de análise (Difração de raios X (DRX), Análise Térmica (TG-DTA) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X) para diferentes relações água/aglomerantes (rel. a/agl), contribuindo para o entendimento das propriedades mecânicas, físicas e químicas dos aglomerantes.

2 - A CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) COMO ADIÇÃO MINERAL

2.1 - GENERALIDADES.

O termo pozolana, segundo a ASTM C 618 (1978) e a NBR 12653 (1992), pode ser definido como um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia mas que, quando finamente moída e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes. Adições minerais são materiais com propriedades pozolânicas e/ou cimentícias, adicionadas ao cimento, antes ou durante a mistura em quantidades que variam geralmente entre 5 e 70% da massa do cimento. Segundo SILVEIRA (1996), o seu emprego pode ser feito de duas formas distintas: (1) como substituição de parte do cimento, visando a redução dos custos e (2) como adição em percentuais variáveis em relação à massa de cimento, geralmente com uso concomitante com aditivos superplastificantes. MALHOTRA e MEHTA (1996), comentam que as vantagens associadas ao uso dos materiais pozolânicos ou cimentícios permanecem essencialmente as mesmas, independente da maneira como foram incorporados à mistura de concreto. MEHTA e MONTEIRO (1994), objetivando uma descrição mais detalhada das adições minerais, dividem os materiais em dois grupos. Os materiais naturais seriam os materiais que foram processados com o único propósito de produzir uma pozolana. O processamento consiste usualmente de britagem, moagem, classificação por tamanho, e em alguns casos pode também incluir ativação. Exemplos são os vidros vulcânicos, tufos vulcânicos, argilas calcinadas e terras diatomáceas. Já os subprodutos são os materiais que não são produtos primários de suas respectivas indústrias produtoras. Os subprodutos industriais podem ou não requerer um processamento qualquer antes do emprego como adições minerais. Os principais subprodutos industriais estudados como adição mineral são a cinza volante, a escória de alto forno, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz.

Conforme MEHTA (1992), arroz, trigo e milho são os cereais mais colhidos no mundo. As partes não-cereal destas colheitas, como as folhas, o talo e a casca, são geralmente consideradas um resíduo e seu grande volume apresenta sérios problemas de acúmulo e contribui para um dos maiores problemas deste milênio: a eliminação dos resíduos gerados pela indústria e pela agricultura. A maneira mais usual de reduzir a quantidade destes

resíduos é com a queima a céu aberto, onde se obtém cinza que agride o ambiente através da poluição aérea, do solo ou de mananciais aquíferos; a queima a céu aberto é proibida em muitos países pois é prejudicial a saúde. Mas também, podem ser empregados como alimentação para animais, como fonte de geração de energia, ou podem ser depositados para que a degradação natural diminua o seu volume. Por uma variedade de razões, a casca de arroz (também conhecida como rice husks ou rice hulls na literatura), que é a carapaça produzida durante a operação de beneficiamento do arroz colhido, chamou mais a atenção dos pesquisadores de cimento que os outros resíduos das colheitas (MEHTA, 1992). Primeiramente, pela grande quantidade gerada deste resíduo; como se observa na Tabela 2.1, de uma produção anual de 550 milhões de toneladas de arroz, tem-se 110 milhões de toneladas de casca de arroz. Como a casca de arroz não serve para a alimentação de animais, pois tem poucas propriedades nutritivas, e como possui uma superfície irregular e abrasiva, é muito resistente à degradação natural, apresentando sérios problemas de acúmulo. Quando é queimada, fornece muita quantidade de cinza. Em média, cada tonelada de arroz em casca produz ao redor de 200kg de casca, o que por combustão produz cerca de 40kg de cinza. Na Tabela 2.2, pode-se observar que não há outro resíduo de colheita com maior quantidade de cinza quando é queimado. Terceiro, o emprego da cinza de casca de arroz como material cimentante suplementar é de grande interesse nos países onde se tem muita produção de arroz pois a CCA é uma pozolana artificial capaz de substituir parte do cimento com custos menores (MASSAZA, 1993).

Tabela 2.1 - Produção mundial de arroz e casca de arroz e principais produtores mundiais no ano de 2003 (FAO, 2003 modificado) (milhões de toneladas)

Pais	Arroz em casca	Casca de arroz
China	166	33,2
Índia	133	26,6
Indonésia	52	10,4
Bangladesh	38	7,6
Vietnam	34	6,8
Tailândia	27	5,4
Burma	22	4,4
Filipinas	13	2,6
Brasil	10	2,0
Japão	10	2,0
Outros	45	9,0
Total	550	110

Tabela 2.2 - Conteúdos típicos de cinza dos maiores resíduos das colheitas (MEHTA, 1992).

Colheita	Parte da Planta	Cinza (% em massa)
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Sorgo	Folha	12
Cana de açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folha e talo	11
Trigo	Folha	10

A produção anual de arroz no Brasil gira em torno de 10,5 milhões de toneladas (IBGE, 2002), representando mais de 50% da produção da América do Sul. O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de arroz e segundo dados do IBGE (2002), a safra 2002 foi estimada em 5.275.452 toneladas, cerca de 50% da produção nacional. A região Centro-Oeste representa 16% da produção nacional de arroz, com um total de 1.592.869 toneladas, sendo que o estado do Mato Grosso é o 2º produtor nacional, responsável por 12% da produção (IBGE, 2002).

A cinza da casca de arroz é o material resultante da combustão da casca de arroz, geralmente usada pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte na geração de calor e vapor necessários nos processos de secagem e parboilização dos grãos. No Brasil, o aproveitamento da cinza de casca de arroz como material suplementar de cimentos e concretos tem despertado o interesse de vários pesquisadores, destacando-se os trabalhos de ALVES e GOULART (1981); GUEDERT (1989); FARIAS (1991); ISAIA (1995); SILVEIRA (1996); SANTOS (1997); HASPARIK (1999); SENSALÉ (2000); DAFICO (2001); RÊGO (2001).

2.2 - CARACTERÍSTICAS DA CINZA DE CASCA DE ARROZ

A casca de arroz, rejeito proveniente do beneficiamento do arroz, constitui a matéria-prima na geração da CCA usada como adição mineral ao cimento. A incineração da casca tem como objetivo remover a lignina, bem como qualquer outro componente orgânico, resultando apenas em uma cinza rica em sílica. A sílica que é acumulada na estrutura da planta quando do seu desenvolvimento é proveniente do solo e está na forma de opalina

(forma amorfa de sílica). Cabe ressaltar que são necessárias elevadas temperaturas para remover o carbono residual presente no material. Segundo diversos autores (HOUSTON, 1972; MEHTA, 1992, entre outros), a casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa. Na sua composição encontram-se 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra. Quando sofre a combustão, cerca de 20% da casca é convertido em cinza, sendo que a lignina e a celulose podem ser removidas. A cinza demonstra uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica (50 a 100 m²/g) e grande quantidade de sílica (85 a 95%).

Dependendo do processo de queima da casca, as características da cinza podem variar bastante. O objetivo é o de obter sílica amorfa para agir como material pozolânico. Entretanto, algumas vezes são encontradas formas cristalinas da sílica se o processo não for bem controlado. Os fatores determinantes da qualidade da cinza são a temperatura da combustão, o tempo de combustão e o ambiente da combustão (COOK, 1984). A CCA queimada parcialmente contém alto teor de carbono e é de cor preta. A CCA completamente queimada pode ser cinza, púrpura ou branca, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima (MEHTA, 1992). Quanto mais escura, maior o teor de carbono, ou seja, maior a quantidade de matéria orgânica não queimada. Segundo BOATENING e SKEETE (1990), as mudanças na coloração são associadas com o desenvolvimento do processo de combustão assim como pelas transformações estruturais da sílica na cinza. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longos períodos de retenção, com a formação de sílica na forma de cristobalita e tridimita. De acordo com COOK (1984), a quantidade de carbono é limitada em torno de 10%. Valores maiores do que 15% podem prejudicar a reatividade da cinza.

HOUSTON (1972), avaliando a composição química de diversas cinzas de casca de arroz, de vários países do mundo, conclui que as variações dos elementos não são significativas e os teores de sílica geralmente encontram-se entre 90 e 95%. Este fato é confirmado ao se comparar a composição química de cinzas distintas, utilizadas por diversos autores, conforme indica a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição química da cinza da casca de arroz em %, segundo diversos autores (SILVEIRA, (1996)).

Composição química (%)	COOK (1976)	SALAS (1986)	CINCOTTO (1988)	GUEDERT (1989)	FARIAS (1990)	SUGITA et. al. (1992)	ISAIA (1995)
Temperatura (°C)	450	1000	500-600	sem controle	n.i.	600	(*)
SiO ₂	93,15	91,26	94,7	93,11	91,78	90,00	78,60
Al ₂ O ₃	0,41	0,94	0,09	0,92	0,60	0,1	2,30
Fe ₂ O ₃	0,20	0,37	1,46	0,40	0,34	0,40	2,30
CaO	0,41	2,15	0,99	0,52	0,50	0,40	1,00
MgO	0,45	0,88	0,95	0,85	0,52	0,30	0,80
SO ₃	nd	nd	0,21	nd	0,02	nd	0,04
Na ₂ O	0,08	nd	0,04	0,12	0,11	0,06	0,01
K ₂ O	2,31	nd	1,75	1,12	1,30	2,41	0,56
Perda ao fogo	2,77	nd	7,29	nd	nd	4,2	11,80
Res. Insolúvel	nd	0,17	nd	nd	nd	nd	nd

Obs: nd = não determinado

ni = não informado

(*) = 50% à 650°C + 50% sem controle

SILVEIRA (1996) observa que, de modo geral, os resultados obtidos em cinzas de diferentes origens mostram-se semelhantes, independente do tipo de queima ao qual foi submetida a casca. Os teores de sílica variam, na maioria dos casos, entre 90 e 95%. Segundo PRUDÊNCIO e SANTOS (1998), as principais impurezas presentes são os álcalis, K₂O e Na₂O. O teor de K₂O encontra-se entre 1 e 5%, dependendo da quantidade de fertilizante usado na plantação de arroz. Pequenas quantidades (inferiores a 1%) de outras impurezas como CaO, MgO, e P₂O₅ também foram encontradas.

Um dos fatores limitantes do uso da cinza da casca de arroz é o controle da temperatura de queima que governa o teor de sílica amorfa e, conseqüentemente, sua atividade pozolânica. Porém, cada pesquisa indica um tempo e uma temperatura de queima para as condições de trabalho impostas no momento de seu desenvolvimento. Diversos trabalhos (MEHTA e PITT, 1977; COOK et al., 1976; DASS, 1983; JAMES e RAO, 1986; entre outros) têm demonstrado que a estrutura da sílica contida na cinza é afetada pela temperatura e tempo de queima à qual é submetida a casca. Essas transformações estruturais, conseqüentemente, irão influenciar a reatividade ou a capacidade da cinza em se combinar com os produtos de hidratação do cimento.

No relativo à composição mineralógica, HARA et al. (1989), analisando cinzas de casca de arroz provenientes de processos de queima diferentes, constataram variações nas suas características mineralógicas e físicas, conforme apresenta-se na Figura 2.1. Quando a CCA é obtida com controle de combustão e temperatura entre 400 e 500°C, compõe-se essencialmente de matéria não cristalina, sendo considerada uma cinza amorfa, podendo ser detectada a formação de quartzo acima de 600°C, enquanto que, quando queimada sem esse controle, apresentam-se fases cristalinas com a formação de tridimita e a temperaturas mais altas detecta-se cristobalita (Figura 2.1).

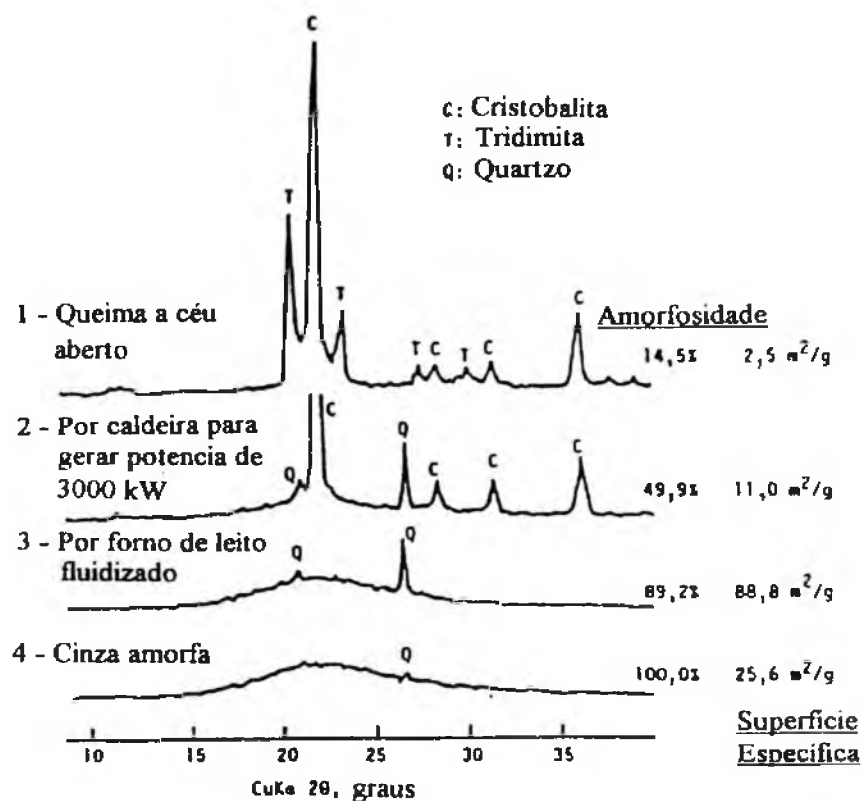


Figura 2.1 - Variações nas características mineralógicas e físicas de cinzas de casca de arroz provenientes de processos de queima diferentes (HARA et al., 1989) modificado por SENSALE (2000)

HANAFI et al. (1980), analisando cinzas obtidas em temperaturas de queima que variaram de 500 a 1400°C, acharam que o desenvolvimento do caráter cristalino da sílica contida na cinza da casca de arroz era evidenciado nos difratogramas de raios X a partir de 800°C, conforme a Figura 2.2a. DASS (1983), analisando cinzas obtidas em temperaturas de queima que variaram de 500 a 1000°C, detectou nas maiores

temperaturas maior intensidade dos picos cristalinos, conforme mostram os difratogramas de raios X da Figura 2.2b.

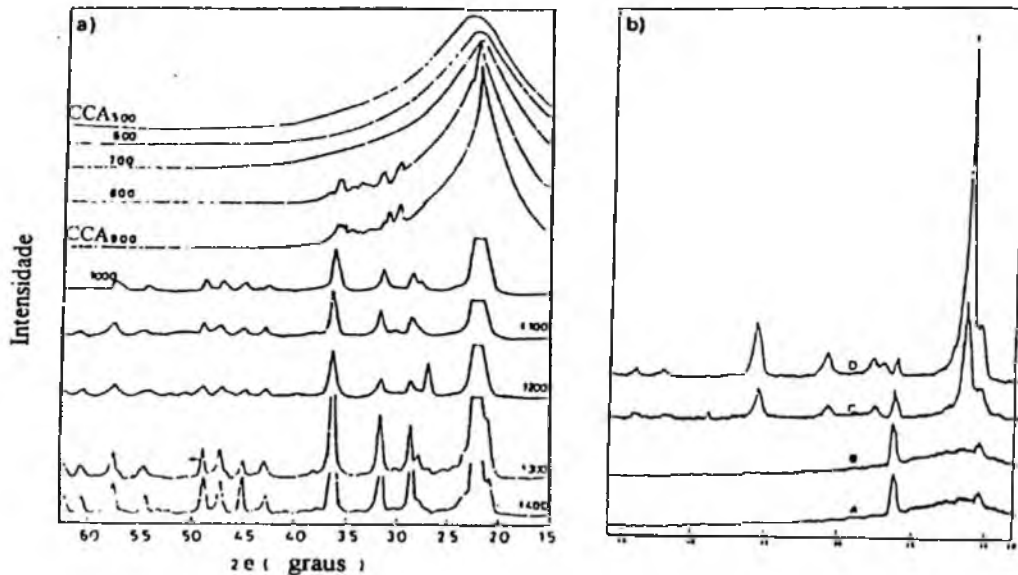


Figura 2.2a e b – Difratogramas de raios X de cinzas de casca de arroz queimadas a diferentes temperaturas; a) padrões obtidos por HANAFI et al. (1980); b) padrões obtidos por DASS (1983), sendo A = 500°C, B = 700°C, C = 900°C, D = 1000°C; modificados por SENSALE (2000)

Assim, pela combustão controlada da casca, uma sílica amorfa reativa pode ser obtida. Esta sílica pode reagir, quando adicionada ao cimento e na presença de água, com o hidróxido de cálcio, dando lugar a compostos cimentícios (JAMES e RAO, 1986). Porém, a reatividade ou a habilidade da cinza em se combinar com o hidróxido de cálcio varia com as condições de formação da cinza. Segundo COOK (1986), o tratamento térmico utilizado durante a combustão da casca resulta em transformações estruturais que influenciam as características da cinza como a finura, a atividade pozolânica e a sua capacidade de moagem. Vários investigadores (MEHTA e PITT, 1976; DASS, 1983; AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984) confirmam ser a temperatura de queima o ponto crítico na obtenção de uma cinza amorfa, reativa e adequada para a utilização como adição mineral. Alguns trabalhos contestam que este fato seja primordial para sua qualificação (ISAIA, (1995); PRUDÊNCIO e SANTOS, (1998); SENSALE (2000); REGO, (2001)).

A dependência da cristalinidade da sílica com a temperatura de queima ficou evidenciada a partir dos resultados obtidos por MEHTA e PITT (1977) no desenvolvimento de um

processo de produção de cinza essencialmente amorfa em forno sob suspensão, e que posteriormente foi patenteado. Em um forno com temperatura controlada, os referidos autores obtiveram uma cinza com alto teor de sílica amorfa e, portanto, altamente reativa através da combustão em temperaturas inferiores a 550°C. Segundo SILVEIRA e DAL MOLIN (1996), pode-se constatar que a temperatura de queima e o tempo de moagem influenciam diretamente as características físicas e o índice de atividade pozolânica da cinza de casca de arroz. Em análises de difração de raios X, realizados durante a pesquisa em questão, constatou-se que a cinza de casca de arroz queimada em um forno do tipo leito fluidizado a 700°C apresentou estrutura basicamente amorfa, enquanto que a 1100°C mostrou-se cristalina. BARTHA e HUPPERTZ (1977) estudaram o efeito da incineração da casca de arroz na estrutura da sílica resultante na cinza. Concluíram que a cristalização da sílica ocorre em torno de 725°C. Os resultados obtidos demonstraram que em temperaturas acima de 800°C apenas 30% da sílica permanece amorfa, sendo que os 70% restantes geram o aparecimento de cristobalita. Na opinião dos referidos autores as investigações sobre temperatura, o tempo de queima e a formação de agentes mineralizadores na sílica durante o processo de queima da casca são extremamente necessárias uma vez que elas formam a base da otimização do processo de combustão, o qual pode ser realizado em um forno industrial. Segundo DASS (1984), o desenvolvimento do caráter cristalino da sílica é a principal causa da perda da atividade pozolânica da CCA. Cristobalita e quartzo são as duas formas de sílica cristalina produzidas. Temperaturas de queima até 700°C produzem sílica amorfa. A partir dessa temperatura vai ocorrendo um aumento gradual na formação de estruturas cristalinas, até que a 1100°C a propriedade pozolânica da cinza está completamente perdida. AL-KHALAF e YOUSIF (1984) constataram que a mais conveniente e econômica condição de queima necessária para transformar a casca de arroz em uma cinza homogênea e bem queimada, levando em consideração a qualidade da CCA produzida e o gasto de energia usado no seu preparo é de 500°C por 2 horas. O estudo revelou ainda que a finura da cinza aumentou com o aumento do tempo de moagem, cujos valores máximos correspondem às temperaturas de 450 e 500°C. Segundo SUGITA et al. (1992), o grau de não cristalinidade da CCA depende do processo adotado para alcançar a temperatura máxima de queima. CCAs obtidas em fornos elétricos até 600°C e moídas por 80 minutos tem a atividade pozolânica maior que outros materiais pozolânicos como a cinza volante, atingindo o mesmo grau de atividade pozolânica da sílica ativa.

O objetivo da combustão da casca é a remoção da celulose e da lignina, preservando a estrutura celular. No entanto, a microporosidade da cinza da casca de arroz é extremamente dependente dos parâmetros de combustão. BARTHA e HUPPERTZ (1977) constataram através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários, significativas diferenças na microestrutura de cinzas queimadas a temperaturas distintas. Observa-se, de acordo com os resultados obtidos, que as cinzas queimadas a temperaturas inferiores a 800°C apresentam uma estrutura mais porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa, compacta.

Materiais que contenham sílica na forma não cristalina não representam risco à saúde. Caso a temperatura de queima que governa o teor de sílica amorfa seja muito alta, a sílica amorfa presente na cinza passa para suas formas cristalinas, tridimita e cristobalita. A cinza que contém sílica sob a forma cristalina é menos reativa e é considerada prejudicial à saúde humana (PRUDÊNCIO e SANTOS, 1998).

FENG et al. (2004) estudaram CCAs obtidas de cascas tratadas com imersão em ácido clorídrico. Segundo os pesquisadores essas CCAs tem uma menor sensibilidade às condições de queima, fazendo com que possam ser queimadas a temperaturas mais altas sem diminuir suas propriedades pozolânicas. Como pode ser observado na Figura 2.3, ocorre uma grande diferença na condutividade pelo método de LUXAN et al. (1989) com a utilização da CCA pré-tratada com ácido clorídrico (ADR) até a temperatura de 900°C, enquanto nas CCAs sem esse tipo de tratamento (RHA) ocorre uma diminuição significativa já a temperatura de 700°C. A Tabela 2.4 demonstra a superfície específica e a quantidade de material amorfo em ambas CCAs queimadas a diferentes temperaturas. A grande mudança na condutividade pelo método de LUXAN et al. (1989) com a CCA pré-tratada com ácido clorídrico se deve ao fato dessa CCA ter maior superfície específica e grande quantidade de sílica amorfa, o que produz grande atividade pozolânica.

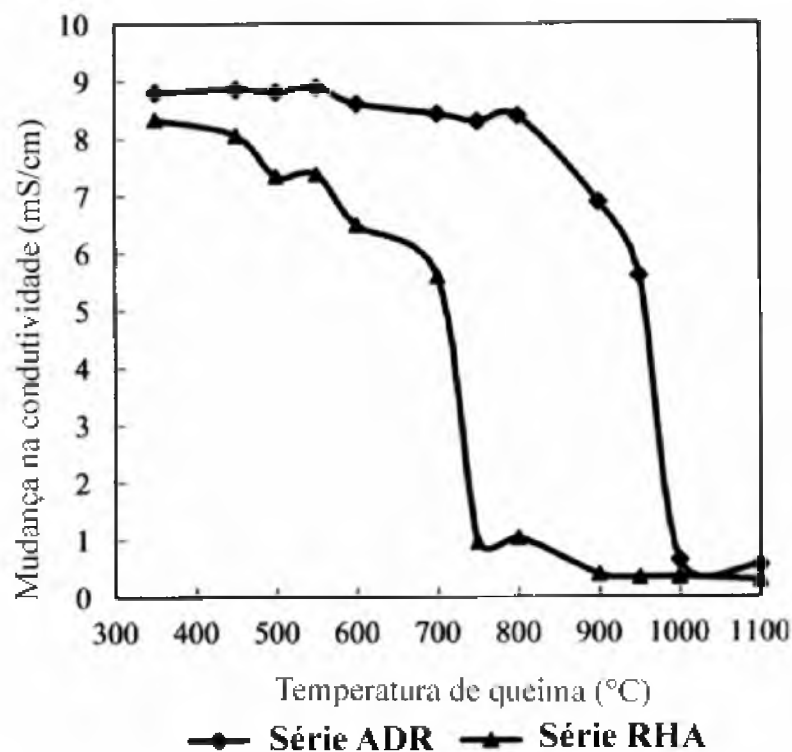


Figura 2.3 - Relação entre as mudanças na condutividade e a temperatura de queima das CCAs pré-tratadas (ADR) e as CCAs sem pré-tratamento (RHA) (FENG et al., 2004)

Tabela 2.4 - Superfície específica e quantidade de sílica amorfa nas CCAs com e sem pré tratamento com ácido clorídrico (ADR e RHA) (FENG et al. (2004))

Amostra	Temperatura de aquecimento	Superfície específica (m ² /g) (a)	Quantidade de sílica amorfa (%) (b)
ADR	550	210	94,8
	600	270	95,1
	700	311	95
	800	257	95,7
	900	154	90,9
	1000	7,31	50,8
RHA	550	164	88,6
	600	86	89,6
	700	73	75,4
	800	9,24	40,2

(a) Determinada pelo método de adsorção de nitrogênio (BET)

(b) Determinada pelo método com glicerol

A reatividade da CCA como material pozolânico depende de sua relação material cristalino/material amorfo. Assim, para a caracterização da CCA, a avaliação da quantidade de sílica amorfa torna-se importante. PAYA et al (2001) desenvolveram um

método analítico rápido para a avaliação da sílica amorfa da CCA. Esse método é baseado na quebra da cadeia da sílica amorfa dentro da solução como glicosilato pelo tratamento da CCA com glicerol. A vantagem desse método está na sua rapidez, podendo ser concluído dentro de 35 a 50 minutos. Em outro método utilizado para determinação da sílica amorfa contida nas pozolanas (UNE 80225 (1993) apud PAYA et al. (2001)), no qual a porcentagem de sílica amorfa é determinada pela diferença entre a sílica total e a sílica residual que permanece inalterada como resíduo insolúvel em HCl 4M à quente após ter sido atacada por KOH durante 4 horas. A Tabela 2.5 mostra os resultados do quantidade de sílica amorfa para diferentes CCAs pelos dois métodos. Os resultados demonstram uma boa correlação entre seus resultados, indicando o método desenvolvido por PAYA et al. (2001) como adequado para a determinação do teor de sílica amorfa nas CCAs.

Tabela 2.5 - Porcentagem de sílica amorfa obtidas pelos métodos com KOH e com glicerol (PAYA et al., 2001)

Amostra	QSA_{KOH} (a)	QSA_{GLY} (b)
Quartzo finamente dividido	4,16	4,02
CCA 1	8,25	8,04
CCA 2	8,48	8,86
CCA 3	9,36	9,44
CCA 4	10,11	12,33
CCA 5	11,45	9,98
CCA 6	13,99	12,46
CCA 7	26,73	26,61
CCA 8	29,72	28,40
CCA 9	60,57	58,93
CCA 10	83,88	82,86

(a) QSA_{KOH} - Quantidade de sílica amorfa pelo método com KOH

(b) QSA_{GLY} - Quantidade de sílica amorfa pelo método com glicerol

Outro fator importante no uso da cinza é o grau de moagem. Em termos de características físicas, as mais importantes são as relacionadas com a finura, em todas as suas manifestações e expressões, já que frações granulométricas diferentes, se comportam de maneira diferente. Após a queima, a dimensão da cinza é praticamente a mesma da casca, e em função da presença destas grandes partículas, a mesma deve ser moída para atender a finura apropriada para uso como adição. Entretanto, um peneiramento antes da moagem torna-se importante para eliminar todo e qualquer resíduo que não tiver sido bem queimado (ALVES e GOULART, 1981).

Estudos realizados por SMITH e KAMWANJA (1986) indicaram que 5 minutos de moagem da cinza em moinho de bolas, não é um tempo adequado. O tempo recomendado foi de 30 minutos para reduzir o material a pó. Com este processo, a cinza de casca de arroz torna-se um subproduto finamente dividido para uso como material cimentício. Segundo COOK (1984), caso a queima não seja bem controlada, o tempo de moagem pode chegar a 6 horas para produzir uma cinza com elevada atividade pozolânica. De uma maneira geral a massa específica da cinza tem se apresentado entre 2,10 e 2,30 g/cm³. GUEDERT (1989) avaliou a eficiência de moagem através da medida da área específica, obtida em cinza queimada sem controle de temperatura. Os resultados mostraram claramente o crescimento da área superficial com o aumento do tempo de moagem, correspondentes a 1, 2, 4 e 8 horas. Para esses tempos de moagem, as amostras de cinza foram submetidas ao ensaio de Índice de atividade pozolânica (IAP) a cal, que indicou também um crescimento da resistência à compressão aos 7 dias com o aumento da área específica. BOATENG e SKEETE (1990), analisando cinzas queimadas a 550°C e 700°C, salientaram que as mudanças estruturais provocadas pela temperatura de queima na cinza da casca de arroz afetam de forma significativa a moagem do material e a reatividade, uma vez que quanto maior a sua área superficial, maior a extensão das reações químicas com a cal. Pelos resultados obtidos no ensaio de Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento, PRUDENCIO e SANTOS (1998) demonstraram que o índice de atividade pozolânica da CCA aumenta com o tempo de moagem (aumento da superfície específica) até o limite de 4 horas. Daí em diante há um decréscimo no índice, apesar da superfície específica continuar aumentando. Este comportamento inesperado talvez possa ser atribuído ao fato de que o aumento da superfície específica, dificulta a dispersão da cinza na argamassa. As partículas da cinza acabam se agrupando, formando grumos e que não reagem, na sua totalidade com o hidróxido de cálcio liberado no processo de hidratação do cimento. REGO (2001) não obteve a mesma relação entre o aumento da superfície específica e o crescimento da atividade pozolânica. Nesse trabalho a superfície específica não aumentou com o aumento do tempo de moagem e o principal pela melhoria das propriedades pozolânicas foi a diminuição do diâmetro médio das partículas.

Em seu trabalho de Doutorado, ISAIA (1995) critica a linha de raciocínio que discrimina a cinza de casca de arroz obtida sem controle do processo de queima. Segundo ISAIA (1996), esta opinião, juntamente com o estudo dos resultados apresentados, desmitificam, em parte, a quase síndrome que existe em alguns setores do meio técnico-científico a

respeito de se pesquisar e empregar somente pozolanas altamente reativas e estritamente enquadradas dentro das prescrições, alguns movidos mais pelo propósito de apresentar bons resultados do que realmente investigar produtos que sejam mais significativos sob o ponto de vista econômico e social. Como efeito, a realidade aponta para a existência de quantidades substanciais de cinza volante ou cinza de casca de arroz não tão finas e nem tão reativas quanto ao tecnicamente apregoado por alguns investigadores ou comissões de estudo. Parâmetros técnicos-científicos fixados por códigos e normas ou posicionamentos políticos de pesquisadores frente a um enfoque de pesquisa não podem desconsiderar a realidade econômico-social quando se trata de fortalecer o consumo de resíduos industriais, para melhorar a preservação do meio ambiente em benefício da sociedade moderna.

SANTOS (1997), estudando a influência do processo de queima no índice de atividade pozolânica (IAP) de cinzas de casca de arroz residuais com o cimento, achou IAP superiores aos exigidos pela NBR 12653/92, tendo melhores resultados com aqueles processos onde o material foi recolhido via seca, superando os valores obtidos para a CCA produzida em forno de leito fluidizado. Na mesma pesquisa, os diferentes tempos de moagem da CCA levaram a diferentes superfícies específicas do material e influenciaram de forma significativa na atividade pozolânica concluindo a autora que cada CCA produzida por um processo de queima possui seu tempo de moagem ótimo para atingir a sua atividade pozolânica máxima. Uma observação importante apresentada no trabalho de SANTOS (1997) é que a CCA que apresentou maior índice de atividade pozolânica com o cimento não apresentou o melhor desempenho na argamassa. Isso foi atribuído à forma com que é realizado o ensaio de atividade pozolânica, que compara o desempenho de pozolanas para uma consistência fixa. Assim, muitas vezes, as pozolanas mais finas, por necessitarem de uma maior quantidade de água para atingir determinada consistência fixada pela norma, apresentam elevada relação água/aglomerante e baixos índices de atividade pozolânica. Além disso, estas pozolanas muito finas podem formar grumos e, para desenvolver todo o seu potencial, exigem agentes dispersantes nas argamassas e concretos, papel este hoje desempenhado pelos aditivos plastificantes e superplastificantes.

Na dissertação de mestrado de REGO (2001), constata-se que a CCA residual queimada sem controle de temperatura apresentou o valor de índice de atividade pozolânica com cimento de aproximadamente 85%, considerado já como material pozolânico tendo em vista que a NBR-12653 estipula o valor de 75% para a qualificação do material como

pozolana. Cabe salientar que o diâmetro médio de 15,19 μ m, conseguido pela CCA residual quando moída por 5 horas, foi muito maior do que o diâmetro médio de 4 μ m da CCA de referência¹. A CCA residual, mesmo com essa granulometria mais grossa, alcançou um alto índice de atividade pozolânica com cimento.

2.3 - REAÇÃO POZOLÂNICA DA CINZA DE CASCA DE ARROZ

Alguns materiais quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) à temperatura ambiente, e desenvolvem, a partir dessa reação, produtos com propriedades cimentícias e insolúveis em água. Essa reação é chamada de reação pozolânica. Em concretos, a reação pozolânica se desenvolve geralmente entre os componentes silicosos e aluminosos da pozolana com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento. A forma como se dá a reação é muito complexa, não estando ainda completamente compreendida.

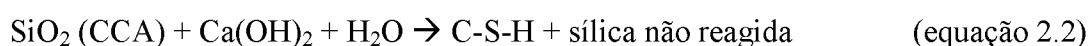
A cinza da casca de arroz, denominada na literatura internacional de “rice husk ash ou rice hull ash” possui estrutura predominantemente amorfa quando obtida por processo controlado de queima, partículas angulares e altamente celulares menores do que 45 μ m, elevada área superficial (50000 m^2/kg a 60000 m^2/kg) medida por adsorção de nitrogênio e um comportamento extremamente pozolânico (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Segundo MALHOTRA e MEHTA (1996), a cinza de casca de arroz com alta atividade pozolânica deve ter o tamanho médio das partículas entre 6 e 10 μ m e finura B.E.T, que informa a superfície específica do material, em torno de 40 a 100 m^2/g . A cinza de casca de arroz, segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), apresenta características peculiares que lhe torna uma superpozolana, quais sejam o alto conteúdo de sílica amorfa, a forma angular das partículas, a estrutura altamente celular, a área superficial elevada e o diâmetro médio, dependendo do grau de moagem, geralmente inferior a 45 μ m. Essas características lhe conferem atributos importantes para o seu uso como adição ao cimento.

Segundo JAMES e RAO (1986), no cimento Portland hidratado, o gel de C-S-H e o Ca(OH)_2 ocupam mais de 75% da pasta de cimento hidratada e tem sido postulado que o

¹ No referido trabalho, a CCA de referência era uma cinza de casca de arroz amorfa de origem norte-americana

Ca(OH)₂ representa a mais fraca das duas fases. A resistência à compressão do cimento é atribuída principalmente ao componente C-S-H. A cal liberada pela hidratação do cimento Portland reagindo com a sílica amorfa presente na CCA converte-se também em C-S-H conferindo um aumento na resistência da mistura de cimento e CCA.

A seguinte sequência de reações podem explicar o processo da reação que leva ao desenvolvimento da resistência ou sua melhora. (JAMES e RAO (1986)).



A CCA apresenta muitas semelhanças com a sílica ativa embora sua forma seja fina e irregular diferentemente da forma esférica da sílica ativa. Ambas são cristalograficamente amorfas, mas podem apresentar cristobalita e quartzo como fase cristalina. A CCA reage com o Ca(OH)₂ e a reação é relativamente rapidamente concluída. As reatividades da sílica ativa e da CCA estão intimamente relacionadas com a energia superficial, com a quantidade e distribuição do tamanho das partículas e área de superfície específica da fase amorfa. O C-S-H produzido tem menor relação C/S do que aquele formado com escória ou cinza volante (UCHIKAWA, H. (1986)). MEHTA (1990) salienta que a taxa de reação da CCA com o hidróxido de cálcio é levemente mais rápida que a da sílica ativa devido, talvez, à alta área superficial que a CCA apresenta comparada com a densa textura superficial da sílica ativa, embora ambas são capazes de desenvolver elevadas resistências finais. Segundo ISAIA (1995), a reatividade da cinza da casca de arroz é similar ou até superior à da sílica ativa. Isto se deve ao fato de que a maioria das pozolanas é obtida por resfriamento rápido de gotas fundidas a elevadas temperaturas. Segundo o autor, este processo confere maior impermeabilidade à superfície dos grãos, necessitando um período de indução maior para que a sílica amorfa seja atacada pelos compostos alcalinos. No caso da cinza de casca de arroz, por ser formada em baixas temperaturas (em alguns casos), a superfície é microporosa, não sendo necessário período de indução para que ocorram as reações superficiais para a formação de C-S-H.

As pesquisas que estudam a reação pozolânica se realizam geralmente com 3 (três) tipos de mistura. Alguns trabalhos como JAMES e RAO (1986), RAHMAT e KUTTI (1992), YU et al. (1999) e FENG et al. (2004) estudam o mecanismo da reação entre o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a CCA amorfa. Tem a vantagem de analisar a reação pozolânica pura sem interferências. Outro trabalho como o de KHAN et al. (1985) trabalhou com a mistura silicato tricálcico (C_3S) com CCA amorfa. Uma grande parte das pesquisas trabalham com a mistura entre o cimento e a CCA amorfa, sendo esta a mistura que representa com mais exatidão a fenômeno que acontece na realidade nos cimentos compostos com CCA amorfa (SINGH et al. (1995), ZHANG et al. (1996), YU et al. (1999) e FENG et al. (2004)).

Segundo JAMES e RAO (1986), que estudaram a cinética da reação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a CCA amorfa, as curvas TG e DTA de diferentes proporções de misturas CCA/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes e depois da hidratação são demonstrados na Figura 2.4. O salto de perda de massa na região de temperatura entre 490-550°C (Figura 2.4a) representa a decomposição do hidróxido de cálcio para óxido de cálcio. Este salto é ausente na Fig. 2.4b indicando a ausência de cal livre no produto final. Até mesmo na mistura com excesso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a massa de cal livre e carbonato de cálcio presente no produto final é muito menor do que a massa inicial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A mistura deficiente em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ exibe um pico exotérmico ao redor de 840°C na DTA. Os difratogramas de raios X da Figura 2.5 demonstram inicialmente reflexões proeminentes de hidróxido de cálcio, enquanto o produto final demonstre somente reflexões ao redor de 29,4° e 32° 2 theta para uma mistura deficiente em $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Até mesmo nas misturas com excesso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da Figura 2.6, apesar das reflexões da cal não reagida, essas reflexões adicionais podem ser observadas. Entretanto, as reflexões de raios X da cal não hidratada e carbonato de cálcio (formado pela reação com o dióxido de carbono atmosférico) se sobrepõe às reflexões principais da fase C-S-H. O comportamento térmico, a difração de raios X do produto da reação e o resíduo obtido pelo aquecimento a 900°C são idênticos a aqueles da amostra de C-S-H (I) sintetizado (Figura 2.7). Conseqüentemente existem evidências da formação de silicatos de cálcio hidratados na reação da pasta CCA- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A reação parece estar completa em menos de 4 dias na formação para misturas deficientes em cal. Os álcalis atuam como catalisadores na formação dos silicatos de cálcio hidratados da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e sílica.

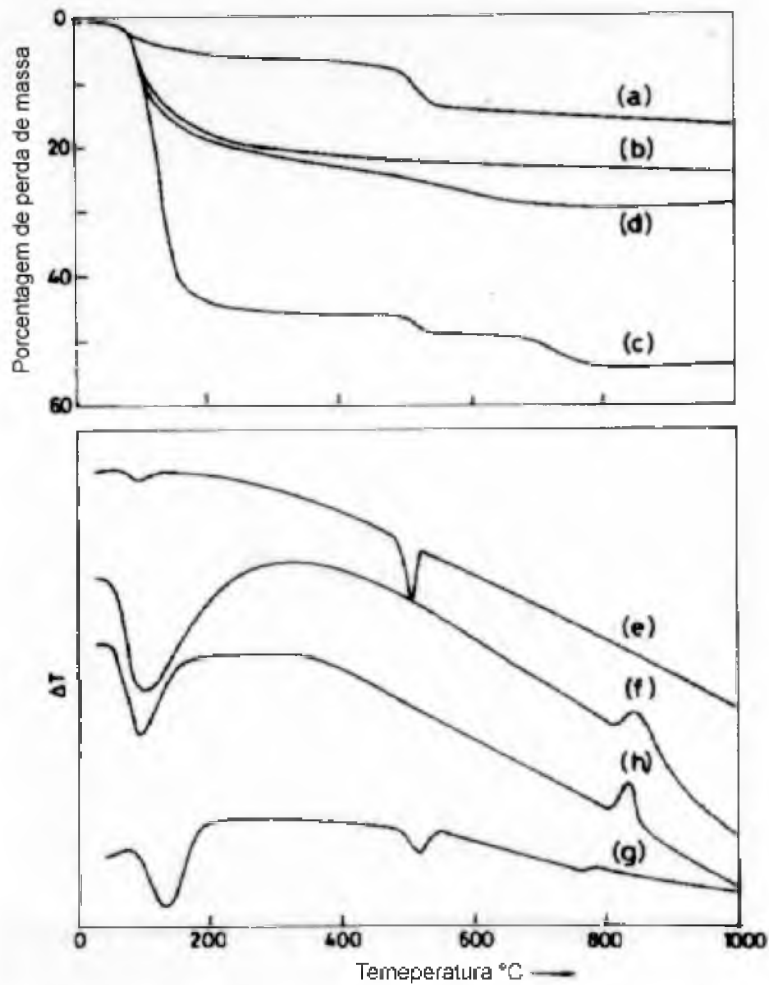


Figura 2.4 - Curvas TG e DTA das misturas CCA:cal (JAMES e RAO, 1986)

- a) Mistura 2:1 antes da hidratação;
- b) Mistura 2:1 depois da hidratação;
- c) Curva TG do C-S-H (I) sintetizado;
- d) Curva TG da mistura 1:3 depois de 28 dias de hidratação;
- e) Curva DTA da mistura 2:1 antes da hidratação;
- f) Curva DTA da mistura 2:1 depois da hidratação;
- g) Curva DTA do C-S-H (I) sintetizado;
- h) Curva DTA da mistura 1:3 depois de 28 dias de hidratação.

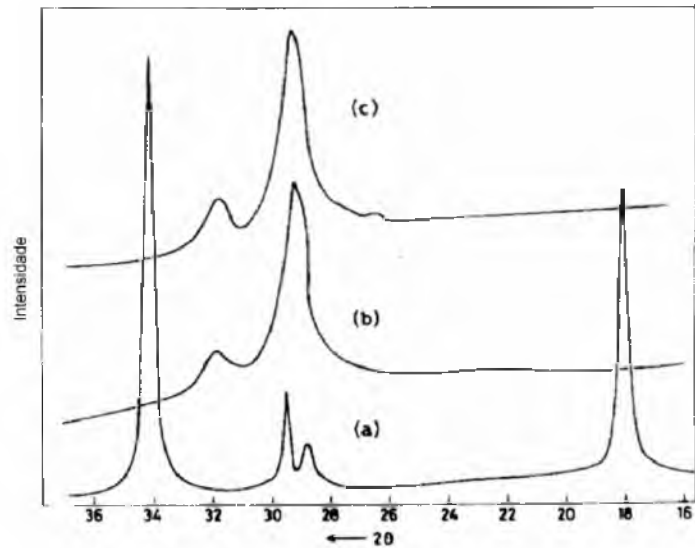


Figura 2.5 - Difratoograma de raios-X das misturas (JAMES e RAO, 1986):

- a) mistura 2:1 CCA:cal antes da hidratação;
- b) mistura 2:1 CCA:cal depois da hidratação;
- c) C-S-H sintetizado

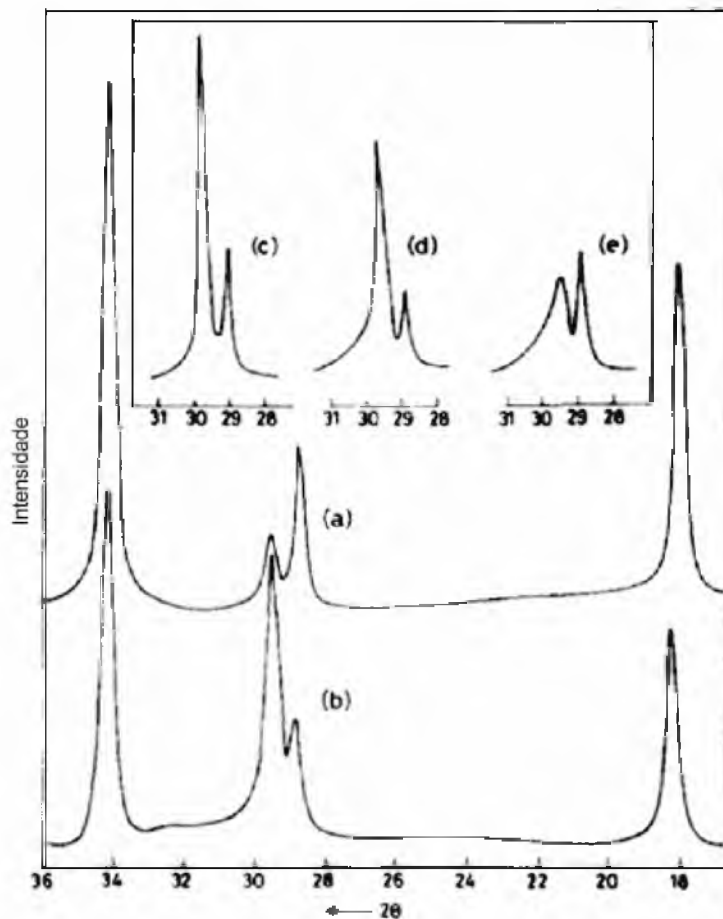


Figura 2.6 - Difratoogramas de raios-X das misturas (JAMES e RAO, 1986):

- a) mistura 1:3 antes da hidratação;
- b) mistura 1:3 depois da hidratação 28 dias expostas ao ar;
- c) mistura 1:3 depois da hidratação expostos ao ar;
- d) mistura 1:3 depois da hidratação imersos em água;
- e) misturas 1:3 depois da hidratação em dissecador livre do dióxido de carbono atmosférico.

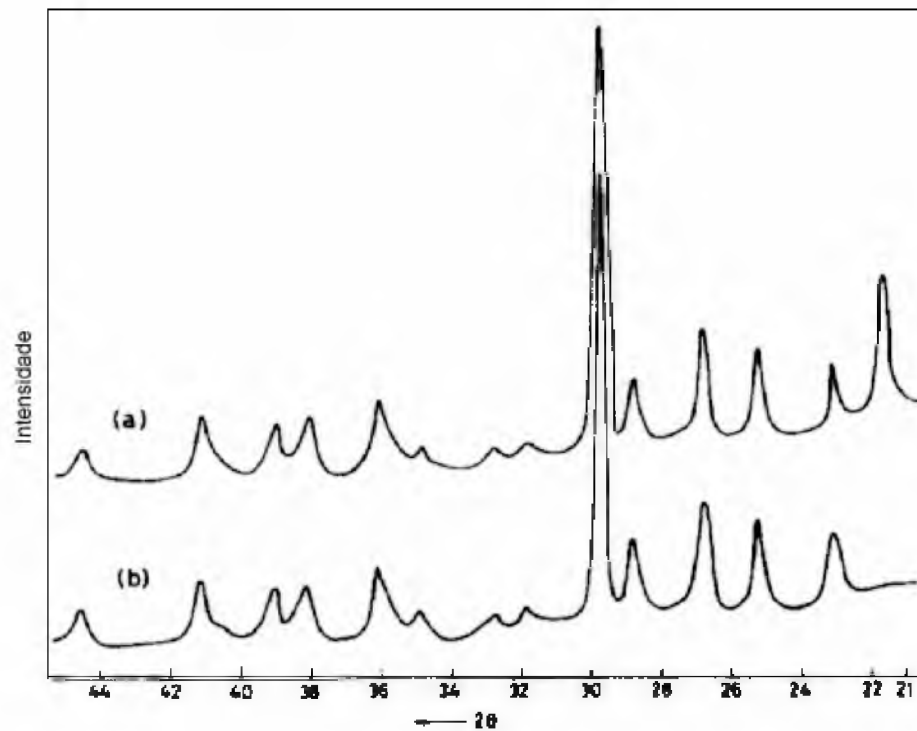


Figura 2.7 - Difratoogramas de raios-X (JAMES e RAO, 1986):
 a) cimento hidratado;
 b) C-S-H sintetizado depois de aquecido a 900°C por 12 horas

Segundo FENG et al. (2004), a Figura 2.8 mede o consumo de Ca(OH)_2 por TG em uma argamassa 1:1:1 ($\text{CCA}:\text{Ca(OH)}_2:\text{H}_2\text{O}$) para a CCA pré-tratada com ácido clorídrico (ADR) e para a CCA sem este tipo de tratamento (RHA) com o aumento do tempo de hidratação. Os dois tipos de CCA tem a mesma taxa de consumo de Ca(OH)_2 dentro das primeiras 24 horas. Depois de 24 horas, a quantidade de cal reagida na amostra incorporando CCA pré-tratada é maior do que com a amostra incorporando a CCA sem esse tipo de tratamento. Esses resultados demonstram que a cinética da reação da CCA com a cal é controlada pelo mecanismo de difusão² da sílica e a CCA pré-tratada tem uma maior taxa de difusão do que a CCA sem tratamento. Cabe salientar que a quantidade de sílica amorfa na CCA sem tratamento é similar a da CCA pré-tratada, mas a superfície específica da CCA pré-tratada é cerca de duas vezes maior do que a superfície específica da CCA sem tratamento, o que justifica o comportamento acima demonstrado.

² O mecanismo de difusão é ocasionado pela existência de potenciais químicos ou de gradientes de concentração na solução provocando a movimentação de íons ou de espécies neutras (CIRNE et al. 2004).

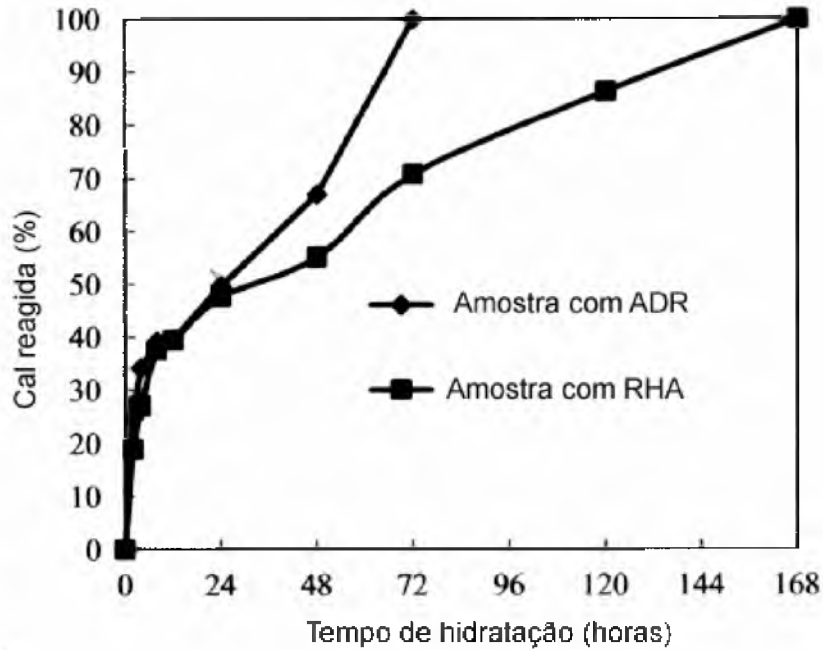


Figura 2.8 - Porcentagem de hidróxido de cálcio consumido com diferentes tempos de hidratação determinadas por TG para CCAs com (ADR) e sem pré-tratamento com ácido clorídrico (RHA) (FENG et al., 2004).

RAHMAT e KUTTY (1992) estudaram a cinética da reação entre o Ca(OH)_2 e a sílica amorfa da CCA às temperaturas de 81,5°C, 100°C, 110°C e 139°C com relação C/S = 1 e seus resultados são apresentados na Figura 2.9. O gráfico relaciona a porcentagem da reação total com o tempo. Observa-se um aumento inicial da porcentagem da reação seguido por um patamar de estabilização e posterior progresso da reação em um segundo estágio. Assim, a reação entre o Ca(OH)_2 e a sílica da CCA exibe dois períodos de aceleração. Quanto maior a temperatura maior a porcentagem da reação para uma mesma idade. Esse estudo também conclui que a formação do C-S-H se dá principalmente pelo mecanismo da difusão da sílica. A Figura 2.10 demonstra o efeito da temperatura de calcinação da CCA na reação entre a sílica da CCA e o Ca(OH)_2 . Observa-se que a taxa da reação diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Isso se deve à perda da reatividade da CCA pela diminuição de sua porosidade e aumento da cristalização com o aumento da temperatura.

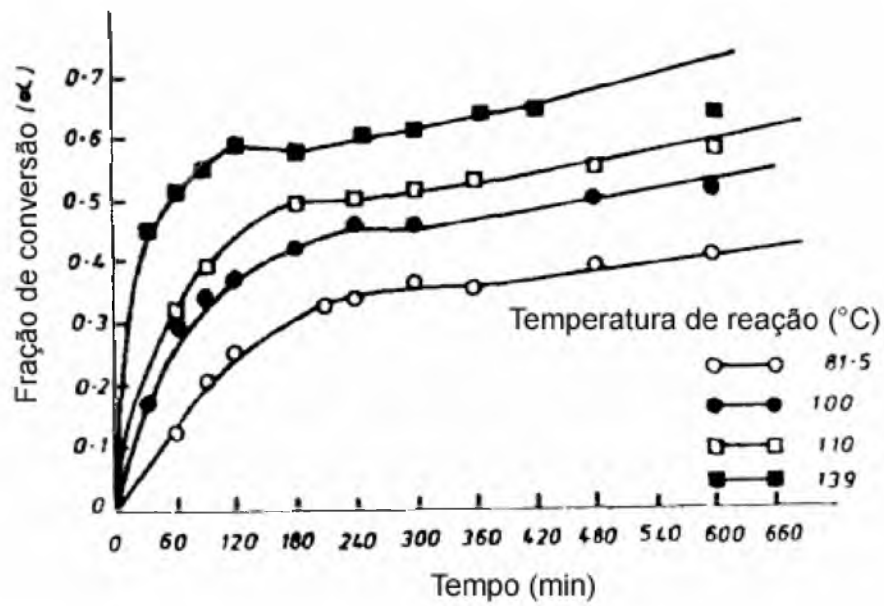


Figura 2.9 - Variação da porcentagem da reação total com o tempo para diferentes temperaturas (RAHMAT e KUTTY, 1992).

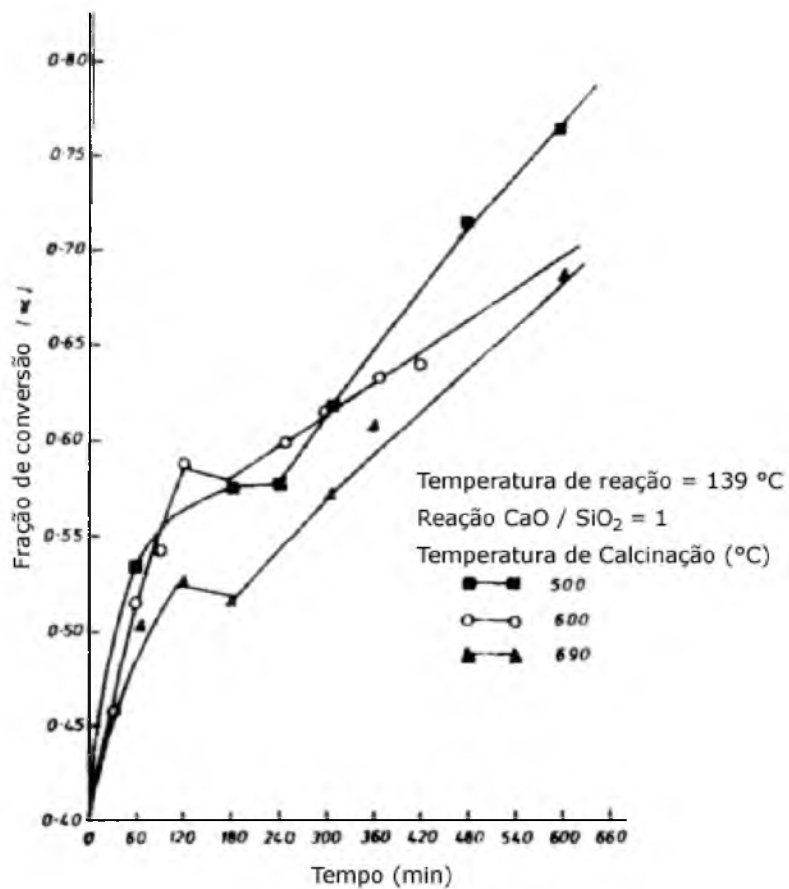


Figura 2.10 - Efeito da temperatura de queima na porcentagem da reação total com o tempo (RAHMAT e KUTTY, 1992).

No estudo de YU et al. (1999), foi observado que, a temperaturas normais e na presença de água, a CCA também pode reagir com o Ca(OH)_2 formando $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Os traços analisados e os resultados da análise das fases dos produtos são dados na Tabela 2.6. Depois de adicionar CCA em uma solução de Ca(OH)_2 , os valores de pH e condutividade elétrica (Figura 2.11) na solução diminuem com o tempo, o que indica que ambas concentrações de Ca^{2+} e OH^- na solução diminuem com o tempo, porque: (1) os valores de pH são diretamente relacionados com a quantidade de anions de OH^- livre na solução; e (2) a condutividade elétrica é diretamente dependente da concentração dos íons Ca^{2+} e OH^- na solução. A razão para a diminuição na concentração dos íons Ca^{2+} e OH^- provavelmente pode ser atribuída pela interação entre eles e a CCA que foi adicionada. Além disso, a difração de raios X demonstra que: (1) os produtos produzem padrões de difração de raios X muito diferentes daqueles produzidos pelos materiais inicialmente utilizados: Ca(OH)_2 e CCA (Figura 2.12) e (2) uma nova fase é formada como produto. Esses resultados revelam que a reação entre o SiO_2 da CCA e a solução de Ca(OH)_2 pode ocorrer e produzir gel de C-S-H. A cristobalita- α cristalina contida na CCA é inerte a temperaturas normais e por isso ela permanece em todos os produtos.

Tabela 2.6 - Produtos da reação entre a CCA e o Hidróxido de cálcio na presença de água (YU et al., 1999 modificado)

Amostra	CCA (g)	Ca(OH)_2 (g)	Relação água/sólido (a)	Idade (dias)	Fases observadas nos produtos por DRX
CS-2	5,00	Solução saturada	0,4 (dm^3)	12	C-S-H Cristobalita
CS-5	50,0	50,0	10,0	6	C-S-H Cristobalita Ca(OH)_2
CS-6	50,0	50,0	10,0	4	C-S-H Cristobalita Ca(OH)_2
CS-7	50,0	30,0	12,0	4	C-S-H Cristobalita
CS-11	65,0	39,0	10,0	4	C-S-H Cristobalita
CS-18	70,0	42,0	9,0	4	C-S-H Cristobalita

(a) relação água /sólido, no caso da amostra CS-2, $0,4 \text{ dm}^3$ de uma solução saturada de Ca(OH)_2 foi utilizada

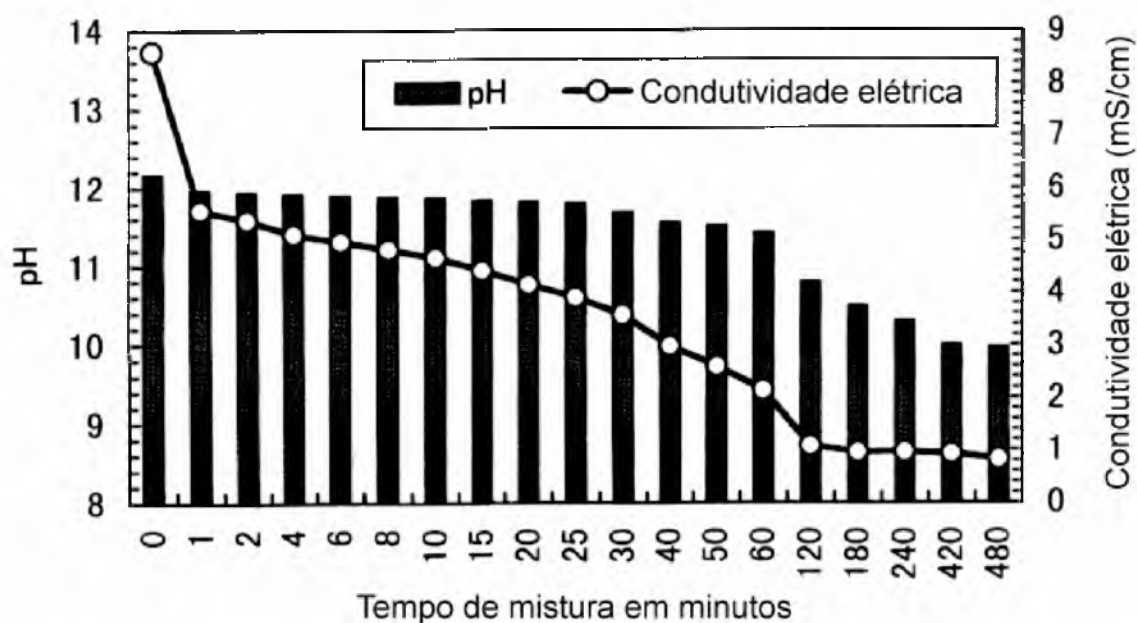


Figura 2.11 - Variação dos valores de pH e de condutividade elétrica na solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o tempo na presença da CCA (YU et al., 1999)

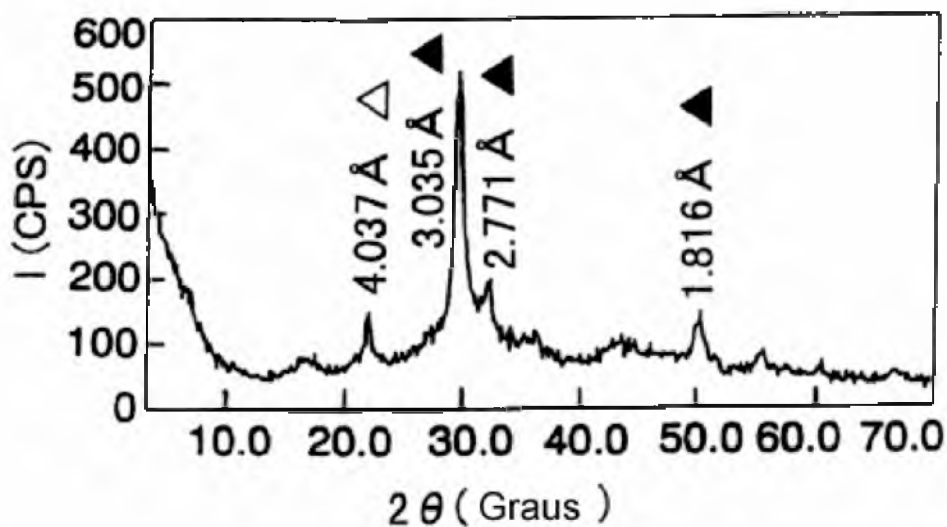


Figura 2.12 - Difratograma de raios-X dos produtos da reação da CCA com uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $40 \pm 3^\circ\text{C}$. Símbolos: ▲, $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_3 \cdot 5\text{xH}_2\text{O}$; △, α -cristobalita (YU et al., 1999).

Em estudos realizados por KHAN et al. (1985) foram analisadas pastas de sílcato tricálcico (C_3S) com CCA amorfa por Difração de raios X, Microscopia Eletrônica Analítica e Termogravimetria (TG). As pastas foram confeccionadas com relação em massa de $\text{C}_3\text{S}/\text{CCA} = 3$ e água/material sólido = 0,4. Os resultados para essas pastas com o tempo são dados na Tabela 2.7. Pelos resultados de Difração de raios X foi constatado que

as únicas fases cristalinas presentes foram o C_3S não reagido e pequenas quantidades de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). As curvas de TG não apresentaram traços característicos, demonstrando uma perda gradual de 50-1000°C atribuídos principalmente ao C-S-H. As curvas TG não demonstraram saltos característicos na região entre 400-500°C. Esse resultado reforça a conclusão obtida pelos resultados de Difração de raios X em que somente pequena quantidade de $Ca(OH)_2$ está presente. A CCA reage relativamente rápido, 52% da sílica tendo sido consumida aos 28 dias e isso pode ser contrastado com menos de 20% para uma cinza volante classe F de boa qualidade em condições similares. A alta reatividade da CCA é também demonstrada pelo fato de que os teores de $Ca(OH)_2$ nunca excedem 3%. A CCA reage com o $Ca(OH)_2$ quase tão rápido quanto é produzido pelo C_3S .

Tabela 2.7 - Resultados para pastas de Silicato tricálcico (C_3S) com CCA (KHAN et al., 1985 modificado)

Tempo de cura (dias)	1	3	7	14	28	39	90	245
Porcentagem de C_3S reagido (DRX) (%)	5	15	25	30	35	40	40	50
Hidróxido de cálcio (%)	1	2	3	2	1	1	1	1
Perda de massa a 1000°C	7,2	13,4	16,4	17,8	17,5	17,2	19,8	16,1
Porcentagem de CCA reagida	4	14	40	48	52	58	67	69
Relação C/S do C-S-H	----	----	0,9	1,0	1,1	1,2	1,0	1,2

ZHANG et al. (1996) estudaram o efeito da incorporação de 10% da CCA amorfa e da sílica ativa em substituição ao cimento Portland ASTM Type I sobre a hidratação e microestrutura das pastas de cimento. Essas pastas foram comparadas com uma pasta de referência composta 100% por cimento Portland ASTM Type I. A relação a/agl das pastas foi de 0,30. Os ensaios foram realizados para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias. A análise quantitativa por Difração de raios X das misturas da pasta demonstra que o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) são os produtos de fase

predominantes para todas as três amostras. De acordo com a análise das imagens por MEV, as pastas de cimento Portland de controle contém 22% de partículas de cimento não-hidratado. Já a porcentagem de partículas de cimento não-hidratado nas pastas com CCA e sílica ativa foi de 18% e 20%, respectivamente, depois de 28 dias de cura. Como a CCA foi usada com 10% de substituição de cimento, a redução das partículas de cimento não hidratada para 18% indica uma possível aceleração na hidratação do cimento na presença de CCA, embora sejam necessárias novas pesquisas para confirmar essa hipótese. A Figura 2.13 mostra a perda de massa das pastas com 28 dias de hidratação determinada pela secagem dos corpos-de-prova a 105°C até a constância de massa. A perda de massa total é uma indicação da porosidade total, enquanto a taxa de perda de massa com o tempo é uma indicação do tamanho relativo dos poros da pasta. A porosidade determinada por esse método inclui todos os poros do gel e capilares assim como o ar incorporado. Os resultados demonstram que as porosidades totais das pastas de controle, de CCA e de sílica ativa foram similares, mas a taxa de perda de massa das pastas com CCA e sílica ativa foram menores de que a pasta de controle, indicando um refinamento da estrutura dos poros nas pastas de CCA e sílica ativa. A perda de massa quando seca a 105°C é representada como o volume de perda de água relativa ao volume da pasta.

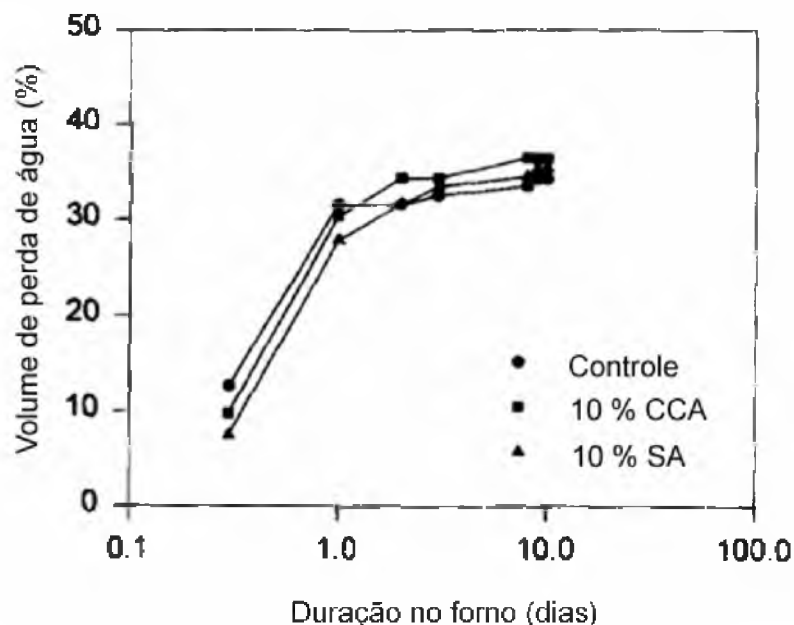


Figura 2.13 - Perda de massa em pastas quando secas a 105°C, que é aqui apresentada como o volume de água perdida por volume da pasta (ZHANG et al., 1996).

Os resultados na Figura 2.14 demonstram que a pasta de CCA contém menos água não-evaporável do que a pasta de controle, mas maior do que a pasta de sílica ativa. Aos 91 dias, as pastas de controle, de CCA e de sílica ativa contém 14,1; 12,7 e 10,7% de água não-evaporável, respectivamente. Entretanto, conclusões não devem ser tiradas quanto ao grau de hidratação baseadas nestes resultados porque a relação C/S e (C+S)/H do C-S-H hidratado nessas pastas são provavelmente diferentes próprio da reatividade pozolânica da CCA ou da sílica ativa incorporada. Os resultados apresentados na Figura 2.15 demonstram que a pasta de CCA tem menor teor de Ca(OH)_2 do que a pasta de controle para todos as idades. Aos 91 dias, as pastas de controle, da CCA e da sílica ativa contendo 15,1; 8,2 e 5,3% de Ca(OH)_2 , respectivamente. O teor de Ca(OH)_2 menor e o teor menor de cimento não-hidratado discutido anteriormente para a pasta de CCA comparados com a pasta de controle indicam claramente a reatividade pozolânica da CCA. A pasta de cimento com 10% de CCA tem resistência similar à da pasta de controle até 28 dias, mas menor valores a 90 e 180 dias. A resistência das pastas de CCA e da sílica ativa foram comparáveis. Os testes de resistência a 1 , 7 e 28 dias foram repetidos três vezes e os resultados demonstram a mesma tendência (ZHANG et al., 1996).

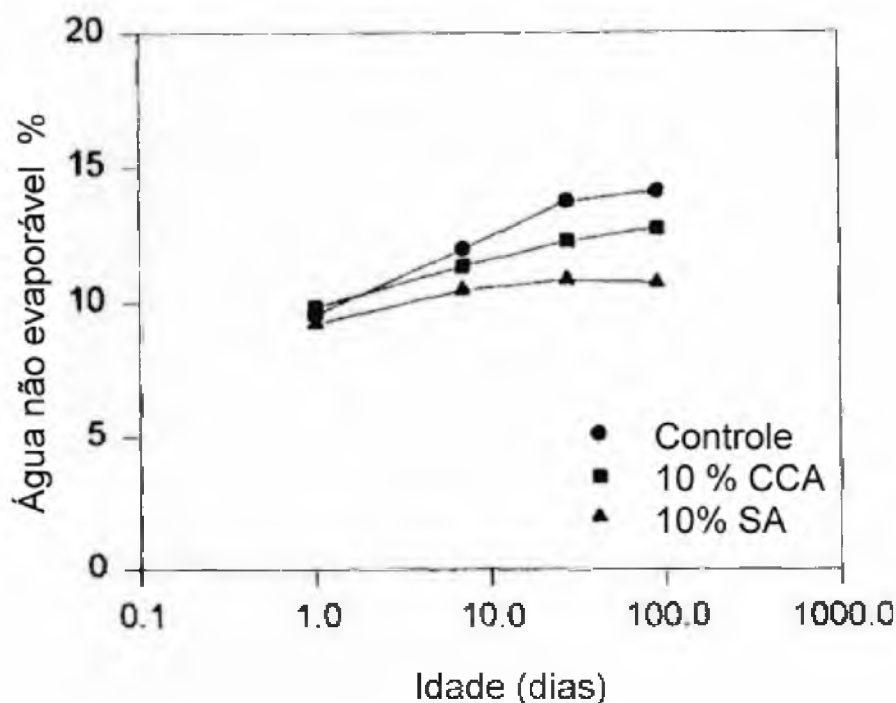


Figura 2.14 - Teor de água não evaporável nas pastas (ZHANG et al., 1996).

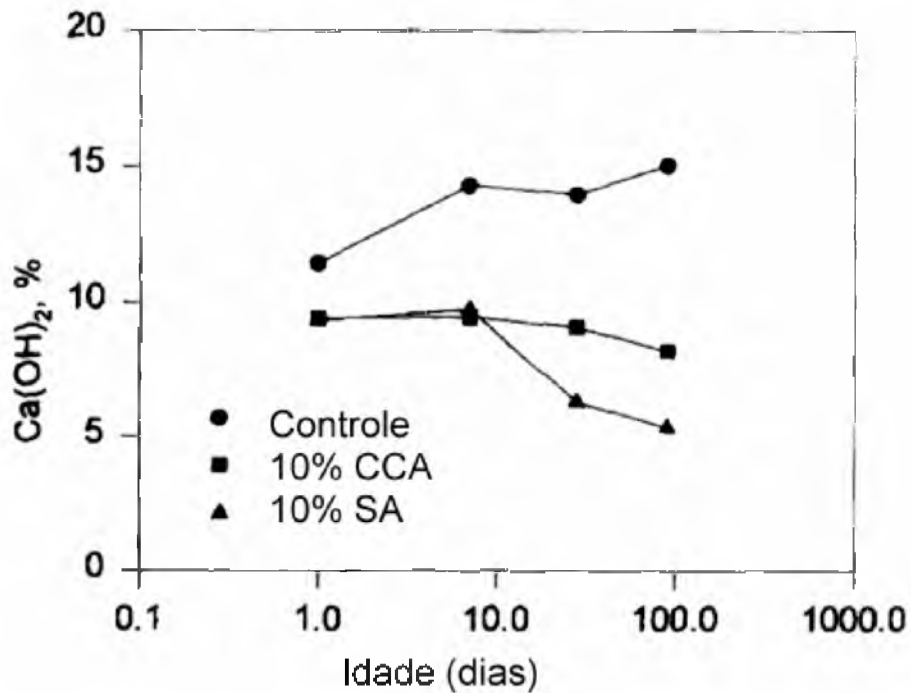


Figura 2.15 - Teor de hidróxido de cálcio nas pastas (ZHANG et al., 1996).

Pelos difratogramas de raios X da Figura 2.16 pôde ser observado que a quantidade de Ca(OH)_2 na pasta de cimento Portland com 30% de CCA amorfa adicionada (w_3) começa a diminuir depois de 3 dias, e a 91 dias ele alcança quase zero, o que na pasta de controle (w_0) é adversamente aumentada com o tempo de hidratação. A Figura 2.17 demonstra que na pasta com 30% de CCA adicionada existe $\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Com a utilização do MEV pôde ser observado que o gel de C-S-H, com sua relação molar CaO/SiO_2 por volta de 1,43 (perto do $\text{Ca}_{1,5}\text{Si}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), preenche os poros e faz a ligação entre os hidratos e as partículas de cimento não hidratado. Esse fenômeno revela que a reação entre CCA e os íons Ca^{2+} e OH^- ou Ca(OH)_2 também pode ocorrer na pasta de cimento Portland misturada com CCA. Então, em relação à composição de concreto sem adição da CCA existe mais gel de C-S-H e menos portlandita no concreto com adição da CCA. Isso pode contribuir para aumentar a resistência do concreto e sua resistência a ataques ácidos, carbonatação e penetração de agentes agressivos (YU et al. (1999)).

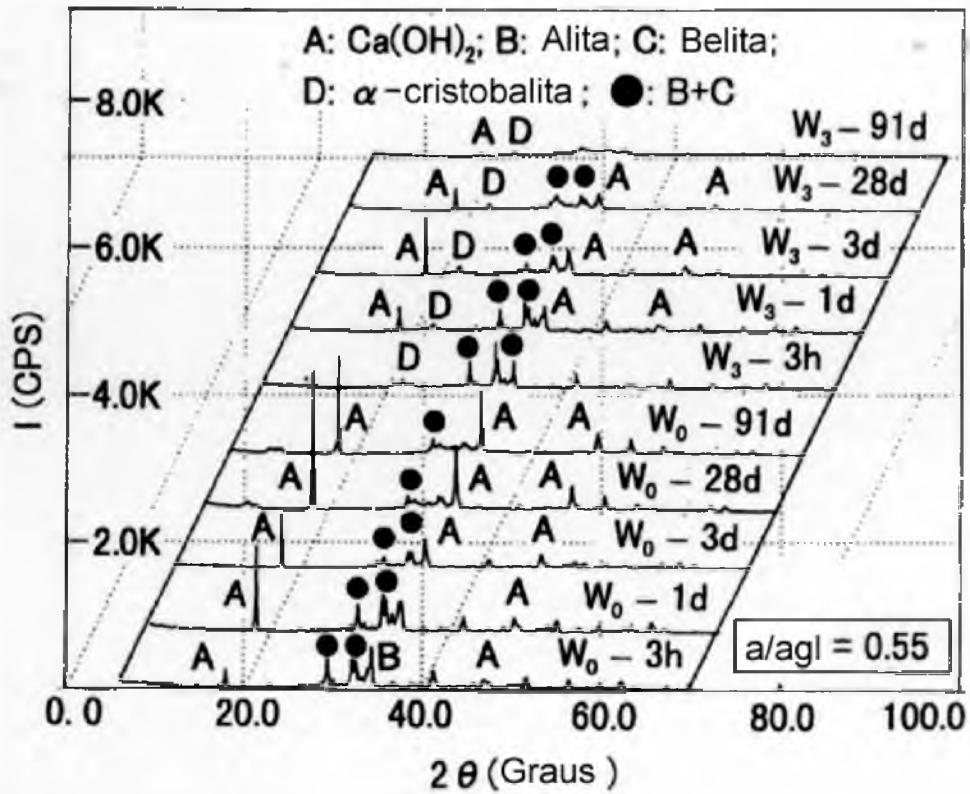


Figura 2.16 - Difratoigramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,55$ e hidratadas a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ para diferentes idades. W₀, Pastas de cimento Portland puro; W₃, Pastas com 30% de CCA (YU et al., 1999).

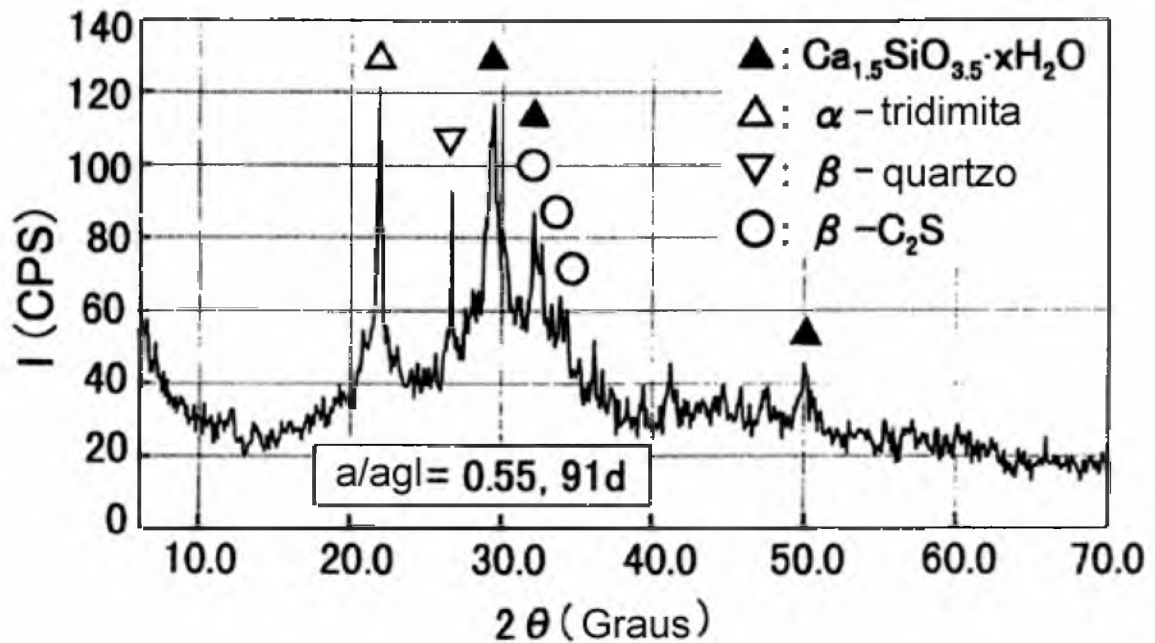


Figura 2.17 - Padrão de DRX das pastas com relação $a/agl = 0,55$ com 30% de CCA hidratadas a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ para 91 dias (YU et al., 1999).

SINGH et al. (1995) estudaram a hidratação de cimentos Portland compostos com filler produzidos com resíduos da construção civil (RCC) com substituição da escória de alto forno e da CCA por medidas dos teores de água não-evaporável, calor de hidratação e resistência à compressão. A análise da fase líquida para estimativa dos íons Ca^{2+} foi também realizada. As composições e nomenclaturas dos cimentos compostos são dados na Tabela 2.8. A taxa de liberação de calor com o tempo é dada na Figura 2.18.

Tabela 2.8 - Composição e numeração dos cimentos compostos (SINGH et al., 1995 modificado)

Composição	98% CP I + 2% gesso	R-1 + 5% RCC	R-2 + 5% RCC	R-2 + 5% de Escória de alto forno	R-2 + 5% CCA	R-2 + 5% CCA-700
Número	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6

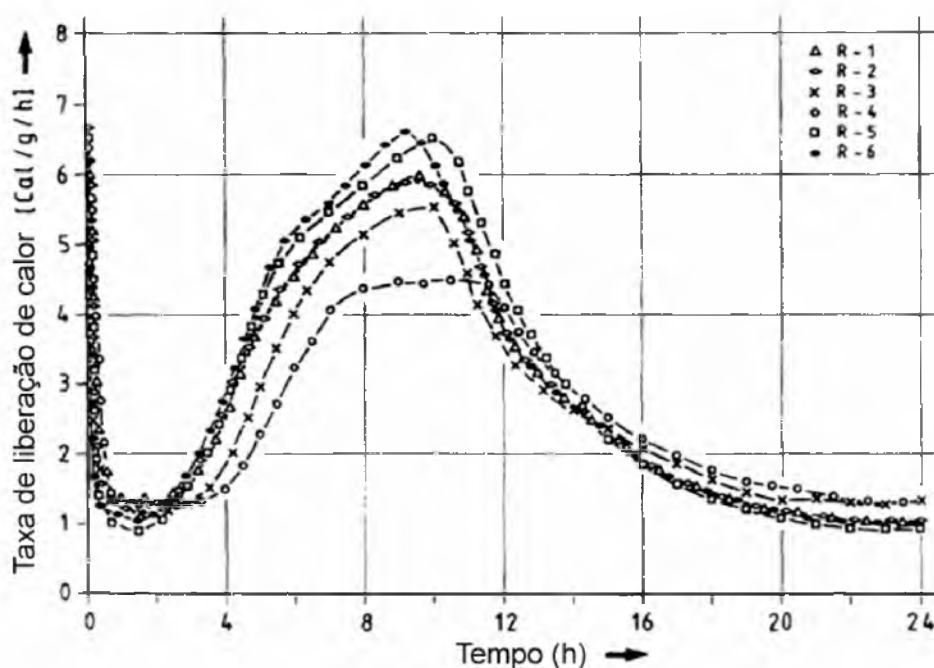


Figura 2.18 - Perfil de evolução do calor durante a hidratação dos cimentos compostos (SINGH et al., 1995).

Depois do período dormente começa a ocorrer uma aceleração da hidratação alcançando um valor máximo, o qual diminui e ao final a reação de hidratação se torna controlada pela difusão. No caso das composições R-5 e R-6 compostas com CCA, o passo e o pico são mais pronunciados e trocados por menores tempos de hidratação com maiores taxas de evolução de calor quando comparados à composição R-2 sem a incorporação da CCA. O

efeito é mais pronunciado na composição R-6 já que ela contém maior quantidade de sílica amorfa. Isso demonstra que a CCA acelera a hidratação das fases silicato de cálcio assim como a conversão da etringita para monossulfato e parece que a sílica amorfa promove locais de nucleação para os produtos de hidratação.

As concentrações dos íons Ca^{2+} na fase líquida das pastas das composições R-1, R-2, R-4 e R-6 ($a/\text{agl} = 1$) foram determinadas ao longo do tempo e os valores são dados na Figura 2.19. Na presença de filler (RCC) e CCA queimada a 700°C (R-6), a concentração dos íons Ca^{++} é muito menor, a sua concentração máxima é reduzida e ocorre em um tempo mais longo (12 minutos) quando comparado à composição R-2. Parece que a CCA contém sílica amorfa a qual é muito reativa e combina com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e gera C-S-H precipitado nas idades iniciais da hidratação ou os íons Ca^{2+} são adsorvidos na superfície da sílica amorfa. Como resultado a concentração dos íons Ca^{2+} na solução na presença de CCA é diminuída consideravelmente.

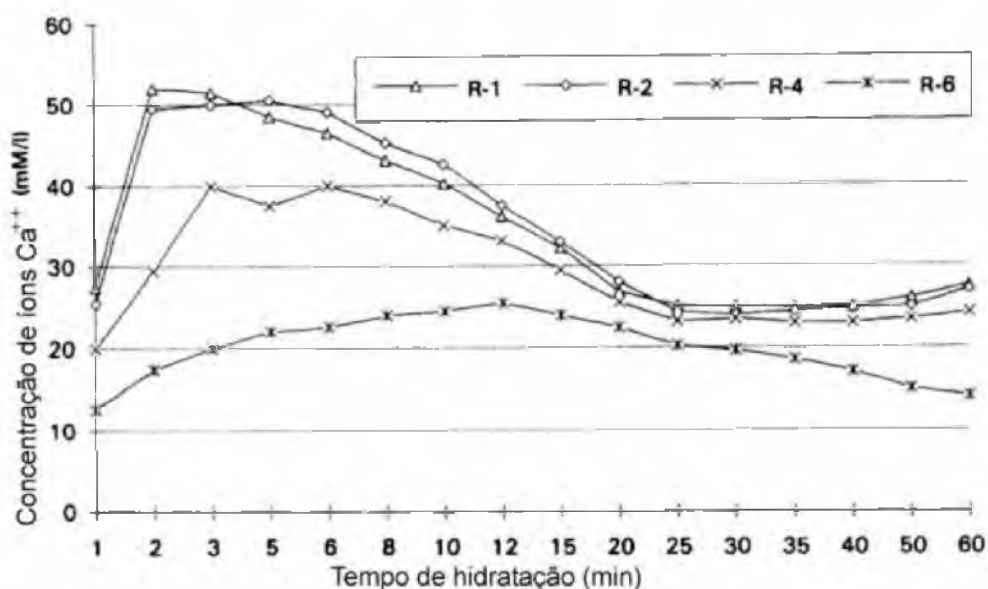


Figura 2.19 - Variação da concentração dos íons Ca^{++} nas soluções dos cimentos compostos com o tempo (SINGH et al., 1995)

A variação da resistência à compressão com o tempo é dada na Figura 2.20. Quando 5% de CCA queimada sem controle da temperatura é adicionado à composição R-2, os valores de resistência à compressão do cimento R-5 são menores a 1 e 3 dias quando comparado àqueles do R-2, embora a 7 e 28 dias os valores sejam maiores. Parece que a atividade pozolânica da CCA começa depois de 3 dias e consequentemente os valores de resistência

à compressão aumentam. As partículas de carbono não queimado na CCA também podem agir como um filler nos poros. Entretanto quando 5% da CCA queimada a 700°C é adicionada ao R-2 (composição R-6), os valores de resistência à compressão a 1 e 3 dias diminuem quando comparado àqueles do R-2 e R-5. Isso pode ser devido ao fato de que a atividade pozolânica da CCA-700 não seja significativa durante este período e próprio do efeito da diluição fazendo com que os valores de resistência à compressão sejam menores. Os valores de resistência à compressão a 7 e 28 dias de hidratação são muito maiores quando comparados às outras composições incluindo a de controle. (SINGH et al. (1995)).

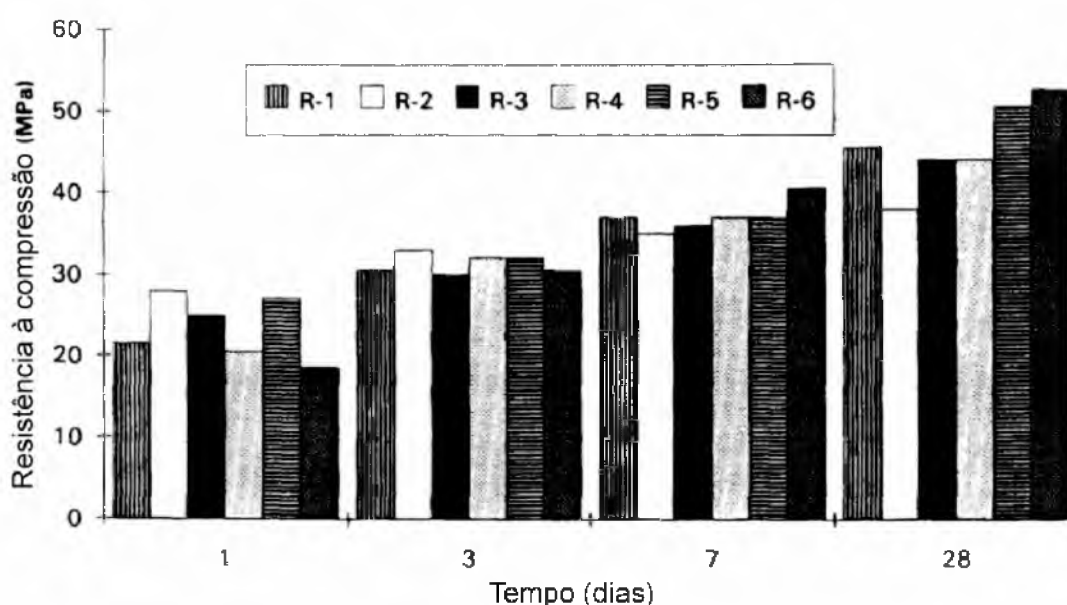


Figura 2.20 - Variação da resistência à compressão para os cimentos compostos com o tempo de hidratação (SINGH et al., 1995).

Algumas conclusões podem ser retiradas desses conjuntos de experimentos (SINGH et al. (1995)): (1) A CCA acelera a hidratação e diminui a taxa de evolução de calor; (2) RCC, escória de alto forno e a CCA-700 diminui a concentração de íons Ca^{2+} na solução e a diminuição é máxima na presença de CCA-700; (3) A CCA-700 em combinação com o RCC gera máxima resistência à compressão a 7 e 28 dias de hidratação.

Segundo FENG et al. (2004), a porcentagem de conversão de calor em um cimento é a porcentagem de calor de hidratação envolvido em um tempo “t” em relação ao calor de hidratação total aqui medido até às 36 horas. Quanto maior a porcentagem a um determinado tempo, mais rápida é a taxa de calor de hidratação do cimento. A Figura 2.21

mostra que as pastas com a incorporação das CCAs com e sem o pré-tratamento com ácido clorídrico tem uma maior taxa de conversão de calor nas primeiras idades em relação a pasta de referência. A razão para o aumento do calor de hidratação às idades iniciais dos cimentos com as CCAs é: (1) aceleração da hidratação inicial do C_3S e, (2) a reação pozolânica. A aceleração da hidratação inicial do C_3S é, provavelmente, devido à alta superfície específica da CCA que promove grande número de locais de nucleação para a precipitação dos produtos da hidratação do C_3S .

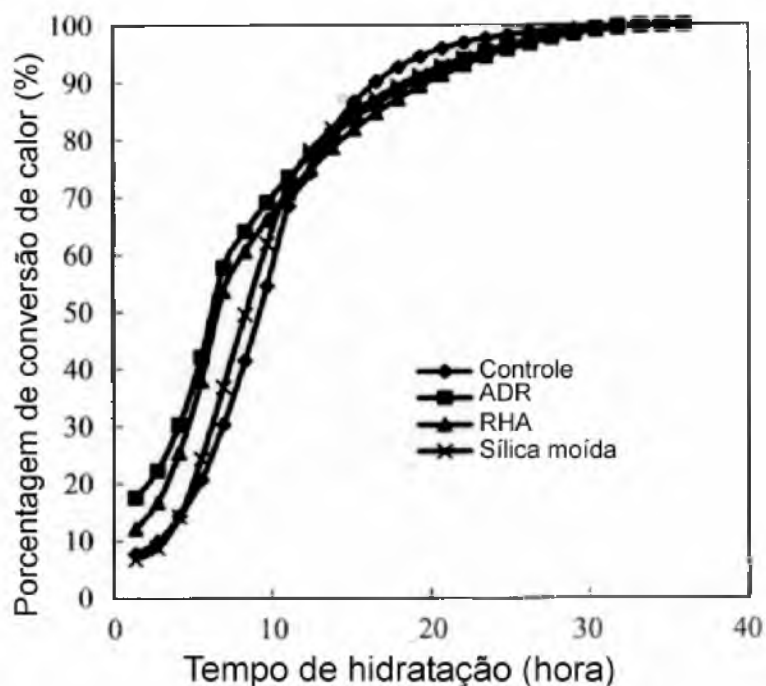


Figura 2.21 - Porcentagem de conversão de calor nas amostras (FENG et al., 2004)

Segundo YU et al. (1999), as partículas de C-S-H formados pela reação entre a CCA e o $Ca(OH)_2$ a cerca de $40^\circ C$ tem o diâmetro médio entre 4,8 e 7,9 μm , variando levemente com as condições sobre as quais as reações ocorrem. O C-S-H é poroso na estrutura e com grande área superficial tendo conseqüentemente muita água adsorvida. Então a amostra CS-2 mostrada na Tabela 2.6, por exemplo, tem uma perda de massa significativa antes de $141^\circ C$ por causa da evaporação da água que estava adsorvida nela (Figura 2.22). Acima dessa temperatura sua água estrutural é gradualmente liberada, mas o produto permanece na forma amorfa até $750^\circ C$ (Figura 2.23). A $780^\circ C$ ele começa a cristalizar como $CaSiO_3$ (wollastomita). O gel de C-S-H parece com flocos na morfologia com a estrutura porosa e alta superfície específica. Os poros no gel são principalmente entre 10 e 100 \AA com um raio médio de 20 \AA (YU et al. (1999)).

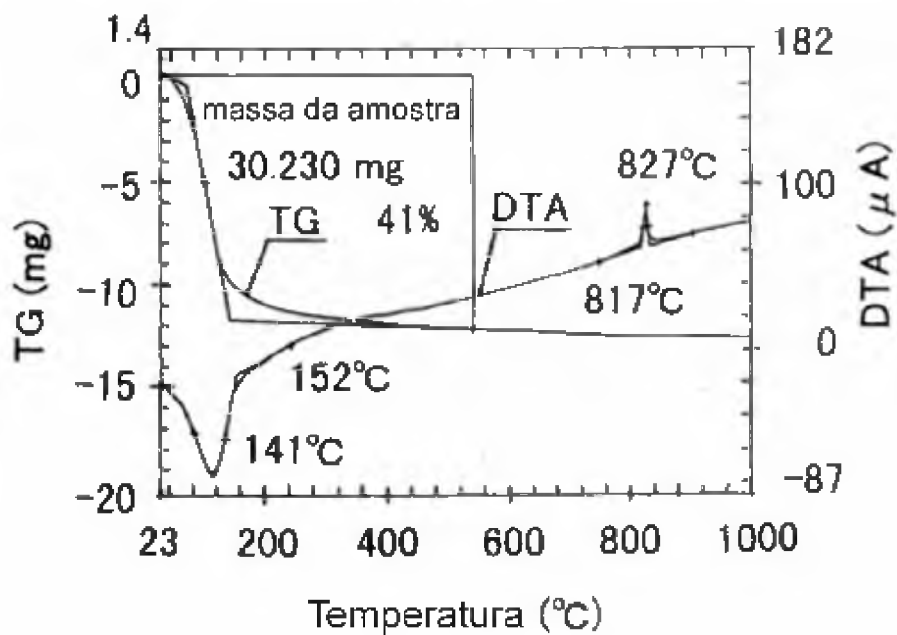


Figura 2.22 - Curvas TG-DTA da amostra CS-2 (YU et al., 1999)

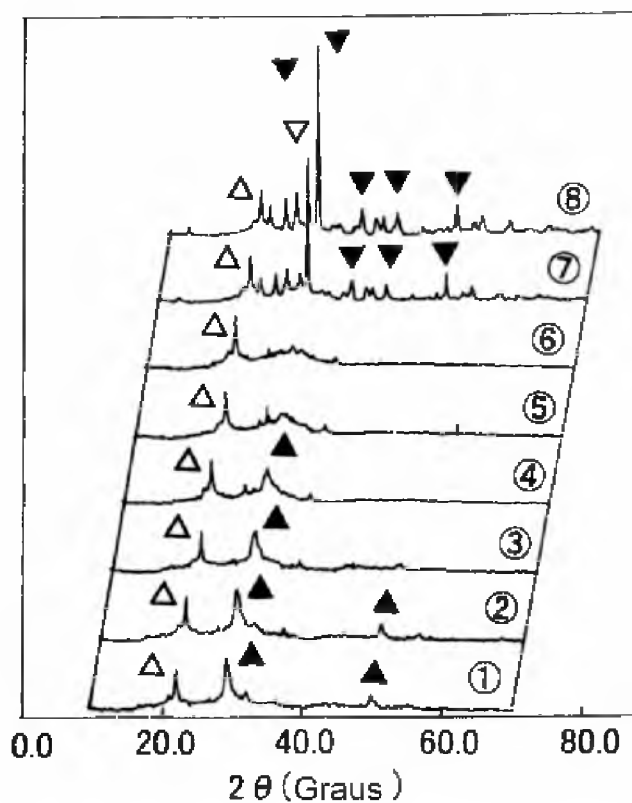


Figura 2.23 - Difratoograma de raios-X da amostra CS-11 aquecida por 2 horas a várias temperaturas. ▲, $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$; ▼, CaSiO_3 ; Δ, α -cristobalita. (1) temperatura ambiente; (2) 100°C, 2hs; (3) 300°C, 2 hs; (4) 400°C, 2 hs; (5) 700°C, 2 hs; (6) 750°C, 2hs; (7) 780°C, 2hs; (8) 820°C, 2hs (YU et al., 1999).

Segundo UCHIKAWA (1986), na relação entre (1) a proporção de CCA amorfa; (2) a quantidade de Ca(OH)_2 combinada e; (3) a relação C/S do C-S-H, quanto menor a quantidade de Ca(OH)_2 na mistura, menor a quantidade de Ca(OH)_2 combinado com a CCA e menor a relação C/S do C-S-H produzido. Como, segundo o autor, C-S-H com relação C/S menor do que 0,8 é impossível de existir, o silicato de cálcio hidratado produzido anteriormente com maior relação C/S é convertido para C-S-H de menor relação C/S no caso de Ca(OH)_2 insuficiente e outro C-S-H é formado. Quando SiO_2 existe em excesso, C-S-H com relações C/S maiores que 0,8 parecem coexistir junto com SiO_2 não reagida

KHAN et al. (1985), estudaram o comportamento de pastas de silicato tricálcico (C_3S) com CCA. As amostras das pastas compostas por C_3S e CCA demonstraram uma ampla distribuição de relação Ca/Si, a qual tende a ser bimodal, com picos na região de 0,1-0,2 e 1,2 - 1,5. A Tabela 2.9 gera três distribuições típicas.

Tabela 2.9 - Microscopia eletrônica analítica: Distribuição de frequência da relação Ca/Si (KHAN et al., 1985).

Relação C/S	Tempo (dias)			Relação C/S	Tempo (dias)			Relação C/S	Tempo (dias)		
	1	14	245		1	14	245		1	14	245
< 0,15	10	4	0	0,65 - 0,74	0	0	0	1,25 - 1,34	1	10	17
0,15 - 0,24	9	1	0	0,75 - 0,84	1	1	0	1,35 - 1,45	1	4	3
0,25 - 0,34	1	1	0	0,85 - 0,94	1	1	0	1,45 - 1,55	0	1	2
0,35 - 0,44	2	1	0	0,95 - 1,04	1	0	0	$\geq 1,55$	2	5	0
0,45 - 0,54	1	1	0	1,05 - 1,15	1	4	0				
0,55 - 0,64	1	1	0	1,15 - 1,24	1	5	8	Total	32	39	30

A idades iniciais, partículas do grupo de baixa relação Ca/Si predomina, mas com o aumento do tempo, esses são gradualmente substituídos por outras do grupo de maior relação Ca/Si. A relação Ca/Si média observada a idades avançadas foram ao redor de 1,29. Os resultados de MEV demonstram que um produto de baixa relação Ca/Si (0,1-0,2) foi formado inicialmente e foi subsequente substituído por um outro tendo uma relação Ca/Si levemente menor que 1,3. A relação Ca/Si média de cerca de 1,3 encontrada

nas pastas mais velhas é menor do que aquele encontrado para o C-S-H nas pastas feitas usando cinza volante, e é próximo a aquele encontrado no C-S-H formado nas pastas feitas usando cimento Portland e sílica ativa (KHAN et al. (1985)). Esse efeito provavelmente se deve a maior oferta de sílica na pasta, o que diminui a relação C/S do C-S-H em relação às pastas de C₃S.

Segundo RICHARDSON (2000), com a diminuição da relação C/S do C-S-H pela substituição do cimento pela pozolana ocorre uma mudança na morfologia do C-S-H. Com alta relação C/S, como nas pastas de cimento puro, o C-S-H tem a estrutura fibrilar, enquanto, à medida que vai diminuindo a relação C/S ocorre a transformação para C-S-H com estrutura como placas. Essa última morfologia parece ser mais eficiente no preenchimento dos espaços levando a menor interconectividade entre os poros capilares sendo responsável pela melhor durabilidade das pastas com pozolanas.

A sílica ativa e a CCA adsorvem íons Ca²⁺ da fase líquida no início do estado fresco depois da mistura com a água e forma o germe de C-S-H na superfície. Íons Ca²⁺ são ativamente dissolvidos da Alita com a diminuição da concentração do íon Ca²⁺ na fase líquida e a hidratação da alita no estágio inicial é acelerada. Nesse momento, a relação de saturação da CaSO₄ é também diminuída e a hidratação da fase intersticial tais como o C₃A e o C₄AF é acelerada. A produção de C-S-H por reação pozolânica é iniciada ao redor de 10 horas e procede de 1 até 7 dias. A quantidade de Ca(OH)₂ remanescente na pasta endurecida é diminuída com a produção de C-S-H o qual tem uma relação C/S menor (UCHIKAWA, H. (1986)).

Como na solução de NaOH, a solução de Ca(OH)₂, com seu valor de pH maiores que 12, também tem um efeito prejudicial na ligação Si-O da sílica amorfa. Portanto, o mecanismo de formação do gel de C-S-H sobre estas condições pode ser a seguinte: a sílica da CCA, estimulada pela solução de Ca(OH)₂, é rapidamente dissolvida em solução formando SiO₄⁴⁻, então, sobre contínua movimentação, os íons SiO₄⁴⁻ reagem com os íons Ca²⁺ e OH⁻ na solução para formar Ca_{1,5}SiO_{3,5}.xH₂O . Quer dizer que, o Ca_{1,5}SiO_{3,5}.xH₂O é formado inicialmente pelo processo de dissolução-precipitação. Como o diâmetro médio das partículas dos produtos foi menor do que a matéria-prima usada é uma evidência direta disso (YU et al. (1999)). Sem levar em consideração a relação inicial cal/sílica, a reação não ocorre quando a concentração dos íons cálcio cai abaixo de 2 mmole. A solubilidade

do produto C-S-H é de $5,5 * 10^{-49}$ e conseqüentemente uma reação de precipitação normal deve ter como resultado 100% de formação de produto. A reação não parece ser totalmente realizada por solução, mas também por superfície. O C-S-H formado é na forma de gel e pode adotar uma variedade de morfologias. A forma mais proeminente e característica é como uma estrutura fibrilar densa, radiando dos grãos de sílica individuais. Até onde interessa seus detalhes estruturais, um exame detalhado das fibras demonstram que elas não são compactas mas consistem de tubos ocos finos. Esse modo curioso de precipitação tem sido descrito como “precipitação de membrana” (JAMES e RAO (1986)).

No contexto de crescimento convencional dos cristais, o conceito de morfologia tubular não é totalmente aceito, entretanto acontece que tais formas de crescimento são mais comuns do que o esperado. O processo de crescimento tubular pode provavelmente ocorrer sempre que o produto inicial da reação entre duas soluções é uma membrana contínua semipermeável. Formas de crescimento tubular são obtidas nos “Jardins de silicatos”. Estes são conhecidos por depender de desenvolvimento da pressão osmótica como força motriz (JAMES e RAO (1986)). A solubilidade da sílica aumenta com o aumento do pH e a $\text{pH} = 12$ (que é o pH da solução de hidróxido de cálcio saturado) é aproximadamente de 25mmol/g. A solução ao redor de cada grão de sílica pode reagir com os íons cálcio para formar uma membrana semipermeável gelatinosa. A difusão de água no interior dessa membrana dissolve mais sílica e assim aumenta a pressão osmótica. Quando a pressão é alta, a membrana estoura e a solução de sílica flui na solução de cálcio circunvizinha. Isso leva a forma tubular oca do precipitado. Os tubos podem ser abertos ou fechados. Este mecanismo de pressão osmótica pode dar uma elegante explicação para a morfologia observada no gel de C-S-H (JAMES e RAO (1986)).

KURTIS e RODRIGUES (2003) que estudaram cimentos de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ com a incorporação da CCA, também corroboram com a hipótese acima. Segundo os pesquisadores a reação pozolânica inicialmente ocorre na superfície dos grãos de CCA enquanto sua estrutura interna permanece anidra. A cal é quimisorvida na superfície da sílica. A ligação Si-O-Si na sílica é hidrolizada pelos íons OH^- e pelo H_2O formando $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Os íons $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ reagem com os íons Ca^{2+} formando uma camada de silicato de cálcio hidratado sobre o grão de CCA. Com o progresso da reação ocorre o surgimento de tubos ocos de C-S-H semelhantes aos indicados por JAMES e RAO (1986).

Os efeitos de 2% de CaCl_2 (aditivo acelerador de pega), 1% de lignosulfonato - LS (aditivo retardador de pega) e da mistura de ambos na mistura na hidratação do cimento Portland com 10% de substituição da CCA amorfa foram estudados por SINGH et al. (2002). A variação da cal livre com o tempo de hidratação é mostrada na Figura 2.24. No caso do cimento Portland puro, a cal livre aumenta continuamente com o tempo de hidratação, indicando que o processo de hidratação do cimento Portland aumenta com o tempo, enquanto na presença de 10% de CCA a cal livre aumenta até aos 7 dias e então diminui aos 28 dias, indicando que a reação pozolânica da CCA começa efetivamente a superar o efeito da hidratação do cimento Portland após os 7 dias. Com 2 % de CaCl_2 , a reação pozolânica é acelerada e a quantidade de cal livre liberada é muito menor na sua presença. Na presença de 1% de LS, a reação pozolânica é retardada, enquanto com a mistura dos dois aditivos (1% LS e 2% CaCl_2), a extensão da reação pozolânica se encontra entre os valores com 2% de CaCl_2 e com 1% de LS. Os resultados globais da medida da cal livre demonstram que o cloreto de cálcio é um muito eficiente aditivo acelerador da reação pozolânica entre a CCA e o hidróxido de cálcio obtido da hidratação do cimento Portland, apesar de seu efeito negativo em relação à corrosão de armaduras.

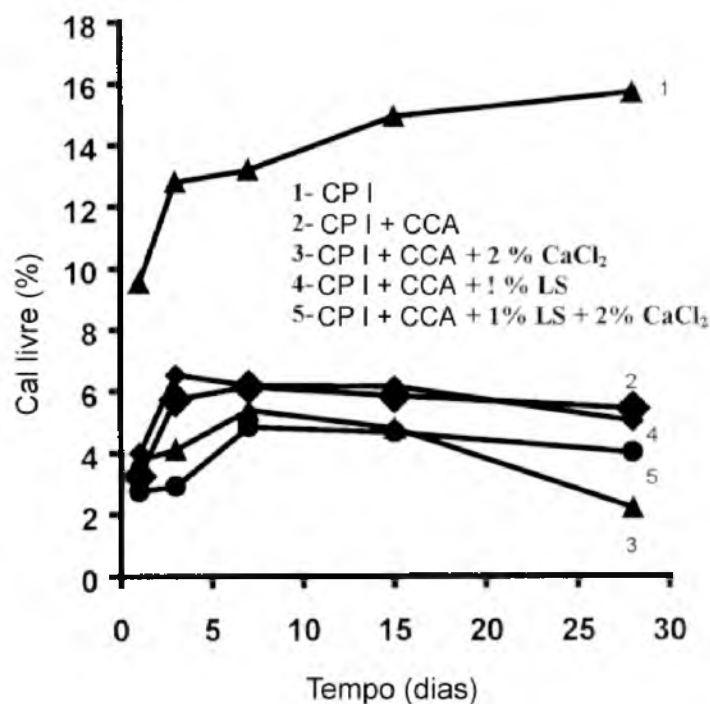


Figura 2.24 - Variação da cal livre na presença de aditivos no caso de cimentos compostos contendo 10% de CCA (SINGH et al., 2002)

Na revisão bibliográfica da tese de doutorado de ISAIA (1995) somente foi observado um trabalho que tratava da CCA com material cristalino em sua composição (NIMITYONGSKULL, 1981). A partir dos bons resultados com as CCA residuais em ISAIA (1995) começaram as pesquisas relacionadas à utilização da CCA residual com parte de sua estrutura cristalina no Brasil. Estes estudos estavam principalmente focados nos aspectos de resistência à compressão dos concretos com as CCAs residuais. Em SENSALÉ (2000), observa-se que a CCA residual empregada nesta pesquisa tem menor IAP que a obtida por combustão controlada, embora os resultados dos IAP das duas cinzas empregadas estejam muito próximos, provavelmente em virtude do reduzido tamanho dos grãos e à finura que foi muito próxima das duas cinzas. Os ensaios mecânicos que foram auxiliados pela análise de microestrutura demonstram que embora a CCA residual empregada não seja a mais indicada para ser utilizada em concretos, pela presença de sílica cristalina, ela possui uma porcentagem de sílica amorfa reagindo, e pode-se concluir que tem um efeito benéfico e pode melhorar as propriedades do concreto. O índice de amorfismo (I.A), que mede a quantidade de material amorfo nas CCAs residuais, vem se mostrando um parâmetro extremamente importante no comportamento das pastas com os cimentos com as CCAs.

2. 4 - EFEITOS DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NO CONCRETO.

As adições minerais têm influência benéfica sobre os aspectos relacionados com a durabilidade do concreto, principalmente com a porosidade e permeabilidade. Diversos autores (SANTAMARIA, 1983; MEHTA, 1983; MALHOTRA, 1993; ISAIA, 1995), mostraram os benefícios que a utilização de adições minerais promovem na resistência mecânica e na durabilidade do concreto. A adição de pozolanas influencia muitos aspectos do concreto. Alguns destes aspectos são favorecidos pelos efeitos físicos associados com o tamanho das partículas das adições pozolânicas, geralmente mais finas que a do cimento Portland, e outros pelas reações pozolânicas e cimentícias. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), do ponto de vista da impermeabilidade e durabilidade, os efeitos da reação pozolânica são, provavelmente, mais importantes em concretos do que na pasta endurecida de cimento, pois a permeabilidade do concreto é muito maior do que a da pasta de cimento devido às microfissuras da zona de transição.

Segundo SENSALÉ e DAL MOLIN (1999), devido às características das partículas das pozolanas altamente reativas (CCA amorfa e sílica ativa), vários são seus efeitos no concreto. O efeito microfíler, é aquele associado ao aumento da densidade da mistura pelo tamponamento dos poros promovido pelas minúsculas partículas das pozolanas altamente reativas. Também ocorre o refinamento da estrutura dos poros e dos produtos da hidratação do cimento, devido à atuação das pequenas partículas das pozolanas como pontos de nucleação para os produtos da hidratação, restringindo os espaços nos quais os produtos da hidratação podem crescer e gerando um grande número de pequenos cristais no lugar de poucos cristais de grande tamanho. Como último efeito, tem-se a reação pozolânica, na qual ocorre o consumo do hidróxido de cálcio pela sílica amorfa presente nas pozolanas altamente reativas, inclusive levando a uma alteração da microestrutura da zona de transição da pasta com o agregado, resultando uma interface mais uniforme e menos porosa.

De acordo com MEHTA e AITCIN (1990), quando as pequenas partículas das pozolanas, principalmente as altamente reativas, se dispersam na pasta, elas geram um grande número de locais de nucleação para a precipitação dos produtos da hidratação. Assim, esse mecanismo torna a pasta mais homogênea e densa e com uma distribuição de poros mais fina, promovida pela reação pozolânica entre a sílica amorfa da adição mineral e o hidróxido de cálcio produzido pelas reações de hidratação do cimento. Adicionalmente, o efeito físico dos grãos mais finos garantem um maior empacotamento dentro do cimento e reduz o efeito parede na zona de transição entre a pasta e o agregado. Essa zona mais fraca é fortalecida, característica própria da maior ligação entre as duas fases, melhorando a microestrutura e propriedades do concreto. Geralmente, o efeito pozolânico depende não somente da reação pozolânica mas também do efeito físico ou filer das pequenas partículas na mistura.

A pesquisa de GOLDMAN e BENTUR (1993) teve como objetivo investigar a natureza do desenvolvimento da resistência do concreto de alto desempenho e de sua pasta com sílica ativa. Os autores também pretendiam estudar a influência dos microfíleres no desenvolvimento dos concretos e pastas. Dessa forma o carvão mineral foi introduzido como filer não reativo substituindo a sílica ativa. Os resultados indicam que o carvão mineral foi efetivo na modificação da resistência à compressão do concreto na mesma

extensão que a obtida pela sílica ativa. Isso sugere que o mecanismo pelo qual a sílica ativa afeta o comportamento do concreto é de origem física e é baseado mais no efeito microfíler do que em sua ação como material pozolânico. Chama-se a atenção que os carvões minerais utilizados tinham 0,025 μm , 0,073 μm e 0,33 μm como dimensões médias das partículas. Essas partículas estão na mesma faixa de dimensão média da sílica ativa (0,10 μm), mas muito menores que as demais adições minerais geralmente utilizadas. Os concretos contendo sílica ativa ganharam maiores resistências que suas pastas, provavelmente devido ao efeito da pozolana na zona de transição entre a pasta e o agregado. Esse mesmo efeito foi observado com a substituição do carvão mineral (filler não reativo). Isso mostra a influência de tais materiais muito finos na modificação da zona de transição no concreto, tornando-a muito mais densa e resistente do que nos concretos sem sílica ativa ou carvão mineral. Nas pastas observa-se uma diminuição da resistência à compressão nas pastas sem sílica ativa e com o carvão mineral, enquanto as pastas com sílica ativa obtiveram aumento da resistência à compressão. Esse comportamento sugere que nas pastas, o carvão mineral pode ser considerado inerte, enquanto se observa a contribuição da sílica ativa na resistência à compressão devido ao seu efeito pozolânico.

ISAIA (2003) tenta quantificar os efeitos físicos e pozolânicos da CCA quando comparada a um filler calcário que é uma adição mineral considerada inerte. Na pesquisa foram realizadas diferentes misturas de concreto, sendo uma com cimento Portland (referência), outras com 12,5%, 25% e 50% de substituição do cimento por CCA e filler calcário, em duas idades (28 e 91 dias), com dois níveis de resistência (35 e 65 MPa). A resistência à compressão foi calculada em base unitária, isto é, MPa por Kg de cimento. Também foram calculados os teores remanescentes de hidróxido de cálcio e de água combinada. Os resultados desta pesquisa evidenciam a existência de uma ação combinada e sinérgica entre o efeito da hidratação do cimento Portland (referência) e a ação pozolânica e o efeito físico (filler) da CCA sobre o comportamento da resistência à compressão unitária quando comparadas às misturas com cimento Portland.

No concreto, a zona de transição entre a pasta e o agregado tornou-se uma parte importante na determinação das propriedades mecânicas e na durabilidade. Em concretos de cimento Portland, a zona de transição é geralmente mais porosa do que a pasta e contém uma larga quantidade de cristais de hidróxido de cálcio com os eixos-c, como uma sequência de

lamelas, aproximadamente paralelos à superfície do agregado. Isto faz com que a zona de transição se torne uma zona frágil e, quando sujeita a tensões, facilmente ocorrerão microfissuras (MALHOTRA e MEHTA, 1996). A incorporação de adições minerais, portanto, assume um papel importante, uma vez que as adições são capazes de alterar e melhorar as características da zona de transição.

NIELSEN, SANDBERG e FOLLIARD (1992), empregando difração de raios X, observaram decréscimos relativos à concentração de Ca(OH)_2 na zona de transição quando se substitui cimento por CCA. Na Figura 2.25 apresentam-se os resultados de ZHANG et al. (1996) relativos à porosidade de pastas de cimento com 10% de substituição de cimento por CCA, 10% de substituição de cimento por sílica ativa (SA), e a pasta de cimento de controle, em função da distância à superfície do agregado aos 28 dias de idade; aos 20 μm da superfície do agregado, por exemplo, a porosidade para a pasta de controle, CCA e SA foi, respectivamente, aproximadamente de 25, 18 e 10%, aos 33 μm a porosidade foi aproximadamente de 17, 9 e 7%, respectivamente, enquanto que aos 43 μm a porosidade foi aproximadamente de 11, 5 e 7%, respectivamente.

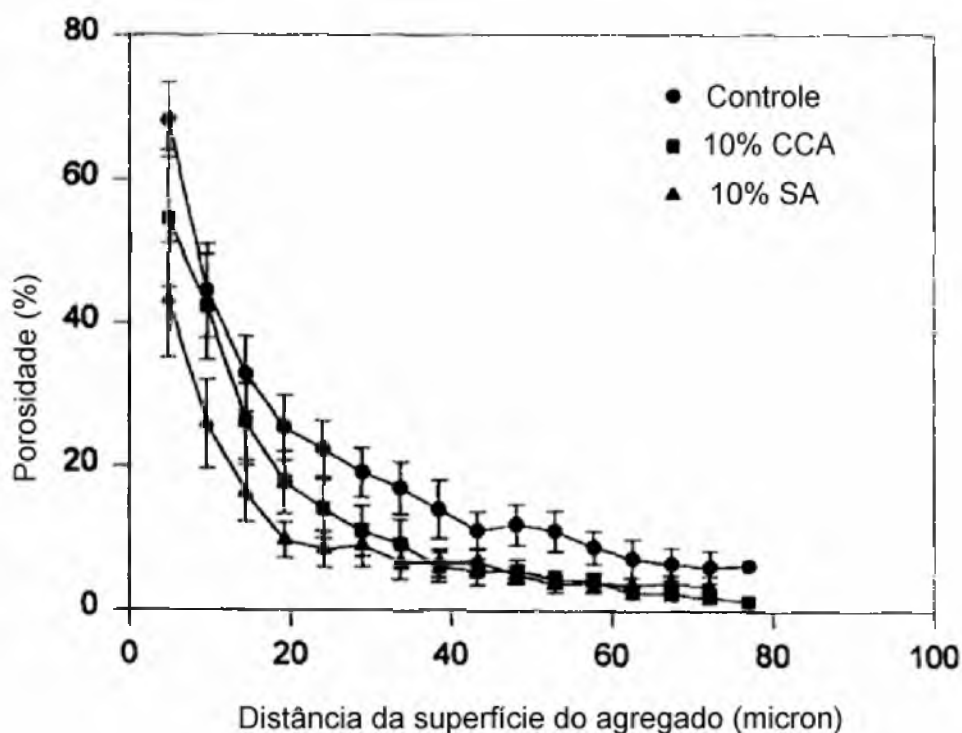


Figura 2.25 - Porosidade da zona de transição entre o agregado e pastas de cimento, onde ● = concreto controle, ■ = concreto com 10% de CCA, ▲ = concreto com 10% de SA (ZHANG et al., 1996).

Os resultados obtidos indicam que a incorporação de CCA reduz a porosidade na zona de transição. Conforme exposto, a redução da porosidade e do conteúdo de Ca(OH)_2 na zona de transição das misturas com CCA melhora o comportamento do concreto quando é empregada dita adição mineral.

A CCA amorfa usada no estudo de ZHANG et al. (1996) tem um tamanho de partículas médios de cerca de $7\mu\text{m}$, o qual é algumas vezes mais fina do que o cimento, mas muito mais grosso do que a sílica ativa (aproximadamente $0,1\ \mu\text{m}$). Pelas perspectivas de tamanho das partículas, a CCA poderia não ter um efeito tão forte na redução da porosidade da zona de interface no concreto quanto à da sílica ativa. No entanto a incorporação da CCA reduz a porosidade na zona de transição comparada com os cimento Portland de controle. A redução da largura da zona de transição pela incorporação da CCA é provavelmente similar ao efeito da sílica ativa. A análise também demonstra um menor teor de Ca(OH)_2 na zona de transição na pasta de CCA do que na pasta de controle. A redução da porosidade e do teor de Ca(OH)_2 na zona de transição do concreto com CCA deve contribuir para a melhoria das propriedades mecânicas e a redução da permeabilidade do concreto. Esse efeito, embora diferente em magnitude, é provavelmente similar ao da sílica ativa. Os concretos de CCA e de controle têm resistência similares a 1 dia, mas o concreto com CCA tem resistência maior do que o concreto de controle até os 180 dias. Comparando com o concreto com sílica ativa, a resistência à compressão do concreto com CCA foi menor até os 28 dias, mas similar aos 90 e 180 dias. Comparando a resistência do concreto com CCA e a correspondente pasta incorporando CCA, parece que a CCA contribui para a resistência da pasta e do concreto de diferentes maneiras e extensões. A resistência da pasta com CCA foi similar ou menor que a pasta de controle indicando que o aumento na resistência do concreto com a CCA pode ser primariamente próprio da melhoria da zona de transição entre o agregado e a pasta. (ZHANG et al., 1996).

As microfissuras na zona de transição, segundo MALHOTRA e MEHTA (1996), são parte importante na determinação não só da resistência mecânica, mas também da impermeabilidade e durabilidade do concreto exposto a condições ambientais severas. Isto porque a taxa de transporte de fluídos no concreto pode ser muito maior por percolação entre as microfissuras interconectadas do que por difusão ou sucção capilar. A heterogeneidade da microestrutura da pasta de cimento hidratada, especialmente a existência de poros largos e produtos cristalinos largos na zona de transição, pode ser

reduzida pela introdução de partículas pozolânicas ou adições cimentícias. Com o progresso das reações pozolânicas e cimentícias, ocorre uma diminuição gradual do tamanho dos poros e produtos cristalinos de hidratação. Na zona de interface as condições para a formação das reações pozolânicas são mais favoráveis porque as partículas de cimento e de adições minerais tendem a se manter em pastas de alta relação água/cimento.

Tratando do mecanismo de endurecimento do concreto com CCA, SUGITA et al. (1997) sugere que: (1) o tamanho médio do poro do concreto com CCA comparado com um concreto de controle, é diminuído; (2) a relação água/cimento prática do concreto com CCA é menor do que o usado pelo fato que uma porção de água livre tenha sido adsorvida no grande número de mesoporos existentes nas partículas de CCA que tem um diâmetro de poro médio de 80 Å; (3) a hidratação do cimento é melhorada; e (4) mais gel de C-S-H pode ser formado no concreto com CCA devido a reação que provavelmente ocorre entre a sílica da CCA e o Ca^{2+} , íons OH^- , ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no cimento hidratado. O SiO_2 da CCA e a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode reagir e produzir gel de C-S-H.

Segundo HASPARYK (1999), a CCA pode ser considerada uma adição mineral eficiente no combate a reação álcali-agregado. Na pesquisa, 15% de CCA representou o teor ótimo uma vez que proporcionou a maior eficiência na redução das expansões tanto na presença de quartzito quanto na presença de basalto.

Estudos de SENSALÉ (2000) sugerem a existência do efeito pozolânico gerado pela CCA produzida com o processo de queima controlado (amorfa), pois quanto maior o teor desta CCA, maior a resistência à compressão dos concretos, enquanto para a CCA residual observa-se um teor ótimo (no caso 10%) acima do qual a resistência diminui, indicando a predominância do efeito microfíler sobre o efeito pozolânico já que a eficiência reduz quando aparentemente ocorreu o preenchimento dos vazios existentes.

Segundo REGO (2001), todos os concretos fabricados com substituição do cimento Portland por CCA residual apresentaram resultados de resistência à compressão maiores que o concreto de referência para suas respectivas relações a/agl. O maior aumento de resistência à compressão se deu com teor de substituição de 5%, no qual a resistência à compressão aumentou em cerca de 17%. Com teores de substituição de 10% houve um aumento na resistência à compressão de cerca de 10%, o que reforça a idéia da utilização

desse material tanto do ponto de vista da melhoria das propriedades mecânicas quanto de economia e sustentabilidade do processo de produção. Teores de substituição considerados altos como 20% também merecem ser melhor analisados tendo em vista a grande economia referente a sua fabricação pela substituição de 20% do cimento por um resíduo na maioria das vezes sem destino das indústrias beneficiadoras de arroz, assim como vantagens no aspecto técnico como o aumento de cerca de 3% na resistência à compressão em relação aos concretos de referência.

3 - TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA E DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTO

3.1 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

A diversidade de comportamento e a necessidade de qualificar os vários materiais justificaram a introdução de uma medida que evidenciasse com fidelidade a reatividade e a eficácia de cada pozolana. Introduziu-se, dessa forma o conceito de “atividade pozolânica”. Os materiais com melhores atividades pozolânicas seriam, neste sentido, aqueles mais reativos e mais adequados ao uso com o cimento Portland (ZAMPIERE, (1994)). Segundo MASSAZZA (1994), o termo atividade pozolânica depende de dois parâmetros: a quantidade máxima de cal que a pozolana pode combinar e a taxa na qual tal combinação ocorre. Ambos fatores dependem da natureza das pozolanas, e mais precisamente, da quantidade e qualidade das fases ativas. A heterogeneidade das pozolanas assim como a complexidade dos fenômenos que ocorrem durante a hidratação podem explicar a incapacidade de modelar a atividade pozolânica, sendo possível identificar apenas tendências gerais de comportamento das pozolanas. A determinação da atividade pozolânica de uma pozolana é essencial quando se quer empregá-la com o um produto ativo e, segundo SANTAMARIA (1983), esta é a principal razão para as diversas propostas e estudos sobre o tema. A variedade de métodos de ensaio para quantificar a reação pozolânica demonstra a dificuldade de encontrar uma metodologia que sirva para todos os tipos de pozolana, que seja rápida e precisa e que seus resultados possam ser relacionados com as características do material.

Para SWAMY (1993), os métodos para a avaliação da atividade pozolânica são uma combinação de muitos fatores, que na maioria das vezes, não podem ser totalmente controlados. As características físicas ou mineralógicas do material, a proporção utilizada, aliados aos fatores externos como o cimento utilizado, a relação água/materiais cimentantes, a temperatura e as condições de cura, são determinantes no resultados destes testes. Segundo o autor, os requisitos básicos para um método de ensaio seriam: (i) ser hábil para distinguir entre materiais pozolânicos ou não; (ii) fornecer informações sobre o grau de atividade pozolânica da mistura, além de dados sobre o desenvolvimento da

resistência da mesma e (iii) permitir a avaliação dos resultados num certo espaço de tempo, para que possam ser utilizados o quanto antes pela indústria da construção. O efeito pozolânico está relacionado com a atividade pozolânica, ou seja, com a capacidade da pozolana em reagir com a cal. Tanto o mecanismo desse processo como a forma de sua determinação não estão bem definidos. A atividade pozolânica deve ser vista e avaliada em um sentido mais amplo, levando-se em consideração as características químicas, morfológicas, e físicas do material e a resistência mecânica dos produtos da reação da pozolana com a cal ou com o cimento. GAVA (1999) fez um estudo comparativo de diferentes métodos para avaliação da atividade pozolânica; acha que as mesmas não apresentam concordância com o real desempenho das pozolanas nas argamassas, por não considerarem uma série de fatores que influenciam a reação pozolânica, e que estes métodos para a seleção e classificação de pozolanas inibem o uso de determinado tipo de pozolana ao classificá-la de forma errônea.

Os métodos existentes fazem alusão tanto a avaliação da própria pozolana quanto a misturas de pozolana com cimento e/ou cal, baseando-se, essencialmente, na quantidade de hidróxido de cálcio que o material consegue fixar (métodos químicos, como o de Fratini – NBR 5753/1980 e o ensaio Chappelle Modificado) ou através da medida de resistência mecânica de agregado miúdo, cimento, cal e pozolana, como os métodos descritos pelas NBR 5752/1992 e NBR 5751/1992. De acordo com ZAMPIERE (1994), esta última forma tem sido preferida, visto que, considerada de maneira isolada, a capacidade de reação e fixação do hidróxido de cálcio não constitui garantia de formação de produtos de propriedades cimentícias. A manifestação da resistência mecânica, por outro lado, relaciona-se diretamente com a quantidade, tipo e microestrutura desses produtos da reação. Porém, segundo o referido autor, a determinação da atividade pozolânica através de ensaios mecânicos pode diferir grandemente na medida em que se empregam misturas de cal ou de cimento Portland. A opção pelo cimento Portland tem o mérito de simular uma situação mais realista, muito embora cimentos de procedências variadas tendam a apresentar comportamentos também diferenciados, o que contribui para limitar a aplicabilidade dos dados obtidos. Não obstante, esta metodologia tem sido de grande utilidade nas otimizações envolvendo um cimento específico. Assim, existe uma grande diversidade entre os métodos de ensaios mais utilizados. No Brasil, existem normas para avaliação da atividade pozolânica de um material, tanto baseadas na resistência mecânica

das misturas quanto em ensaios químicos. A seguir será feita uma análise mais aprofundada destes métodos que serão utilizados na pesquisa.

3.1.1 - NBR 5752/92: Materiais Pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento Portland

Segundo MALHOTRA e MEHTA (1996), a atividade pozolânica de uma adição mineral com o cimento Portland é usualmente determinada por testes acelerados, isto é, curados a temperatura especificada a qual é maior do que a temperatura ambiente, em corpos-de-prova de argamassa. Entretanto, uma comparação direta entre especificações de diferentes normas não é válida. O método de teste da Norma inglesa é baseada em 30% de substituição em massa do cimento pela adição mineral. As normas canadense e americana são baseadas na ASTM C311, a qual requer 35% de substituição em volume. A ASTM C311 requer 1 dia de cura úmida a temperatura ambiente, seguida por 6 ou 27 dias de cura a 38°C. No teste acelerado canadense, os cubos de argamassa são estocados por 1 dia a temperatura ambiente, seguindo por 6 dias a 65°C. O uso de curas aceleradas a temperaturas maiores que 50°C não é recomendada por alguns pesquisadores pela tendência de distorcerem as reações pozolânicas normais. Outra crítica aos testes de atividade pozolânica com cimento Portland é que os resultados dos testes podem ser influenciados pela composição do cimento Portland usado, e pela relação variável entre água/material cimentício que é determinada por testes de consistência padrão.

A Norma NBR 5752/1992 prescreve uma metodologia de ensaio onde a atividade pozolânica é avaliada em função do desempenho mecânico de duas argamassas, preparadas com “traço” e consistência padronizados. A primeira argamassa tem o traço 1:3 (em massa) de cimento e areia normal, ajustando-se a água para um índice de consistência de (225 ± 5) mm (NBR 7215/1982); na segunda, 35% do volume de cimento utilizado na primeira argamassa é substituído por pozolana, acrescentando-se água da mesma maneira já descrita para a primeira argamassa, até o índice de consistência especificado. São moldados 3 corpos-de-prova (seguindo as prescrições da NBR 7215/1982) para cada argamassa. Nas primeiras 24 horas, as argamassas são curadas nos moldes e, vencido este prazo, são retiradas dos mesmos e levadas à cura por 27 dias, à temperatura de (38 ± 2) °C.

Os corpos-de-prova são então resfriados à temperatura ambiente, capeados à quente com enxofre e ensaiados à compressão. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland é definido como sendo a relação entre a resistência à compressão aos 28 dias dos corpos de prova moldados com pozolana e cimento Portland e a resistência, também aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados unicamente com cimento Portland. Esse índice, normalmente expresso em porcentagem, assume valores superiores a 75% para a classificação de um material como pozolana. Devido à significativa influência das características físicas e mineralógicas do cimento sobre esses resultados, torna-se difícil harmonizar os dados obtidos com cimentos de procedências diversas.

3.1.2 - NBR 5751/1992: Materiais Pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com a cal - Índice de atividade pozolânica com a cal

Segundo ZAMPIERE (1994), com o objetivo de eliminar as variações decorrentes dos desempenhos diferenciados dos cimentos, muitos autores tem optado por investigar a qualidade dos materiais pozolânicos em misturas com cal hidratada. A uniformidade e a pureza deste último material são mais facilmente controladas e os resultados obtidos, por sua vez, não tem uma significação tão restrita quanto aqueles conseguidos com um cimento específico. Não se pode negar, todavia, que o sistema pozolana-cal está longe de reproduzir a complexidade das pastas de cimento Portland, devendo seus resultados também serem aceitos com precaução. Os ensaios envolvendo a medição da resistência mecânica de misturas pozolana/cal podem ser executados em argamassas (pozolana + Ca(OH)_2 + areia + água) ou em pastas (pozolana + Ca(OH)_2 + água). A opção pelas argamassas representa uma tentativa de ensaiar o material sob condições mais próximas daquelas empregadas correntemente. Entretanto, a interação entre as curvas granulométricas da areia e da pozolana pode mascarar ligeiramente as medições e contribuir para a obtenção de resultados diferenciados.

A norma NBR 5751/1992 estabelece uma argamassa de cal no traço 1:9 em massa, na qual a quantidade de pozolana adicionada, em massa, é dada por: $2 \cdot \text{PHC} \cdot \gamma_{\text{pozolana}} / \gamma_{\text{cal}}$, onde PHC é a quantidade de hidróxido de cálcio utilizado (96g, para 3 corpos-de-prova). A quantidade de água da mistura é aquela necessária para um índice de consistência *flow*

table de 225 ± 5 mm, determinado segundo a NBR 7215/1982. São moldados 3 corpos-de-prova, de acordo com a NBR7215/1982 e a cura se dá em duas etapas: nas primeiras 24 horas, nos moldes, à temperatura de $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$ e, em seguida, se tratando de um método acelerado, no qual, a mistura de pozolana e hidróxido de cálcio é curada durante os 6 dias consecutivos a temperatura de 55°C em moldes lacrados. Após este prazo, os corpos-de-prova são resfriados à temperatura ambiente, capeados à quente com enxofre e, logo a seguir, ensaiados à compressão. O índice de atividade pozolânica com a cal é dado pela média de resistência à compressão, em MPa, dos três exemplares. Em geral, cumpridos os procedimentos exigidos pela norma, as pozolanas consideradas de qualidade satisfatória exibem, aos 7 dias, resistência à compressão não inferior a 6 MPa (NBR 12653).

Embora largamente difundidos e admitidos como uma das formas mais adequadas para análise e quantificação dos materiais pozolânicos, os índices de atividade pozolânica com cal, tal como determinados atualmente, possuem apenas um valor relativo. De fato, apesar de discriminarem os materiais pozolanicamente mais reativos, muito pouco informam sobre o comportamento da pozolana quando adicionada ao cimento Portland. Em alguns casos, inclusive, as diferenças de atividade apontadas por esses índices não mostram correspondência com a evolução de resistência mecânica dos cimentos industriais aditivados.

3.1.3 - NBR 5753/1980: Método de Fratini - Determinação da Atividade Pozolânica em cimentos Portland pozolânico.

Além dos métodos descritos anteriormente, devemos também registrar o “Método de Fratini”. Distintamente dos demais, trata-se de um método químico, de aplicação restrita aos cimentos Portland pozolânicos (teor de pozolana entre 15 e 50%). Este método parte do princípio de que, na solução que banha intimamente uma pasta de cimento hidratado, praticamente só se dissolvem a cal de hidrólise e os hidróxidos alcalinos derivados da hidratação das fases do cimento. Na verdade, todos os demais produtos da hidratação do cimento Portland exibem solubilidade desprezíveis em relação às dos hidróxidos de cálcio e alcalinos. Admitindo-se que as reações entre o cimento e uma certa quantidade de água em excesso, desde que este excesso não supere um certo limite, não sejam muito diferentes

daquelas que ocorrem durante a hidratação normal do cimento Portland, pode-se, em tese, determinar o teor da cal de hidrólise numa pasta de cimento, através da análise dessa solução aquosa. Enquanto as soluções que banham os cimentos Portland comuns (sem adição de pozolana) são supersaturadas em Ca(OH)_2 , aquelas obtidas com cimentos Portland pozolânicos exibem, em decorrência da fixação da cal pela pozolana, uma concentração de Ca(OH)_2 tipicamente inferior ao limite de saturação. Dessa forma, a concentração do hidróxido de cálcio na fase aquosa em contato com o cimento hidratado pode ser admitida como um indicador da eficácia da pozolana, na proporção considerada. Estudando o equilíbrio que se obtém entre o cimento e a fase aquosa intersticial, Fratini determinou a quantidade de hidróxido de cálcio necessária para saturar um meio de alcalinidade definida, alcalinidade essa ditada pela ação conjunta dos óxidos de cálcio e alcalinos (sódio e potássio). Com base nesses experimentos, pode-se determinar as isotermas de solubilidade do hidróxido de cálcio (ZAMPIERE, 1994).

Segundo o método em questão, a atividade pozolânica de um determinado material é avaliada através da comparação da quantidade de hidróxido de cálcio, em milimol CaO/l , presente na fase líquida em contato com o cimento hidratado de uma solução de cimento e água destilada, com a quantidade de hidróxido de cálcio capaz de saturar o meio de mesma alcalinidade. A curva de saturação do hidróxido, em função da alcalinidade, é apresentada na Figura 3.1. Para um cimento pozolânico, a quantidade de hidróxido de cálcio, em função da alcalinidade, deve estar sempre abaixo da curva. Para a avaliação de pozolanas, são feitas misturas em diferentes proporções de cimento e pozolana, analisando-se os resultados de forma semelhante ao que foi descrito anteriormente, avaliando-se se as misturas estudadas comportam-se como cimento pozolânico.

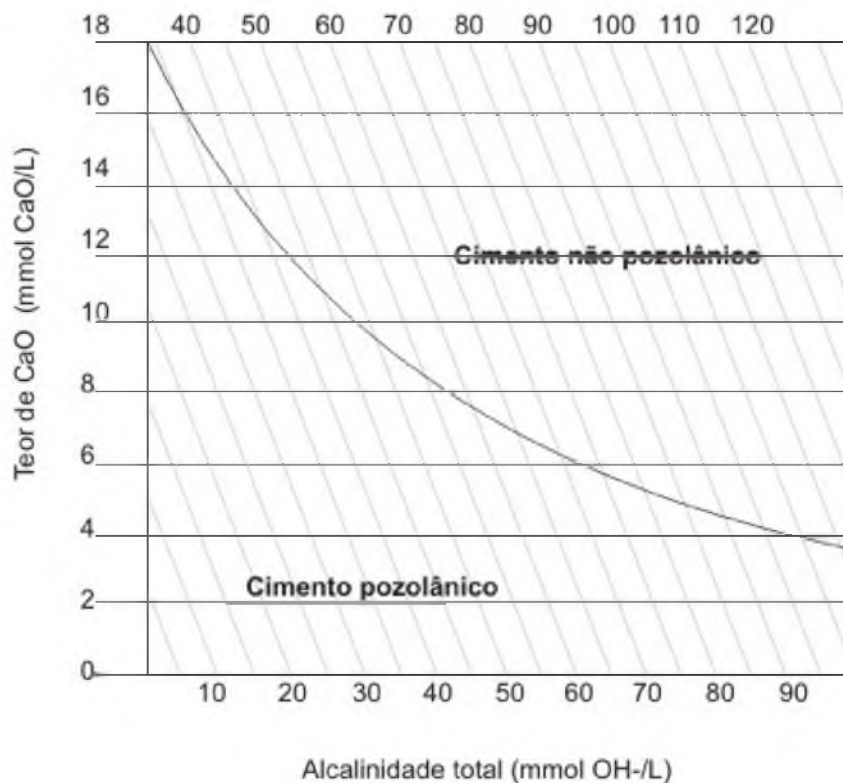


Figura 3.1 - Gráfico do ensaio de pozolanicidade (MB 1154/1991).

A norma brasileira NBR 5753/1980 admite que operando-se com 20g de cimento e 100ml de água, à temperatura de 40°C, atinge-se uma situação de equilíbrio em 7 dias. Após esse período, os cimentos pozolânicos que ainda apresentam soluções supersaturadas em hidróxido de cálcio, ou exibem um teor insuficiente da adição ou a pozolana é pouco reativa. Nestes casos, é comum estender o ensaio até 14 dias, quando então todo cimento pozolânico de atividade aceitável não mais deverá exibir uma solução supersaturada em hidróxido de cálcio. Ressalta-se, mais uma vez, que o processo químico de fixação da cal pela pozolana não assegure por si só um desempenho satisfatório do cimento, o que torna os resultados proporcionados pelo Fratini também passíveis de crítica.

3.1.4 - Método Chapelle Modificado

Um dos métodos químicos propostos para avaliar a atividade pozolânica de um material foi imaginado em 1958 por J. CHAPELLE e é particularmente atraente pelo princípio de acelerar os resultados. Esse método permite caracterizar uma pozolana pela taxa de reação

com a cal em um tempo padronizado, geralmente 16 horas, por um processo acelerado por elevação da temperatura. Alguns pesquisadores se opõem a este princípio pelo argumento que o hidrato formado nessas condições não tem a mesma natureza e nem a mesma solubilidade daquele formado a temperaturas ambientes. Essa objeção seria válida se a cinética da reação fosse governada pela precipitação do hidrato. Porém, a fase limitante da reação pozolânica é o ataque do hidróxido ao material e o fluxo de dissolução que significa a quantidade de elementos ácidos que passam a solução por unidade de superfície e por unidade de tempo. A fase seguinte de precipitação do hidrato é um processo rápido que segue somente o ritmo da dissolução. A metodologia experimental do método de Chapelle é dada a seguir.

Segundo esse método a pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana, através da comparação de uma mistura de pozolana com óxido de cálcio, e outra sem pozolana. Em um bequer contendo 200ml de água destilada coloca-se 1 g do material pressuposto como a pozolana moída a finura do cimento e 1 g de cal. As misturas são mantidas à ebulição (100°C), durante 16 horas, em equipamento padronizado para o ensaio e, em seguida, dosada a quantidade de óxido de cálcio que não reagiu. É importante evitar a perda de água por evaporação. O resultado é expresso em mg CaO/g e, quanto maior o consumo de CaO, maior a pozolanicidade do material. Contrastando com a elegância do princípio, geralmente ocorre uma séria dispersão dos resultados, e esse fato só pode ser melhorado com a padronização de todos os fatores que influenciam as condições de operação: modo de aquecimento, forma e material do recipiente, etc.

RAVERDY et al. (1980) aperfeiçoaram o Método desenvolvido por Chapelle e obteve sucesso em reduzir a variabilidade dos resultados agindo nesses fatores, sendo que a primeira precaução consistiu no uso de frascos feitos de aço que eliminam o ataque ao recipiente. O artifício principal reside no fato que a reação aconteça em um recipiente hermeticamente fechado, colocado em uma caldeira ao ponto de ebulição da água. A solução é levada a 100°C mas não ferve. Para evitar a queda da pressão, deve-se levar a solução previamente ao ponto de ebulição em um bico de bunsen com tela metálica, em seguida retirando-a do fogo e fechando imediatamente com um tampa de elastômero de silicone. Deixa-se o recipiente lacrado em um banho-maria com a água no ponto de ebulição continuando com a agitação mecânica. Quando parar a reação, esfria-se o

recipiente debaixo de uma corrente de água sem o abrir. A instalação usada para a realização desse ensaio de Chapelle modificado, como ilustrado na Figura 3.2, responde bem a esses requisitos. Para que um material seja classificado como pozolânico estipula-se um limite mínimo de 330 mg CaO/g pelo Método CHAPELLE Modificado.

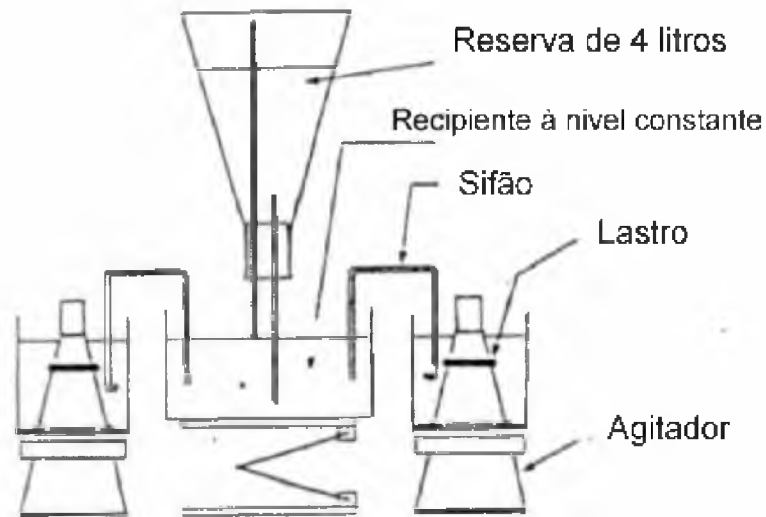


Figura 3.2 - Equipamento para realização do Método CHAPELLE modificado (RAVERDY et al., 1980).

3.2 - TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTO

Uma pasta de cimento endurecida pode ser vista como um conjunto relativamente heterogêneo de partículas, filmes, microcristais e outros elementos sólidos ligados entre si, dentro de uma rede de poros com tamanhos variando numa grande escala de magnitude e contendo, nas primeiras idades, uma solução iônica. A análise da microestrutura da pasta de cimento é de fundamental importância para a identificação da degradação do concreto bem como o estudo das reações que se processam no interior do mesmo. Assim, para melhor entendimento da microestrutura das pastas de cimento endurecidas é necessário utilizar diferentes técnicas para a superfície e para o interior da pasta. Para a obtenção dos resultados pretendidos deve ser feita uma escolha criteriosa das técnicas a serem utilizadas. A Difração de raios X (DRX), a Análise Térmica (TG-DTA) e o MEV com microanálise de raios-X são três das técnicas mais utilizadas para o estudo tanto do cimento anidro quanto dos seus produtos das reações de hidratação.

3.2.1 - Análise das pastas de cimento por DRX

A identificação de minerais (ou fases) pode ser efetuada com o auxílio da Difração de raios X. O fato dos cristais funcionarem como redes de difração para os raios X, à semelhança das redes de difração comuns para a radiação ultravioleta e visível (espectrógrafos óticos), faz com que eles possam ser identificados pela mencionada radiação (PAULON, 1991). Os espaços interplanares (valores de d) constituem características físicas de um material, a exemplo da densidade, índice de refração, ângulo ótico, ângulo de extinção, etc, de maneira que a identificação de um mineral ou mesmo de um membro de uma série isomórfica pode ser feita através de um conjunto de valores de espaços interplanares. A primeira fase na identificação de minerais é a medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos no difratograma. Quando se trabalha com problemas específicos, é aconselhável a confecção de difratogramas padrões para comparar com a amostra em análise. O uso simultâneo de valores de “ d ”, associados a intensidades, representam a maneira usual e mais prática de identificação de minerais.

Na hidratação do cimento Portland, as reações químicas que se dão entre o cimento anidro e a água são complexas por causa de sua natureza multifásica e também pelo efeito simultâneo de várias variáveis (CHATTERJEE, 2001). Padrões típicos de Difração de raios X para cimentos puros às idades iniciais de hidratação são demonstrados na Figura 3.3. Para estudos realizados em pastas com relação a/c na faixa de 0,45 – 0,65 e com as reações de hidratação ocorrendo entre as temperaturas de 15–25°C, a fase etringita aparece para valores de “ d ” de 9,73 Å e 5,61 Å com seus picos aumentando até a idade de 1 dia. Esses picos algumas vezes desaparecem, mas na maioria das vezes permanece inalterado até a idade de 28 dias. No caso do aparecimento da fase AFm com o consumo da etringita ou da fase AFt, novos picos são observados em 2,88 Å e 1,66 Å. Geralmente, a fase Ca(OH)₂ começa a aparecer por volta de 1 dia e é progressivamente intensificada para valores de “ d ” de 4,90 Å, 2,63 Å, 2,28 Å, dominando o padrão dentro de poucos dias. O aparecimento dos cristais de Ca(OH)₂ é acompanhado pela diminuição da quantidade da fase do clínquer anidro, este com valores de “ d ” entre 3,02 Å e 2,60 Å. Algumas vezes, em amostras expostas, o processo de carbonatação é observado em amostras hidratadas na idade de 3 dias, com o aparecimento de carboaluminatos hidratados e calcita os quais aumentam com o tempo.

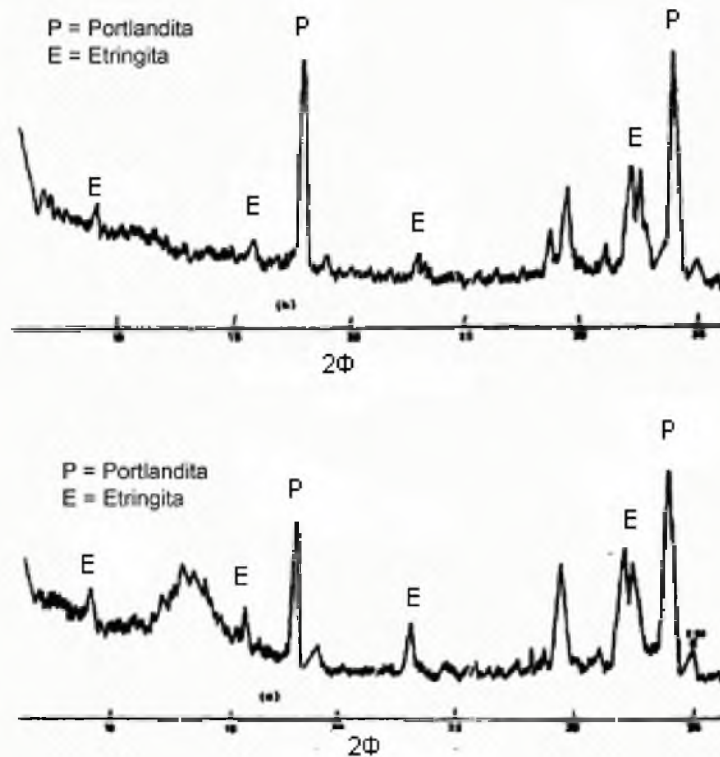


Figura 3.3 - Padrão de difração de raios X para pastas de cimento Portland hidratadas: a) a 1 dia de idade; b) a 7 dias de idade (CHATTERJEE, 2001).

Assume-se que, depois de uma certa parte dos íons Ca^+ serem liberados nos estágios iniciais da hidratação cristalizando-se como pilhas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nos espaços interlamelares, o restante dos íons Ca^+ conduzem a formação do C-S-H com relação Ca/Si entre 1,5 e 2,0 o qual forma estruturas mal cristalizadas ao redor dos núcleos de material anidro. A fase C-S-H criptocristalina aparece como uma faixa difusa entre 2,7-3,1Å acompanhada por um pico a 1,82 Å (CHATTERJEE, 2001).

3.2.2 - Análise das pastas de cimento por TG-DTA

A Termogravimetria (TG) determina as curvas de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. A interpretação dos resultados é feita através da análise da curva formada pelos pontos representando a variação de massa, em função da temperatura (ou do

tempo) correspondente, pela observação dos patamares e das depressões apresentadas, as quais serão comparadas a valores obtidos por substâncias puras (BROWN, 1988).

A análise térmica diferencial (DTA) permite observar fenômenos caloríficos endo ou exotérmicos, que são provocados pelas transformações de transição de fase (fusão, ebulição, sublimação, vaporização ou transição cristalina, desidratação, decomposição, oxidação, redução, destruição da rede cristalina) (VASCONCELOS e GONTIJO, 1997). As instalações mais modernas permitem realizar a análise a vácuo ou em atmosfera controlada, assim como explorá-la simultaneamente com outras técnicas tais como a termogravimetria (TG-DTA). O método consiste em comparar os fenômenos que acontecem com a amostra, em relação a uma substância de referência, a qual deve ser inalterável física e quimicamente no intervalo de temperatura estudada. Ela deve ainda ter uma capacidade calorífica próxima à da amostra.

Na hidratação do cimento Portland alguns produtos podem ser detectados pela aplicação das técnicas de TG e DTA. Gesso não reagido pode ser identificado por picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 140-170°C, o gel de C-S-H a temperaturas abaixo de 150°C, etringita a temperaturas de 120-130°C, hidróxido de cálcio por uma endoterma na faixa de 450-550°C, e carbonato de cálcio a 750-850°C (RAMANCHANDRAN, 2001).

Um novo método de Termogravimetria (TG), que torna possível separar e quantificar a decomposição de diferentes tipos de compostos do cimento hidratado na faixa de água não evaporável (105°-975°C); hidratos, hidróxido de cálcio e produtos da carbonatação, foi desenvolvida e usada no experimento de ATLASSI (1995). A temperatura foi gradualmente elevada até os níveis fixados de temperatura. A cada nível fixado a temperatura foi mantida constante até que ocorresse a fixação da massa. Os passos de temperaturas usados e os correspondentes produtos em decomposição estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Intervalos de temperatura característicos da decomposição de determinados compostos da pasta de cimento Portland hidratada (ATLASSI, 1995).

Intervalo de Temperatura (°C)	Componente Decomposto
0 a 105°C	Água Evaporável
105 a 380°C	Água de hidratação do C-S-H e do CAH
380 a 600°C	Ca(OH) ₂ + CFH + outros produtos da carbonatação que não sejam a calcita
600 a 750°C	Calcita
750 a 975°C	Alguns produtos secundários da hidratação

Segundo TAYLOR (1992), a Termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais adequadas para a determinação da quantidade de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em pastas de silicato de cálcio sendo também aplicada para pastas de cimento Portland. A diferença de massa entre as temperaturas, aproximadamente, de 425 e 550°C é própria da decomposição do Ca(OH)₂ e é, provavelmente, o método mais adequado para a sua determinação. Para pastas de cimento comuns curadas entre 3 e 12 meses, os teores de Ca(OH)₂ encontrados pela termogravimetria apresentam valores típicos entre 15 e 25%.

A Figura 3.4 demonstra uma curva típica de Termogravimetria em uma pasta de cimento madura.

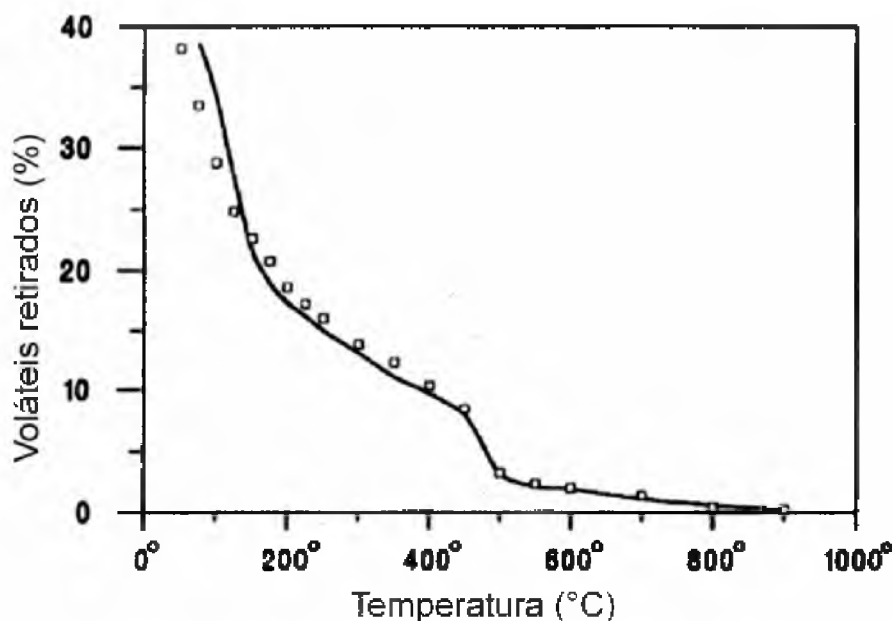


Figura 3.4 - Curvas de termogravimetria para pasta de cimento Portland ($a/c = 0,5$), em cura úmida a 25°C por 14 meses (TAYLOR, 1992).

No estudo realizado por MENG, WIENS e SCHIESSL (1998), o teor de hidróxido de cálcio e a água combinada foram determinados usando análise termogravimétrica (TG). Imediatamente antes dos ensaios, cerca de 50 ml de material foi retirado dos corpos-de-prova da pasta de cimento endurecida, finamente trituradas e armazenadas em isopropanol durante 1 dia até paralisar a hidratação. Os fragmentos da pasta de cimento endurecida devem ser moídos em um disco pulverizador até que não haja resíduo na peneira com malha 0,125mm. O consumo de hidróxido de cálcio próprio da reação pozolânica pode ser determinado diretamente através da comparação com uma mistura de referência. A formação das fases C-S-H podem ser determinadas somente indiretamente, pela subtração do teor de água do Ca(OH)_2 em relação à medida direta do teor total de água quimicamente combinada. Por meio de aproximação, a água residual é considerada como água do C-S-H (água quimicamente combinada nas fases C-S-H), embora também contenha água quimicamente combinada com o aluminato de cálcio hidratado e as fases sulfatos.

A perda ao fogo (P.F) é também denominada perda por calcinação. Essa perda de massa inclui todo constituinte volátil ou volatilizável, este resultante de transformações ocorridas na amostra durante o aquecimento. De modo geral é feita a 1000°C ; outras temperaturas podem ser adotadas dependendo da reação específica de interesse. A água combinada é a água quimicamente ligada no Ca(OH)_2 e C-S-H e é usada frequentemente para avaliar a progressão da hidratação do cimento Portland. Água não evaporável é a água retida por uma pasta de cimento endurecida após submetida a um procedimento de secagem, destinado a remover toda a água livre e, portanto essencialmente é a água quimicamente combinada. Entretanto, como na prática é difícil separar água quimicamente combinada da fisicamente adsorvida, é preferível a designação água não evaporável sob condições especificadas de secagem. A velocidade de hidratação do cimento pode ser estimada pelo teor de água não evaporável, formados a diferentes períodos de hidratação. Segundo TEZUKA e MARTINS (1995), a perda ao fogo é um método adequado para a avaliação da influência da adição do filler calcário na cinética da hidratação do cimento Portland.

3.2.3 - Análise das pastas de cimento por MEV com microanálise de raios-X

A aplicação do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aos materiais à base de cimento é ainda recente e consiste na obtenção de imagens de amostras com

microscópio eletrônico de varredura e na posterior digitalização, binarização e tratamento destas imagens (SATO, 1998). O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não-transparente a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade do foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparências tridimensional.

No microscópio eletrônico de varredura, todas as fases cristalizadas ou não podem ser observadas, utilizando-se tanto os elétrons retroespalhados, quanto os elétrons secundários. Estes, ao contrário dos primeiros, dão uma resolução melhor, dando a noção de profundidade na imagem gerada na tela, porém tem uma penetração mais baixa (VASCONCELOS e GONTIJO, 1997).

A Figura 3.5 demonstra uma micrografia eletrônica típica, obtida em condições que maximizam o contraste para diferenças na composição, utilizando elétrons retroespalhados. Os seguintes tipos de regiões são distinguíveis pelos seus diferentes níveis de cinza e por suas composições determinadas por microanálise de raios X.

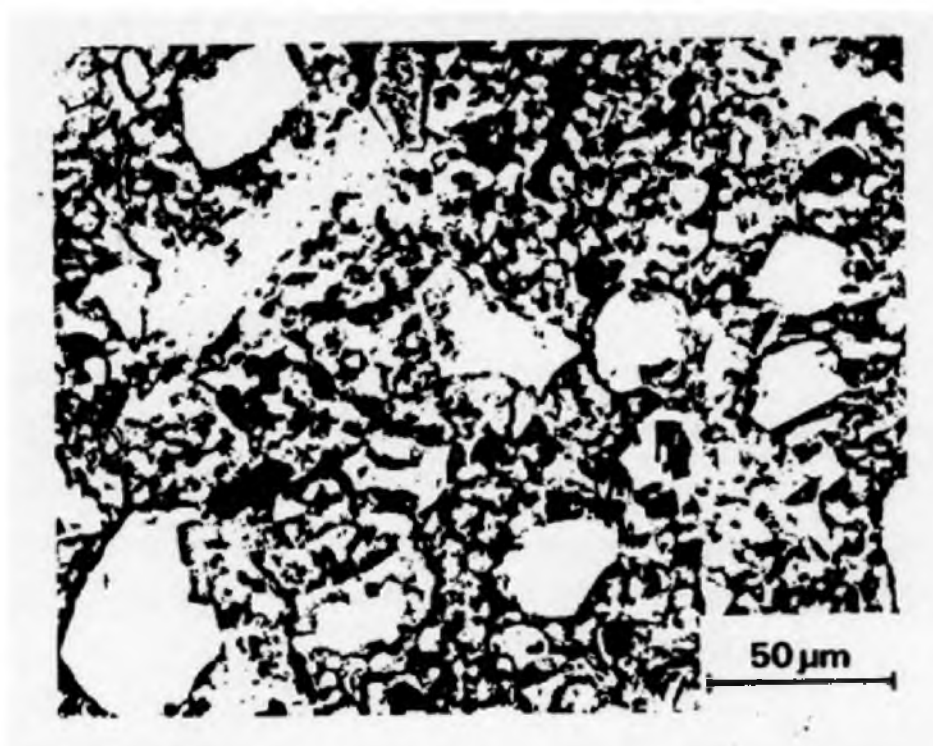


Figura 3.5 - Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados de uma pasta de cimento Portland com idade de 2 meses (TAYLOR, 1992).

1. As áreas mais iluminadas são as fases do clínquer não reagidas. Grãos de cimentos individuais são usualmente poliminerais e, como no clínquer, as fases diferentes dentro deles podem ser distinguíveis pelos seus diferentes níveis de cinza ou por microanálise de raios X.
2. As fases do clínquer são substituídas pelos produtos de hidratação que são formados in situ, as quais aparecem mais escuras na imagem da microscopia eletrônica. Mais evidentes, a alita e a belita são substituídas por um material que se aproxima na composição do C-S-H das pastas de silicato de cálcio, mas a qual tende a ter uma maior relação Ca/Si e contém pequenas quantidades de outros elementos, especialmente alumínio, ferro e enxofre. Inicialmente, esses produtos da hidratação são observados nas beiras do material não hidratado. Com a idade da pasta, o anterior é progressivamente substituído, até no final das contas não restar quantidade significativa.
3. O Ca(OH)_2 pode ser observado como áreas mais escuras do que as fases do clínquer não reagido mas mais iluminados do que os outros produtos da hidratação. Como nas pastas de silicato de cálcio, esses aparecem ter crescido nas regiões inicialmente ocupadas pela água. Eles podem aglomerar pequenos grãos de cimento.
4. O espaço restante, no qual forma-se a matriz em que as regiões parecem estar embebidas, consiste de um material variando no nível de cinza como material similar ao produto in situ para regiões mais escuras representando poros. Esse material é frequentemente chamado de “produto externo”, mas o termo é impreciso, já que ele deve incluir não somente produtos formados nos espaços cheios de água, mas também aqueles formados nos espaços inicialmente ocupados pelo material intersticial ou pelos pequenos grãos de cimento. Para a maioria dos cimentos, a maioria das microanálises individuais dos produtos de hidratação nessas regiões demonstram composições variando entre a do C-S-H e /ou fases AFm ou Ca(OH)_2 .

Segundo SARKAR, AIMIN e JANA (2001), a pasta de cimento com relação água/cimento na faixa de 0,50 a 0,55 consiste nos seguintes produtos de hidratação: (i) Silicato de cálcio hidratados (C-S-H) que correspondem a cerca de 50 a 60% do volume sólido na pasta; (ii) Cristais de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) contribuindo com outros 20 a 25% do volume de

sólidos da pasta; (iii) o restante sendo ocupado pelos sulfoaluminatos de cálcio hidratados AFt (etringita) e AFm (monosulfato), partículas de cimento não completamente hidratadas e a porosidade da pasta. A quantidade de grãos de cimento não completamente hidratadas dependem da finura do cimento, da relação água/cimento, e do grau de hidratação do cimento. A Figura 3.6 ilustra essa microestrutura através da microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários. A microanálise de raios X da fase C-S-H tem demonstrado que a relação molar Ca/Si pode variar dependendo da relação água/cimento ou pela presença de adições minerais na pasta.

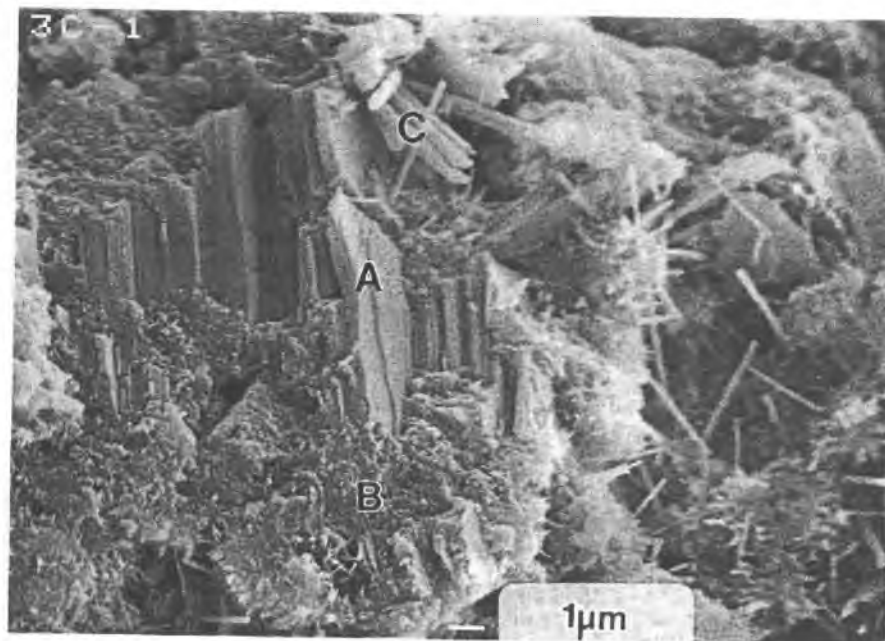


Figura 3.6 - Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários em uma pasta de cimento Portland hidratada com relação a/c = 0,55, onde A = CH, B = C-S-H, e C = agulhas de etringita (SARKAR, AIMIN e JANA, 2001)

O MEV é indicado para a observação da pasta de cimento endurecida e é muito bem complementado pelo analisador X a dispersão de energia. Para que esta técnica de observação tenha êxito é necessário que se identifique muito bem o tipo de informação procurada bem como o nível de precisão. Como dito anteriormente, o princípio de funcionamento do MEV é a emissão eletrônica de um feixe incidente sobre a amostra emitindo diversos sinais, entre os quais se encontram os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados e os fótons X. Esses sinais são captados por detectores apropriados (SILVA, 1992).

O processo de usar a microscopia eletrônica de varredura e um analisador X a dispersão de energia para simultaneamente examinar a morfologia de um objeto e analisar sua composição elementar é chamada de microanálise de raios X. A microanálise de raios X é baseada na detecção dos raios X emitidos por uma amostra sobre investigação e ao fato que todo elemento tem uma emissão característica. Um exemplo da microanálise de raios X aplicado em concreto é dado na Figura 3.7.

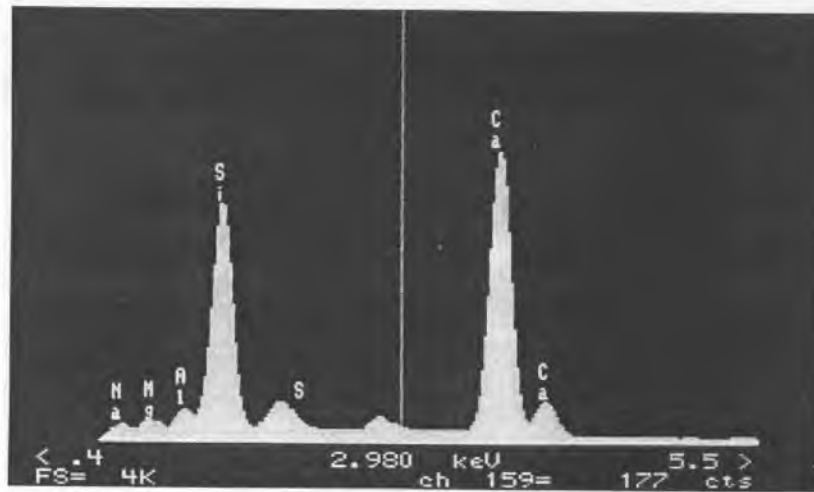


Figura 3.7 - Microanálise de raios X do C-S-H na pasta de cimento hidratado. Cálcio e Si são os picos principais. Traços de Na, Mg, Al e S, estão presentes na forma de impurezas (SARKAR, AIMIN e JANA, 2001).

A determinação da relação C/S do C-S-H de pastas de cimentos com e sem adições minerais tem sido medida por alguns autores com a utilização do MEV com microanálise de raios-X e alguns resultados são dados na Tabela 3.2. Segundo os resultados apresentados, a composição do C-S-H depende da quantidade e do tipo da adição utilizada. A relação C/S do C-S-H das pastas com cimento Portland puro sem adições têm claramente apresentado uma maior relação C/S em seu C-S-H do que as pastas com adições minerais.

Tabela 3.2 - Relação C/S do C-S-H em pastas de cimento com e sem a utilização de adições minerais (DUCHESNE e BERUBE, 1995 - modificado)

Aglomerante	Relação C/S	Referência
CP	2,03	UCHIKAWA (1986)
40% CV	1,01	
40% EAF	1,62	
CP	1,90	UCHIKAWA et al. (1986)
10% SA	1,43	
40% CV	1,32	
40% EAF	1,65	
CP	1,80	REGOURD (1987)
30% SA	0,90	
CP	1,71	RAYMENT (1982)
20% CV	1,55	
CP	2,05	DUCHESNE e BÉRUBÉ (1995)
40% CV-A	1,35	
40% CV-B	1,44	
40% CV-C	1,43	
10% SA-A	1,24	
10% SA-B	1,46	
50% EAF	1,33	

Onde: CP - Cimento Portland puro sem adições

CV - Cinza Volante

SA - Sílica ativa

EAF - Escória de Alto-Forno

4 - PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta tese de doutorado foi elaborado com o objetivo de verificar a influência da substituição das CCAs amorfa e cristalina ao cimento Portland, contribuindo tecnicamente para a consolidação do uso desse material como alternativa de produção de cimentos com características específicas e adequadas para a produção de concretos e argamassas de qualidade ou à produção de concretos e argamassas com este tipo de adição. Para que esse objetivo seja alcançado, alguns aspectos dessa substituição necessitam ser melhor esclarecidos como: a caracterização das CCAs residuais, a reação pozolânica que envolve as CCAs cristalina e amorfa e o efeito da substituição das CCAs cristalina e amorfa ao cimento Portland CP I, composto somente por clínquer e gesso, na microestrutura das pastas dos aglomerantes formados. Dessa forma, a metodologia deste programa experimental foi dividida em 3 (três) fases distintas, mas interligadas. Cada fase tem um objetivo específico que se torna um pré-requisito para a etapa posterior do programa experimental.

4.1 - FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS CCAS RESIDUAIS

O objetivo dessa fase é a caracterização das CCAs residuais produzidas por diferentes indústrias, tanto indústrias de beneficiamento de arroz quanto usinas termoelétricas, e por diferentes processos de queima. O resultado final dessa fase é a seleção de duas CCAs, sendo uma amorfa e outra cristalina, para a utilização nas etapas seguintes do Programa Experimental. O principal requisito para a seleção da CCA residual cristalina é que ela represente bem o universo das CCAs produzidas como resíduo pelas indústrias. A intenção de escolher uma CCA amorfa é justamente servir como padrão de comparação para as etapas seguintes da pesquisa. Desta forma pode-se comparar os resultados obtidos com a incorporação de uma CCA cristalina e de uma CCA amorfa ao cimento, já que a grande maioria da bibliografia analisada trata o teor de material amorfo como o principal parâmetro para a classificação de uma CCA de alta reatividade. Uma sequência de etapas foi estipulada, estando relatada a seguir:

1. Obtenção de 10 (dez) amostras de CCA residual diretamente das indústrias produtoras (Beneficiadoras de arroz e Usinas termoelétricas);

Através da ABIAP (Associação Brasileira das indústrias de arroz parboilizado) e do Sindicato das indústrias de arroz do estado de Goiás, foi possível entrar em contato, via telefone e email, com cerca de 50 beneficiadoras de arroz de diversas partes do país que estão identificados no APÊNDICE A. Essas indústrias foram submetidas a um questionário que tratava das suas principais características em relação à produção da CCA. Assim foi realizado um amplo estudo dos processos de queima utilizados pelas indústrias produtoras do resíduo CCA, de maneira que se pudesse selecionar 10 (dez) destas, que representariam de maneira mais global os principais processos. Dessa forma, caracterizou-se as CCAs residuais que representam o universo do resíduo produzido no país. Na Tabela 4.1 estão listadas as características das 10 (dez) indústrias produtoras do resíduo CCA residual selecionadas para o estudo.

Tabela 4.1 - Características das indústrias produtoras das CCAs residuais

CCAs residuais	Tipo de industria de origem	Cidade/Estado	Observações
CCA 1	Industria de beneficiamento de arroz (Parboilização)	Goiânia - GO	CCA queimada em caldeira
CCA 2	Industria de beneficiamento de arroz	Anápolis - GO	CCA queimada em caldeira
CCA 3	Industria de beneficiamento de arroz	Goiânia - GO	CCA queimada em fomalha
CCA 4	Industria de beneficiamento de arroz (Parboilização)	Tapes - RS	CCA queimada em fomalha
CCA 5	Industria de beneficiamento de arroz	Morro da Fumaça - RS	CCA queimada em fomalha
CCA 6	Usina Termoelétrica	Jaraguá do Sul - SC.	CCA queimada como combustível para geração de energia elétrica sem controle do processo de queima
CCA 7	Usina Termoelétrica	São Gabriel - RS	CCA queimada como combustível para geração de energia elétrica sem controle do processo de queima
CCA 8	Usina Termoelétrica	Itaqui - RS	CCA queimada como combustível para geração de energia elétrica sem controle do processo de queima
CCA 9	Industria de beneficiamento de arroz (Parboilização).	Camaquã - RS	CCA queimada em caldeira
CCA 10	Usina Termoelétrica.	Uruguaiana - RS	CCA queimada como combustível para geração de energia elétrica. Processo de queima controlado para produção de sílica amorfa (amorphosilica).

As CCAs residuais 1, 2, 3, 4, 5 e 9 são produzidas por indústrias beneficiadoras de arroz de diferentes regiões do país, que utilizam a casca de arroz como combustível para geração de energia e calor no processo de secagem ou parboilização dentro das próprias indústrias.

Essas CCAs residuais são queimadas em fornalhas ou caldeiras sem nenhum controle do processo de queima e sua deposição final é um sério problema ambiental para as indústrias produtoras já que não existe uma destinação final para o resíduo. Muitas vezes o material é descartado em terrenos próximos à beneficiadora, às margens de estradas ou jogados clandestinamente em rios. Com a crise de energia no começo dos anos 2000, tem sido incentivado, principalmente na região sul do país, a criação de usinas termoelétricas que utilizam biomassa como combustível. As CCAs residuais 6, 7, 8 e 10 são produzidas por usinas termoelétricas. Essas usinas utilizam o rejeito de outras indústrias para a geração de energia elétrica. No caso das indústrias beneficiadoras de arroz, ocorre a parceria com a usina termoelétrica que utiliza a casca das indústrias beneficiadoras como combustível; em contrapartida a usina gera energia elétrica para a indústria e vende o excedente para a concessionária da região. Dessa maneira, são geradas grandes quantidades do resíduo cinza de casca de arroz que na grande maioria das vezes não tem destinação pela usina. Dentro das CCAs residuais produzidas nas usinas termoelétricas, as cinzas 6, 7 e 8 são produzidas sem controle do processo de queima, formando assim, pela bibliografia analisada, CCAs com alto teor de material cristalino e portanto pouco reativo. Já a CCA 10, também de usina termoelétrica, é produzida com o processo de queima controlado pela usina justamente objetivando a produção de CCA amorfa com alta reatividade. Para MALHOTRA e MEHTA (1996), este tipo de CCA é considerado uma superpozolana com propriedades similares à da sílica ativa.

2. Moagem das 10 (dez) amostras de CCA residual em um moinho de bolas (Abrasão Los Angeles) por um período de 5 horas;

Segundo a bibliografia consultada, a finura é, ao lado do teor de material amorfo, uma das principais características da CCA no que se refere ao desenvolvimento de sua reatividade. Assim, quanto mais finamente dividida, mais reativa é a CCA. O procedimento de moagem foi realizado em um moinho de bolas especificado para o ensaio de Abrasão Los Angeles em agregados graúdos. Foi utilizada como carga abrasiva 12 bolas de aço (6,0 kg) para um total de 2,5 kg de cinza de casca de arroz. O período de 5 horas de moagem no moinho de bolas foi o estipulado tendo em vista os resultados da dissertação de mestrado de REGO (2001), que indicam esse tempo como suficiente para que a CCA residual chegasse à granulometria necessária a fim de alcançar índice de atividade pozolânica com cimento satisfatório. Cabe salientar que a moagem nesse tipo de moinhos de bolas não é eficiente

para a moagem da CCA residual, necessitando de grandes períodos para que a granulometria seja adequada. Dessa forma, esse tipo de moagem serve somente como padrão necessário para que todas as CCAs sejam moídas com a mesma energia de moagem.

3. Caracterização das CCAs residuais pelos seguintes ensaios:

- Índice de atividade pozolânica com cimento CP I;
- Índice de atividade pozolânica com cal;
- Análise química com teor de umidade;
- Difração de raios X;
- Granulometria por raio laser;
- Superfície específica BET;
- Massa específica;
- Finura#325 (via úmida).

Esses ensaios foram os selecionados pois são os que fornecem melhores informações para a caracterização da CCA. Envolvem desde ensaios químicos para caracterização do material em si, como análise química; ensaios físicos do material, como Finura #325, Massa específica, Granulometria a laser e Superfície específica B.E.T; e também ensaios relacionados à atividade pozolânica como Índice de atividade pozolânica com cimento, Índice de atividade pozolânica com a cal e Difração de raios X.

4. Análise dos resultados dos ensaios de caracterização das CCAs residuais;

5. Selecionamento de uma CCA cristalina, que represente o universo das CCAs residuais e de uma CCA amorfa produzida com o processo de queima controlado, para utilização na fase 2 do Programa Experimental

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma que ilustra de maneira sucinta as etapas envolvidas com a fase 1 do programa experimental.

Fase 1 - Caracterização das CCAs residuais

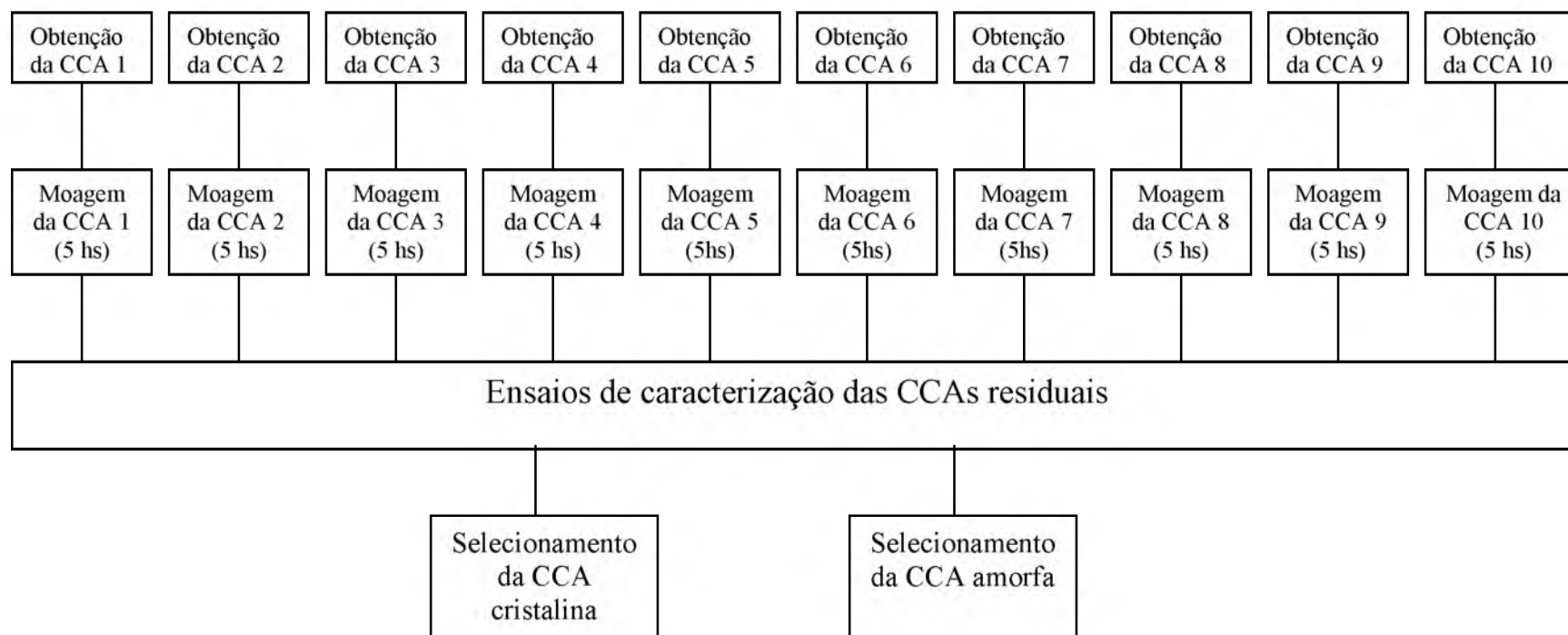


Figura 4.1 - Programa Experimental - Fase 1 - Caracterização das CCAs residuais

4.2 - FASE 2 - REAÇÃO POZOLÂNICA DAS CCAS CRISTALINA E AMORFA

O objetivo dessa fase do programa experimental é investigar a influência do índice de amorfismo (I.A) e do grau de finura sobre a atividade pozolânica das CCAs residuais, dando subsídios para o melhor entendimento da reação pozolânica em questão. Abordando o índice de amorfismo (I.A) da CCA, foram selecionadas duas CCAs, uma cristalina e outra amorfa, na etapa anterior (fase 1) do Programa Experimental. Em relação à finura, ambas CCAs selecionadas foram moídas a 5 (cinco) tempos de moagem diferentes (1, 3, 5, 10 e 20 horas), o que gera 5 (cinco) diferentes granulometrias para cada material. Dessa forma foram avaliadas 10 amostras de CCAs residuais, sendo 5 amorfas e 5 cristalinas, quanto à sua atividade pozolânica. Os ensaios para a determinação da atividade pozolânica abrangem desde ensaios químicos (Fratini e Chapelle) a ensaios relacionados à resistência à compressão (IAP com cimento e IAP com cal). O resultado final dessa fase do programa experimental é a seleção do diâmetro médio das partículas mais adequado para cada tipo de CCA que virá a ser utilizada na fase seguinte do programa experimental.

Para a realização da investigação desejada, uma sequência de etapas foi desenvolvida, estando relatadas a seguir:

1. Obtenção das 2 (duas) CCAs residuais selecionadas diretamente das indústrias produtoras;

Após o selecionamento das 2 (duas) CCAs residuais, foi realizado o contato com as indústrias produtoras das mesmas. Através deste contato foi apresentado a importância da pesquisa para as indústrias em questão, e coletadas cerca de 300kg de cada CCA residual exatamente como retirada dos processos de queima nas indústrias sem nenhum tipo de beneficiamento, que foram utilizadas no restante do programa experimental.

2. Moagem das 2 (duas) CCAs selecionadas, em 5 tempos de moagem diferentes (1, 3, 5, 10 e 20 horas);

A moagem foi realizada no mesmo moinho de bolas especificado para o ensaio de Abrasão Los Angeles em agregados graúdos que fez parte da etapa anterior do Programa Experimental. Foi utilizado como carga abrasiva 12 bolas de aço (6,0 kg) para um total de

2,5kg de cinza de casca de arroz. Os tempos de moagem foram estipulados com o objetivo de fornecer diferentes energias de moagem a mesma CCA residual, levando à obtenção de granulometrias diferentes para cada material.

3. Caracterização das 10 (dez) amostras das CCAs amorfa e cristalina nos diferentes tempos de moagem pelos seguintes ensaios:

- Análise química com teor de umidade;
- Difração de raios X;
- Difração de raios X para determinação do Índice de amorfismo (I.A);
- Granulometria por raio laser;
- Superfície específica BET;
- Massa específica;
- Finura#325 (via úmida);
- Índice de atividade pozolânica com cimento CPI;
- Índice de atividade pozolânica com cal;
- Ensaio de pozolanicidade Fratini;
- Ensaio de pozolanicidade Chapelle Modificado;

4. Análise da influência da finura e do índice de amorfismo (I.A) sobre a atividade pozolânica das CCAs amorfa e cristalina;

5. Selecionamento do diâmetro médio das partículas das CCAs amorfa e cristalina que serão utilizadas na fase 3 do programa experimental;

A Figura 4.2 apresenta um fluxograma que ilustra de maneira sucinta as etapas envolvidas com a fase 2 do programa experimental.

Fase 2 - Reação pozolânica das CCAs cristalina e amorfa

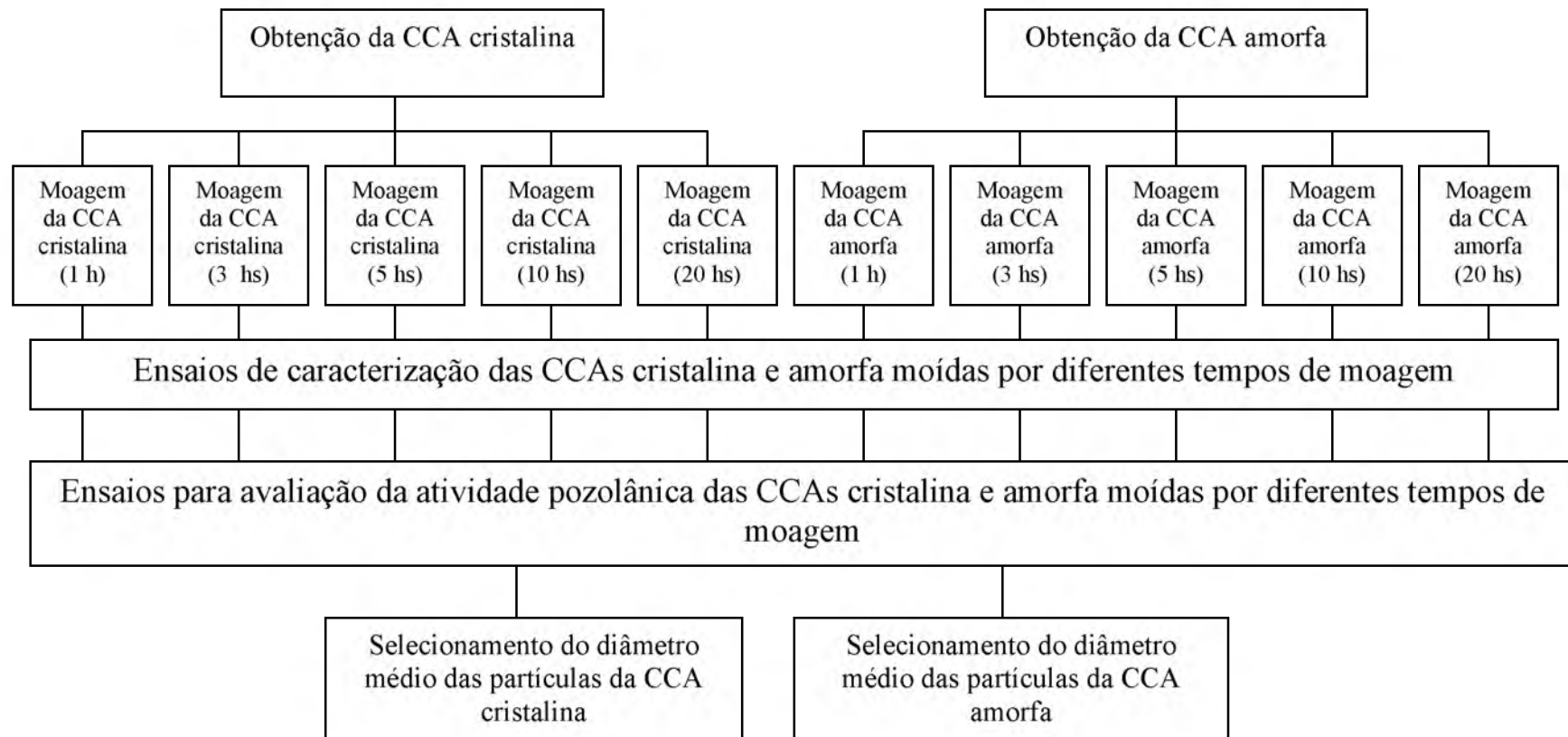


Figura 4.2 - Programa Experimental - Fase 2 - Reação pozolânica das CCAs cristalina e amorfa

4.3 - FASE 3 - MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTOS COMPOSTOS COM AS CCAS CRISTALINA E AMORFA

Essa fase do programa experimental tem como objetivo investigar a influência da substituição da CCA cristalina e amorfa ao cimento Portland. Os aglomerantes formados pela substituição, em diferentes teores, do cimento Portland pelas CCAs cristalina e amorfa foram submetidas a ensaios para a análise das mudanças na microestrutura e do processo de hidratação das pastas. O entendimento da microestrutura dos materiais à base de cimento é a principal chave para o entendimento de suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. A partir disso, é possível estimar o desempenho e desenvolver métodos para produção de materiais com as propriedades necessárias. Segundo AITCIN (2000), é graças ao desenvolvimento de técnicas sofisticadas de caracterização da microestrutura que o conhecimento de concretos e argamassas progrediu muito nos últimos anos. Para a realização da análise desejada uma sequência de etapas foram estipuladas e são descritas a seguir:

4.3.1 - Procedimento de moagem das CCAs amorfa e cristalina

Foi realizado um estudo piloto cujo objetivo foi determinar o procedimento de moagem mais eficiente no moinho de bolas disponível para realização do programa experimental de forma que as CCAs atingissem um diâmetro médio abaixo de $10\mu\text{m}$, tido como o ideal para utilização como adição mineral (MALHOTRA e MEHTA, 1996). Dessa maneira foi determinado que as CCAs amorfa e cristalina seriam moídas nesse moinho de bolas com a carga de 40 bolas de aço com o peso total de 10,50 kg, respectivamente, durante 7 e 6 horas para cada 2,5 kg de CCA. Cabe salientar que a moagem nesse tipo de moinho de bolas não é eficiente para a moagem da CCA, necessitando de grandes períodos para que a granulometria seja adequada. Dessa forma, esse tipo específico de moagem em moinhos de bolas serve somente como padrão necessário para que cada CCA seja moída com a mesma energia de moagem.

4.3.2 - Caracterização das CCAs amorfa e cristalina após procedimento de moagem;

4.3.3 - Composição dos aglomerantes com substituição, em massa, das CCAs amorfa e cristalina em diferentes teores (5%, 10%, 20%), tendo como base o cimento CP I.

Foram formados 7 (sete) composições de aglomerantes:

- cimento CP I (referência);
- 95% cimento CP I + 5% CCA amorfa (CP I-S);
- 90% cimento CP I + 10% CCA amorfa (CP II-Z);
- 80% cimento CP I + 20% CCA amorfa (CPIV);
- 95% cimento CP I + 5% CCA cristalina (CP I-S);
- 90% cimento CP I + 10% CCA cristalina (CP II-Z);
- 80% cimento CP I + 20% CCA cristalina (CP IV).

4.3.4 - Caracterização dos 7 (sete) aglomerantes pelos respectivos tipos de cimentos formados segundo a nomenclatura brasileira:

- Análise química, Análise física, Calor de hidratação e Pozolanicidade Fratini

O conhecimento dos compostos do cimento Portland torna possível a previsão das propriedades do cimento. Mais importante, a manipulação da sua composição pode ser usada para modificar certas propriedades do cimento com o objetivo de se obter um desempenho mais satisfatório para certas aplicações. O cimento Portland comum é o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos, nos teores especificados na Tabela 4.2. Existem no Brasil vários tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição. Os principais tipos oferecidos no mercado e mais empregados nas diversas obras de construção civil são: o cimento Portland comum (CP I) (atualmente não disponível comercialmente), o cimento Portland composto (CPII), o cimento Portland de alto forno (CPIII), Cimento Portland pozolânico (CPIV) e o Cimento Portland de alta resistência inicial (CPV). Todos os tipos de cimento mencionados são regidos por normas da ABNT. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, as exigências químicas e físicas para cada tipo de cimento.

Tabela 4.2 - Composição dos cimentos Portland comuns e compostos

Tipos de cimento Portland	Composição (% em massa)					Norma Brasileira
	Sigla	Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto-forno (sigla E)	Material Pozolânico (sigla Z)	Material Carbonático (sigla F)	
Comum	CPI	100	-			NBR 5732
	CPI-S	99-95	1-5			
Composto	CPII-E	94-56	6-34	-	0-10	NBR 11578
	CPII-Z	94-76	-	6-14	0-10	
	CPII-F	94-90	-	-	6-10	
Alto forno	CPIII	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CPIV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta resistência inicial	CPV-ARI	100-95	-	-	0-5	NBR 5733

Tabela 4.3 - Exigências químicas prescritas nas especificações dos cimentos (NBR 5732, 11578, 5735, 5736, 5733)

Tipo de cimento Portland	Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CPI	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0	-
CPI-S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0	-
CPII-E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-
CPII-Z	≤ 16,0					-
CPII-F	≤ 2,5					-
CPIII	≤ 1,5	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 1,0 (1)
CP IV (2) (3)	Obs. (4)	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	-
CPV-ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5	≤ 3,0	-
				≤ 4,5 (5)		

(1) Ensaio facultativo

(2) A atividade pozolânica do cimento, determinada conforme a NBR 5753, deve ser positiva.

(3) A atividade do material pozolânico, determinada conforme a NBR 5752, deve ser maior que 75%.

(4) O teor de material pozolânico deve ser determinado pelo ensaio de resíduo insolúvel.

(5) O teor de SO₃ igual a 3,5 aplica-se quando C₃A ≤ 8,0 e 4,5% quando C₃A ≥ 8,0%.

Tabela 4.4 - Exigências físicas descritas nas especificações do cimento (NBR 5732, 11578, 5735, 5736, 5733)

Tipo de cimento Portland	Classe	Finura		Tempo de pega (h)		Expansibilidade (mm)		Resistência à compressão (MPa)				
		Resíduo na peneira 75µm (%)	Área específica (m ₂ /Kg)	Início	Fim	A frio	A quente	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
CPI CPI-S	25	≤ 12,00	≥ 240	≥ 1	≤ 10 (1)	≤ 5 (1)	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32	≤ 12,00	≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	-
	40	≤ 10,00	≥ 280						≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	-
CPII-E CPII-Z CPII-F	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10 (1)	≤ 5 (1)	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32	≤ 12,0	≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	-
	40	≤ 10,0	≥ 280						≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	-
CPIII	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 (1)	≤ 5 (1)	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 (1)
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0 (1)
	40								≥ 12,0	≥ 23,0	≥ 40,0	≥ 48,0 (1)
CPIV	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 (1)	≤ 5 (1)	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 (1)
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32	≥ 40,0 (1)
CPV-ARI		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤ 10 (1)	≤ 5 (1)	≤ 5	=> 14,0	≥ 24,0	≥ 34,0	-	-

(1) Ensaio facultativo

(2) Outras características podem ser exigidas como calor de hidratação, inibição da expansão devido a reação álcali-agregado, resistência a meios agressivos, tempo máximo de início de pega

4.3.5 - Realização de ensaios relacionados à análise da microestrutura das pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relações a/agl de 0,35 e 0,50 para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias:

- Resistência à compressão,
- Difração de raios X (DRX),
- Análise térmica (TG-DTA),
- MEV com microanálise de raios-X.

4.3.5.1 - Variáveis analisadas

Dentro dessa fase do programa experimental, para que sejam alcançadas as metas desejadas, faz-se necessário a seleção das variáveis independentes e seus campos de variações, assim como a definição das variáveis dependentes.

a) Variáveis independentes: São aquelas inerentes à própria constituição da pasta, ou seja, as que determinam o seu grau de compactação ou relação sólido/espaço da pasta ao longo do tempo.

a . 1) Relação a/agl, em massa, as quais são mantidas fixas para todos as pastas no experimento.

- $a/agl = 0,35$ e $a/agl = 0,50$ para os ensaios de Resistência à compressão, DRX e TG-DTA;
- $a/agl = 0,50$ para os ensaios de MEV com microanálise de raios-X

a . 2) Idade dos ensaios.

- 1, 7, 28 e 91 dias para os ensaios de Resistência à compressão, DRX, TG-DTA,
- 91 dias para os ensaios de MEV com microanálise de raios-X;

a. 3) Teor de substituição do cimento pelas CCAs cristalina e amorfa,

- 4 (quatro níveis) para cada CCA nos ensaios de Resistência à compressão, DRX e TG-DTA;

0%, 5%, 10% e 20%

- 2 níveis para cada CCA nos ensaios de MEV com microanálise de raios-X
0% e 20%

b) Variáveis dependentes:

b.1) Resistência à compressão das pastas;

b.2) Produtos da hidratação das pastas dos aglomerantes: Teor de hidróxido de cálcio (T.CH), perda ao fogo (P.F), quantidade de cristobalita, obtidos pelos ensaios de Difração de raios X (DRX) e Análise Térmica (TG-DTA);

b.3) Relação C/S semiquantitativa do C-S-H das pastas dos aglomerantes, obtidos através dos ensaios de MEV com microanálise de raios-X.

Os ensaios de Resistência à compressão, DRX e TG-DTA foram realizados às idades de 1, 7, 28 e 91 dias, gerando 56 amostras para cada um desses ensaios. Foram moldados 6 corpos-de-prova 5x10cm para cada ensaio de Resistência à compressão das pastas dos aglomerantes a cada idade determinada. Da parte central de um desses corpos-de-prova rompidos foram retirados cerca de 50g da pasta que foi submetida aos ensaios de DRX e TG-DTA. Dessa forma foram moldados 30 corpos-de-prova para cada um dos 7 aglomerantes e para cada uma das 2 (duas) relações a/agl, totalizando 420 corpos-de-prova 5x10cm. A hidratação das pastas foi paralisada nas idades estipuladas pela imersão das amostras em acetona. Os ensaios de MEV com microanálise de raios-X para determinação semiquantitativa da relação C/S do C-S-H das pastas foram realizados com as pastas de referência e com 20% de substituição pelas CCAs amorfa e cristalina a 91 dias de hidratação com relação a/agl = 0,50, totalizando 3 (três) corpos-de-prova. Foram retiradas de cada corpo-de-prova 2 (duas) amostras para preparação com seção polida.

4.3.5.2 - Preparação de amostras e condições de utilização dos equipamentos de DRX, TG-DTA e MEV com microanálise de raios-X

A preparação das amostras para realização dos ensaios de DRX, TG-DTA e MEV com microanálise de raios X obedeceu uma seqüência de atividades que estão listadas abaixo:

a) Moldagem de corpos-de-prova (cps) 5x10cm com pastas dos 7 (sete) aglomerantes relatados acima com relação a/agl = 0,50 e 0,35. Os traços das pastas analisadas são dados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Traços utilizados na dosagem dos corpos-de-prova de pasta dos aglomerantes

Relação a/agl	Teor de substituição	Cimento CP I	CCA amorfa	CCA cristalina	Relação a/c
0,35	100% CP I	1	-----	-----	0,35
	5% CCA a	1	0,0526	-----	0,368
	10% CCA a	1	0,111	-----	0,388
	20% CCA a	1	0,25	-----	0,437
	5% CCA c	1	-----	0,0526	0,368
	10% CCA c	1	-----	0,111	0,388
	20% CCA c	1	-----	0,25	0,437
0,50	100% CP I	1	-----	-----	0,50
	5% CCA a	1	0,0526	-----	0,526
	10% CCA a	1	0,111	-----	0,555
	20% CCA a	1	0,25	-----	0,625
	5% CCA c	1	-----	0,0526	0,526
	10% CCA c	1	-----	0,111	0,555
	20% CCA c	1	-----	0,25	0,625

b) Armazenamento dos cps em câmara úmida até a idade dos ensaios;

c) Ensaios de resistência à compressão a idade estipulada e retirada de amostras da parte interna dos cps;

d) Paralisação da hidratação das amostras de pasta, imergindo-as em acetona durante 30 minutos e secagem em estufa a 100°C durante 1 hora;

e) Preparação das amostras para os ensaios de DRX, TG-DTA e MEV com microanálise raios-X;

As amostras quando preparadas para os ensaios de DRX e TG-DTA foram quebradas com martelo e em seguida trituradas em gral de porcelana. O equipamento utilizado nos ensaios de DRX foi um Difratorômetro RIGAKU modelo Geigeflex T/Max, operando com tubo de cobre e filtro de níquel em 40 KV e 20mA. Sua varredura foi de 2° a 70° a velocidade de 2° por minuto. Os experimentos dos ensaios de TG-DTA foram realizados em um equipamento de análises térmicas simultâneas DSC-TG, modelo SDT 2960, da TA Instruments. Foi utilizado como porta amostra um cadinho de alumina, e óxido de alumínio como referência para as análises. Todas as aquisições foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, partindo da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até 1000°C, sob fluxo contínuo de N₂ (110 cm³/min). A determinação da relação C/S do C-S-H foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura do modelo LEICA S440i Operator Manual. Para a detecção das diferentes fases presentes pelo tom de cinza foi utilizado detectores de elétrons retroespalhados (BSE). Já para a microanálise semiquantitativa da relação C/S do C-S-H foi utilizado a espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDX) em um aparelho da Marca OXFORD Link, usando uma voltagem de 20kV. As microanálises foram realizadas em ampliação de 8000x, sendo determinadas 25 microanálises em pontos aleatórios em regiões com provável presença de C-S-H para cada amostra analisada. Sempre antes das microanálises foi realizada a calibração utilizando um padrão de cobalto puro. O tempo de aquisição de cada microanálise foi de 100 segundos.

f) Realização dos ensaios de DRX, TG-DTA das pastas dos 7 aglomerantes e MEV com microanálise de raios-X somente para as pastas estipuladas;

g) Análise dos resultados dos ensaios de DRX, TG-DTA e MEV com microanálise de raios-X.

4.3.6 - Realização de ensaios de resistência à compressão de argamassas com os 7 (sete) aglomerantes e relações a/agl = 0,35 e 0,50;

Os ensaios foram realizados adaptando a norma NBR 7215/1996 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, às relações a/agl determinadas. A determinação da resistência à compressão de argamassas pretende servir de comparação com a resistência à compressão das pastas com os 7 (sete) aglomerantes analisados. Os traços das argamassas analisadas são dados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Traços utilizados na dosagem dos corpos-de-prova de argamassa dos aglomerantes

Relação a/agl	Teor de substituição	Cimento CP I	CCA amorfa	CCA cristalina	Areia normal	Aditivo (Superplas.)	Relação a/c
0,35	100% CP I	1	—	—	2,702	0,015	0,35
	5% CCA a	1	0,0526	—	2,845	0,0157	0,368
	10% CCA a	1	0,111	—	3,003	0,0166	0,388
	20% CCA a	1	0,25	—	3,378	0,0187	0,437
	5% CCA c	1	—	0,0526	2,845	0,0157	0,368
	10% CCA c	1	—	0,111	3,003	0,0166	0,388
	20% CCA c	1	—	0,25	3,378	0,0187	0,437
0,50	100% CP I	1	—	—	3,032	—	0,50
	5% CCA a	1	0,0526	—	3,191	—	0,526
	10% CCA a	1	0,111	—	3,369	—	0,555
	20% CCA a	1	0,25	—	3,790	—	0,625
	5% CCA c	1	—	0,0526	3,191	—	0,526
	10% CCA c	1	—	0,111	3,369	—	0,555
	20% CCA c	1	—	0,25	3,790	—	0,625

A Figura 4.3 mostra um fluxograma que ilustra o planejamento dos experimentos referentes à fase 3 do programa experimental.

Fase 3 - Microestrutura das pastas de cimentos compostos com as CCAs cristalina e amorfa.

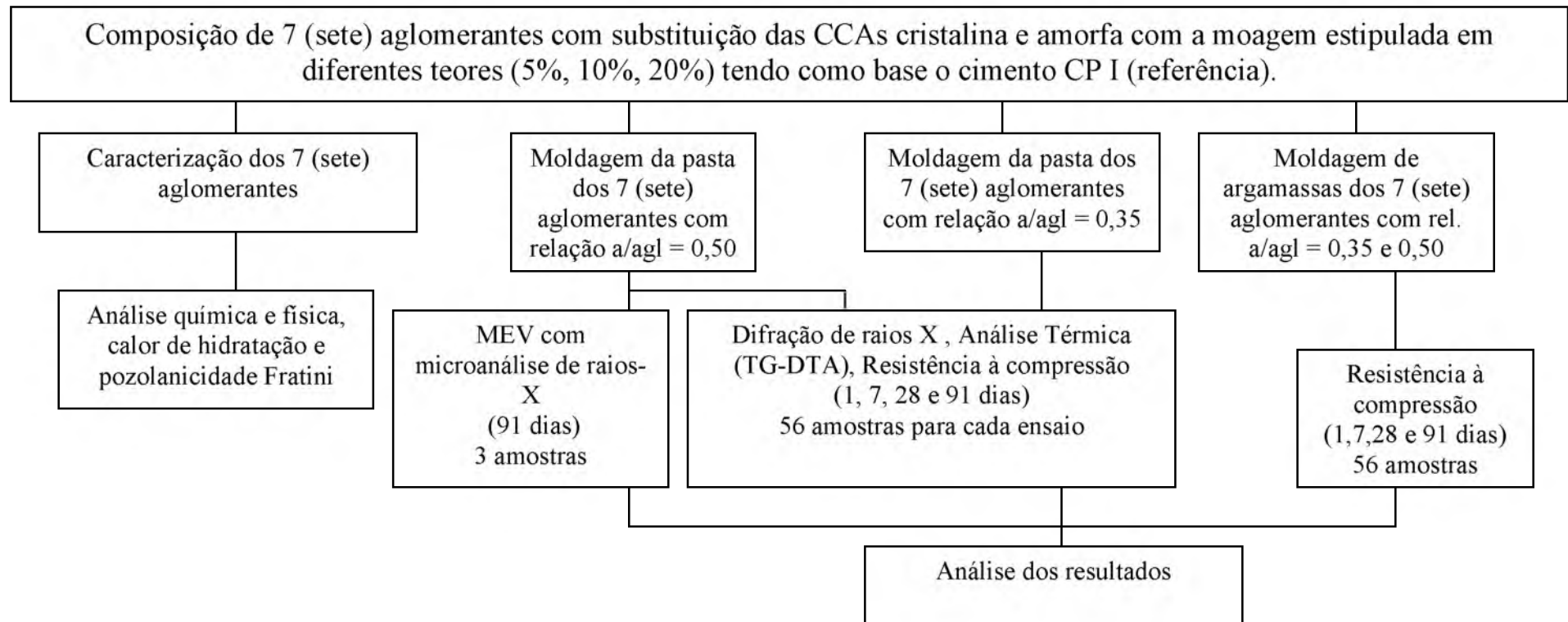


Figura 4.8 - Programa Experimental - Fase 3 - Microestrutura das pastas de cimentos compostos com as CCAs cristalina e amorfa.

5 - APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS CCAS RESIDUAIS

Os resultados dos ensaios de caracterização das CCAs residuais são apresentados na Tabela 5.1. Ressalta-se que as CCAs sofreram moagem em moinho de bolas por 5 horas. Esses ensaios propostos foram selecionados porque são os que fornecem melhores informações para a caracterização da CCA, envolvendo desde ensaios químicos, físicos e também ensaios relacionados à atividade pozolânica.

5.1.1 - Massa específica

A massa específica das amostras de CCA residual se encontram entre 2,10 e 2,30 g/cm³, que são valores tidos como normais segundo COOK (1984).

5.1.2 - Composição química

O teor de perda ao fogo das amostras de CCAs residuais apresentaram valores menores que 15%. Através deste parâmetro, pode-se determinar a quantidade de material não queimado nas amostras. Segundo UCHIKAWA (1986), valores de perda ao fogo maiores de 15% indicam grande quantidade de CCA não queimada, o que pode diminuir a reatividade da pozolana.

O teor de sílica nas amostras é muito importante, pois será o SiO₂ que reagirá com o Ca(OH)₂ proveniente da hidratação dos silicatos para a formação de compostos com propriedades aglomerantes. As CCAs residuais apresentaram altos teores de sílica entre 80% e 90%. As principais impurezas encontradas nas CCAs residuais foram o óxido de magnésio e potássio com valores geralmente menores, respectivamente, que 1,5 e 2,0%. O teor de óxido de potássio depende da quantidade de fertilizante utilizado durante o plantio do arroz (PRUDÊNCIO e SANTOS, 1998). O equivalente alcalino das cinzas apresenta valores menores que 1,5%. Esse parâmetro pode influenciar o equivalente alcalino do cimento fabricado com adição da CCA residual.

Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCAs residuais

Propriedades Determinadas		CCAs residuais										
		CCA 1	CCA 2	CCA 3	CCA 4	CCA 5	CCA 6	CCA 7	CCA 8	CCA 9	CCA 10	
Industria de origem		BA	BA	BA	BA	BA	UT	UT	UT	BA	UT	
Massa Específica (g/cm ³)		2,24	2,21	2,20	2,12	2,12	2,16	2,11	2,21	2,13	2,11	
Análise química. Componentes químicos (%).	Perda ao fogo	3,38	6,02	2,39	13,78	11,86	12,03	15,20	4,85	13,27	9,81	
	Óxido de magnésio (MgO)	1,31	1,52	0,86	0,56	1,21	1,11	0,61	0,66	1,01	0,40	
	Dióxido de silício (SiO ₂)	89,08	85,00	90,25	82,62	83,12	81,58	79,13	89,20	81,30	84,95	
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	1,19	1,27	0,92	0,10	0,40	0,44	0,30	0,42	0,44	0,32	
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,65	0,15	0,14	0,51	0,08	0,37	0,69	0,50	0,15	0,45	
	Óxido de cálcio (CaO)	1,83	1,55	1,48	0,91	1,05	0,98	0,84	0,91	0,91	0,84	
	Álcalis totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,17	0,19	0,19	0,21	0,13	0,07	0,15	0,04	0,10	0,21
		Óxido de potássio (K ₂ O)	1,17	2,06	1,89	0,15	0,14	0,84	0,58	0,89	0,36	0,50
		Equiv. alcalino	0,94	1,55	1,43	0,31	0,22	0,62	0,53	0,63	0,34	0,54
Índice de ativ. Pozol. c/ cimento CPI (%).		80,1	79,9	81,6	71,5	75,2	77,9	76,4	85,6	80,1	81,9	
Índice de ativ. Pozol. c/ cal (MPa)		5,4	5,8	6,3	5,9	6,0	4,8	4,9	6,3	5,4	7,8	
Teor de umidade em materiais pozolânicos (%)		1,06	1,00	0,72	1,39	1,09	0,48	1,80	0,80	1,88	2,05	
Granulometria a laser	Dimensão média. (µm)	12,22	9,43	12,61	17,19	17,39	15,05	17,05	13,38	15,87	15,80	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas. (µm)	2,01	1,49	2,07	2,66	2,54	2,29	2,51	1,99	2,33	2,37	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas. (µm)	39,41	26,61	39,61	49,60	48,25	44,71	48,88	43,25	46,80	48,14	
Finura	Resíduo na peneira 325 (%)	12,4	12,6	16,0	19,1	17,0	19,6	17,0	13,9	14,5	18,0	
Superfície específica B.E.T (m ² /g)		6,71	4,01	5,10	21,20	21,33	9,99	14,23	5,30	13,68	15,97	
Difração de raios X		Crist.	Crist.	Crist.	Amorf.	Crist.	Amorf.	Amorf.	Crist.	Crist.	Amorf.	
Observações		QNC	QNC	QNC	QNC	QNC	QNC	QNC	QNC	QNC	QC	

UT - Usina Termoeletrica

BA - Beneficiador de arroz

QNC - Queima não controlada

QC - Queima controlada

Crist. - CCA predominantemente cristalina

Amorf. - CCA predominantemente amorfa

5.1.3 - Granulometria e finura

Os resultados dos ensaios de dimensão média, superfície específica B.E.T e do resíduo na peneira 325 das CCAs residuais quando moídas por 5 horas são dados na Figura 5.1. Segundo o ensaio de granulometria por raio laser a dimensão média das partículas das CCAs residuais quando moídas durante 5 horas no moinho de bolas foi entre 9,4 e 17 μ m. Diversos autores relatam que a dimensão média das partículas de CCA ideal para sua utilização como adição mineral é menor do que 10 μ m (MALHOTRA e MEHTA, 1996). O resíduo na peneira 325 das CCAs residuais apresentou valores menores que 20%. Os ensaios de superfície específica B.E.T demonstram que a superfície específica das CCAs residuais variaram entre os valores de 4 a 21 m²/g. Esses resultados indicam uma grande variação na superfície específica das CCAs dependendo do processo de queima utilizado. Segundo BARTHA e HUPPERTZ (1977), quando a CCA é queimada de maneira controlada, ela demonstra uma estrutura celular, porosa e com alta superfície específica. À medida que a temperatura de queima vai aumentando ocorre um tamponamento dessa estrutura celular, o que conseqüentemente diminui a superfície específica da CCA.

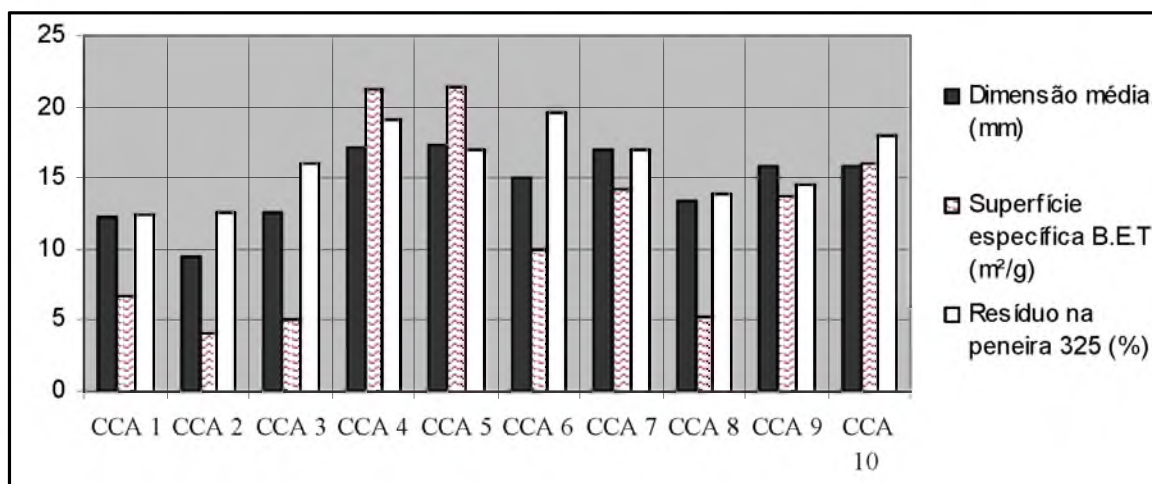


Figura 5.1 - Resultados dos ensaios de dimensão média, superfície específica B.E.T e do resíduo na peneira 325 das CCAs residuais quando moídas por 5 horas

5.1.4 - DRX e Atividade Pozolânica

A maioria das CCAs residuais produzidas por processo de queima não controlado apresentou presença de picos no difratograma de raios X, caracterizando a sua estrutura

predominantemente cristalina e portanto menos reativa (MEHTA e PITT, 1977; COOK et al. (1976); DASS, 1983; JAMES e RAO, 1986; entre outros). Os difratogramas de raios-X dessas 10 (dez) CCAs residuais são apresentados no APÊNDICE B. A principal estrutura cristalina detectada foi a cristobalita. Algumas CCAs apresentaram pequena presença de picos no difratograma, o que caracteriza sua estrutura predominantemente amorfa. Já a CCA 10 produzida com controle do processo de queima confirmou a expectativa de produção de cinza amorfa sem a presença de picos no difratograma. Cinzas de casca de arroz com essas características são consideradas superpozolanas com propriedades similares às da sílica ativa.

As CCAs residuais moídas por 5 horas apresentaram o índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento CP I geralmente entre 71 e 85%, o que segundo a NBR 5752/1992 já classifica o material como pozolânico. Cabe salientar que esses valores de IAP com cimento foram alcançados mesmo com diâmetros médios entre 9,4 e 17 μ m, maiores do que o tido como o ideal, menor que 10 μ m, segundo MEHTA e MALHOTRA (1996). As CCAs residuais com estrutura cristalina apresentaram IAP com a cal entre 5,0 e 6,5 MPa. Já a CCA residual 10 com estrutura amorfa apresentou IAP com a cal de 7,8 MPa demonstrando a maior reatividade desse tipo de CCA. Chama-se atenção para o fato que uma maior superfície específica da CCA não representou, necessariamente, em uma melhoria em suas propriedades pozolânicas. Provavelmente este comportamento se dá devido a grande quantidade de sílica cristalina presente nessas CCAs, inibindo sua reatividade.

5.1.5 - Seleção das CCAs amorfa e cristalina

O objetivo dessa fase da pesquisa foi selecionar uma CCA cristalina e uma CCA amorfa para que sejam comparadas suas propriedades e características quando incorporadas ao cimento Portland nas demais fases.

Dessa forma a CCA cristalina selecionada foi a CCA 8. As razões para essa escolha foram:

- Essa CCA apresenta resultados dos ensaios de caracterização dentro da amplitude dos valores das demais CCAs produzidas sem controle do processo de queima, fazendo com que se caracterize todo esse universo de resíduo;

- Dentro dos ensaios de Difração de raios X, a CCA 8 foi a que apresentou a maior quantidade de picos no difratograma de raios X, apresentando uma grande quantidade de material com estrutura cristalina, como pode ser observado na Figura 5.1.

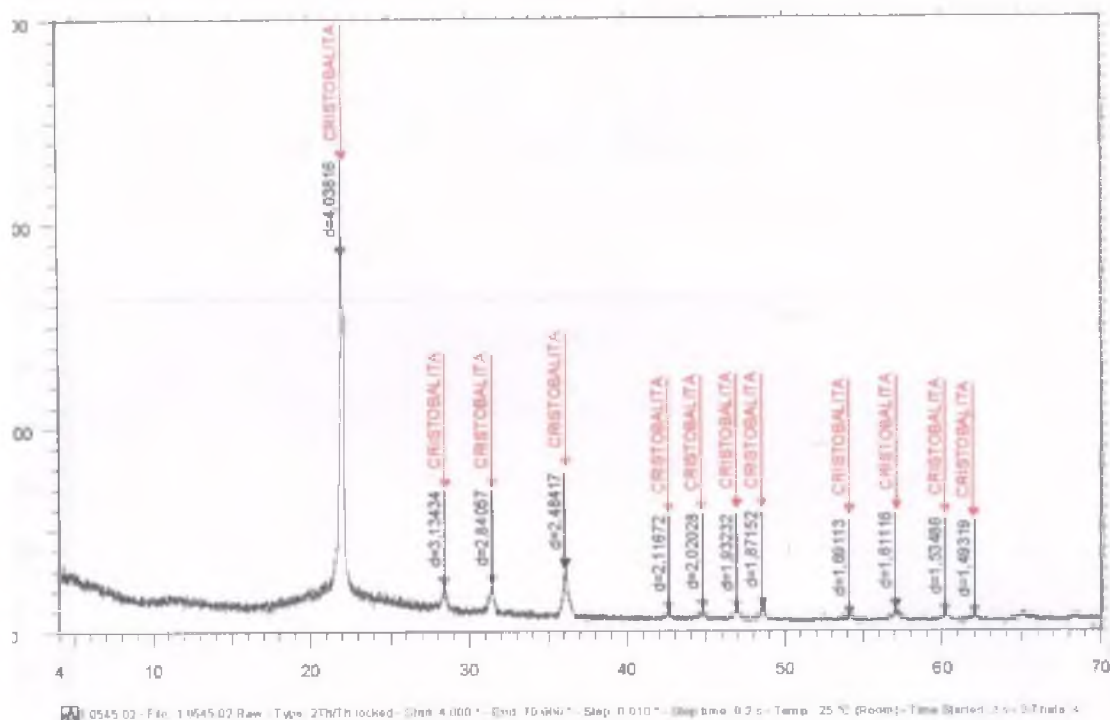


Figura 5.2 - Difratograma de raios X da CCA 8.

- Existe grande quantidade desse resíduo nas usinas termoeletricas. Segundo a própria industria são produzidas cerca de 30 t/dia de cinza de casca de arroz de baixa massa especifica e, portanto, necessitando de grandes áreas para rejeito.

A CCA amorfa selecionada foi a CCA 10. Essa CCA é produzida por uma usina termoeletrica com controle do processo de queima tendo como objetivo a produção de material com estrutura amorfa, como confirmado pelo difratograma da Figura 5.2, para utilização como pozolana altamente reativa. Dessa maneira a seleção dessa CCA para continuidade da pesquisa também serve para comprovação das potencialidades desse material visando a sua produção em caráter industrial.

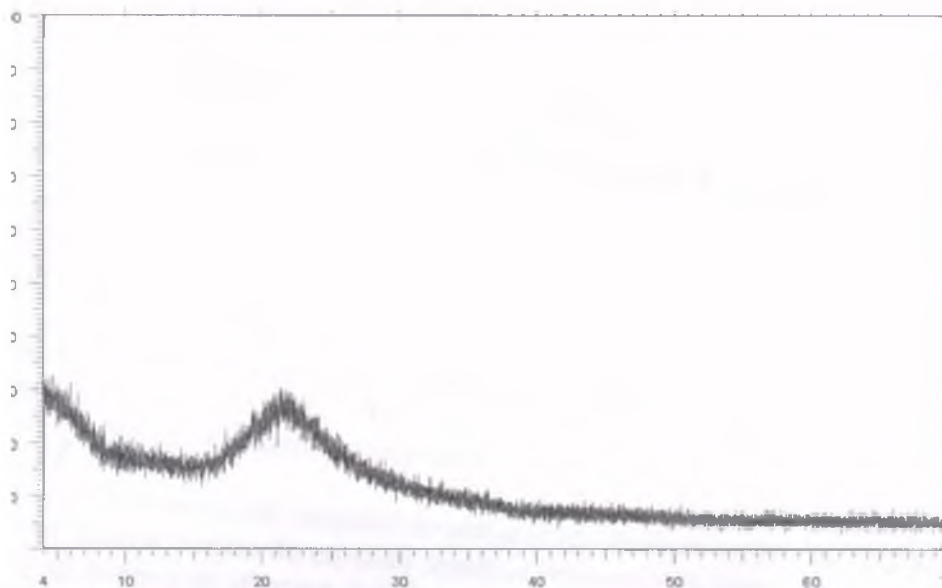


Figura 5.3 - Difratoograma de raios X da CCA 10.

5. 2 - FASE 2 - REAÇÃO POZOLÂNICA DAS CCAS AMORFA E CRISTALINA

5. 2. 1 - Caracterização da CCA amorfa e da CCA cristalina com diferentes tempos de moagem

Os resultados dos ensaios relacionados à caracterização das CCAs cristalina e amorfa moídas por diferentes tempos de moagem são apresentados na Tabela 5.2.

5.2.1.1 - Massa específica

Conforme esperado, a CCA amorfa não apresentou variação da massa específica com o aumento do tempo de moagem, sempre com valores próximos de $2,12\text{g/cm}^3$. Já a massa específica da CCA cristalina aumentou com o aumento do tempo de moagem de valores de $2,17\text{g/cm}^3$ para 1 e 3 horas de moagem até $2,22\text{g/cm}^3$ para 10 e 20 horas de moagem, provavelmente devido ao aumento do teor de ferro (Fe_2O_3) nessas CCAs cristalinas proveniente de um desgaste maior nas bolas utilizadas no procedimento de moagem.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCAs cristalina e amorfa com diferentes tempo de moagem

Propriedades Determinadas		CCA amorfa					CCA cristalina					
		1 hora	3 horas	5 horas	10 horas	20 horas	1 hora	3 horas	5 horas	10 horas	20 horas	
Massa Específica (g/cm ³)		2,11	2,11	2,12	2,14	2,12	2,17	2,17	2,19	2,22	2,22	
Análise química. Componentes químicos (%).	Perda ao fogo	8,02	7,94	8,03	7,79	8,10	6,00	5,69	5,59	4,96	5,26	
	Óxido de magnésio (MgO)	0,41	0,41	0,42	0,40	0,41	0,33	0,28	0,49	0,41	0,40	
	Dióxido de silício (SiO ₂)	87,00	87,32	87,08	86,38	86,72	87,65	88,25	88,88	88,82	88,88	
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,13	0,10	0,11	0,12	0,23	0,17	0,13	0,14	0,27	0,59	
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
	Óxido de cálcio (CaO)	1,05	0,70	0,70	1,05	0,70	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	
	Álcalis totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,11	0,16	0,18	0,19	0,13	0,07	0,11	0,10	0,10	0,08
		Óxido de potássio (K ₂ O)	1,05	0,99	1,40	1,54	1,27	1,43	1,46	1,55	1,30	1,38
Equiv. alcalino		0,80	0,81	1,10	1,20	0,97	1,01	1,07	1,12	0,96	0,99	
Teor de umidade em materiais pozzolânicos (%)		0,93	0,95	0,78	0,86	0,90	0,49	0,33	0,29	0,25	0,28	
Granulometria a laser	Dimensão média. (µm)	25,91	19,58	16,86	13,49	10,66	26,94	17,46	13,64	9,94	7,01	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas. (µm)	3,74	2,70	2,34	1,97	1,69	4,13	2,44	1,99	1,61	1,21	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas. (µm)	61,88	55,36	50,44	44,90	38,59	64,66	50,93	43,50	37,34	28,61	
	Porcentagem de partículas menores que 5µm (%)	13,22	18,10	20,89	25,25	30,22	11,95	19,89	24,87	31,99	42,65	
Finura	Resíduo na peneira 325 (%)	37,2	26,2	21,6	17,2	16,4	31,2	17,6	13,5	8,8	8,6	
Superfície específica B.E.T (m ² /g)		33,24	32,49	32,84	31,14	24,37	8,14	6,77	6,62	7,81	8,72	
Índice de amorfismo (%)		100%	100%	100%	100%	100%	6,35%	6,35%	6,35%	6,35%	6,35%	

5.2.1.2 - Análise Química

A perda ao fogo das amostras de CCA amorfa, que determina a quantidade de material não queimado, foi de 8%, enquanto a da CCA cristalina ficou em 5,50%. Esta diferença na perda ao fogo justifica a maior massa específica da CCA cristalina em comparação a CCA amorfa. Quanto maior o teor de material não queimado, que é composto principalmente por matéria orgânica (celulose e lignina) de menor massa específica, menor a massa específica da CCA (MEHTA, 1992). O teor de sílica da CCA amorfa é de 87% e da CCA cristalina de 88%. Segundo MEHTA e MALHOTRA (1996), o teor de sílica presente na CCA, dependendo do teor de carbono não queimado, pode variar entre 80 a 95%. Quanto maior o teor de sílica de uma mesma pozolana maior é sua atividade pozolânica. A maior impureza presente foi o óxido de potássio com valores maiores que 1,00% e equivalente alcalino de 1,00%. Esse valor pode ser importante em relação ao equivalente alcalino do cimento fabricado com essa adição, sendo este um parâmetro importante no controle da reação álcali-agregado.

5.2.1.3 - Índice de amorfismo (I.A)

O índice de amorfismo (I.A) serve como indicativo da porcentagem de sílica amorfa presente nas amostras. O Procedimento para determinação do I.A por DRX dessas amostras está listado no APÊNDICE C. A CCA amorfa apresentou índice de amorfismo de 100%, enquanto a CCA cristalina apresentou 6,35%. Esses resultados mostram adequabilidade das amostras da pesquisa, já que um dos seus objetivos foi comparar o comportamento de uma CCA extremamente amorfa e de uma CCA extremamente cristalina. Convém chamar a atenção para o trabalho de PAYA et al. (2001), que estudou a porcentagem de material amorfo em diferentes CCAs por métodos químicos. Nesse trabalho, os autores também obtiveram, nas CCAs mais cristalinas, baixos resultados de quantidade de sílica amorfa, em torno de 8%, próximo ao resultado encontrado pelo método com DRX quantitativa, corroborando com os resultados apresentados.

5.2.1.4 - Granulometria

Os resultados da determinação do dimensão média (μm) pela granulometria a laser das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem são mostrados na Figura 5.4. A dimensão média das partículas de CCA amorfa diminuiu a medida que aumentou o tempo de moagem entre valores de $25,91\mu\text{m}$ para 1 hora de moagem até valores de $10,66\mu\text{m}$ para 20 horas de moagem no moinho de bolas. O mesmo aconteceu para a CCA cristalina com a dimensão média de $26,94\mu\text{m}$ para 1 hora de moagem até $7,01\mu\text{m}$ para 20 horas de moagem no moinho de bolas. Cabe salientar que a CCA cristalina se mostrou mais friável à moagem em moinho de bolas do que a CCA amorfa, alcançando menores diâmetros médios quando moídas com a mesma energia de moagem. A porcentagem de partículas abaixo de $5\mu\text{m}$, como era esperado, aumenta com o aumento do tempo de moagem, sendo este efeito maior para a CCA cristalina. Esse parâmetro pode ser de muita importância, pois são justamente as partículas com menores dimensões as mais reativas. O resultado dos resíduos na peneira 325 confirmam os resultados da granulometria a laser com a diminuição da porcentagem do resíduo retido com o aumento do tempo de moagem e também a maior capacidade de moagem da CCA cristalina.

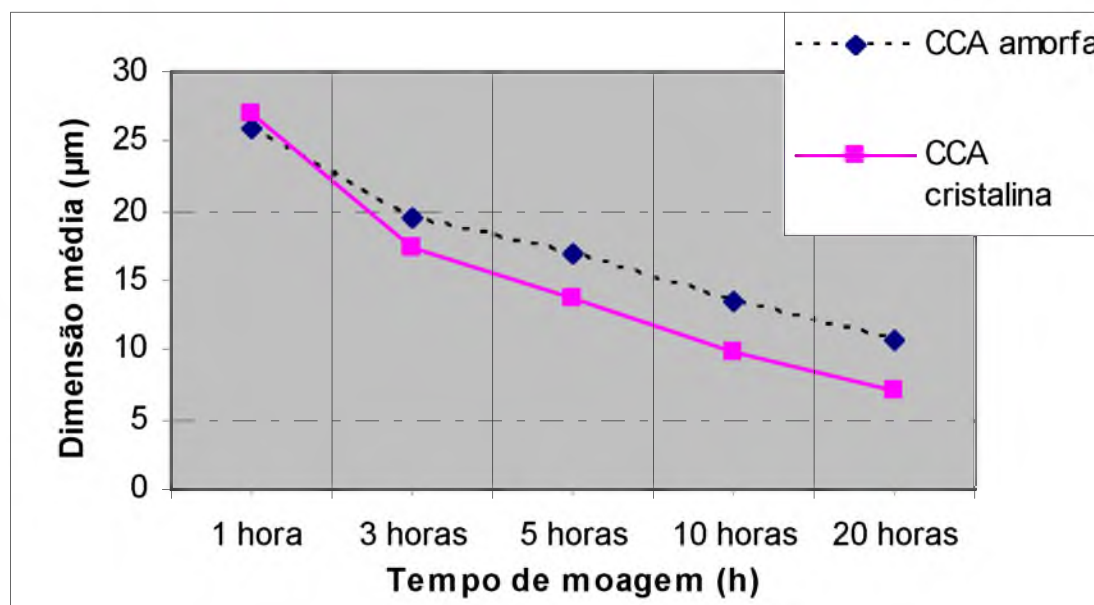


Figura 5.4 - Dimensão média (μm) das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem

5.2.1.5 - Superfície Específica B.E.T

Os resultados da determinação da superfície específica B.E.T das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem são mostrados na Figura 5.5. O ensaio de superfície específica B.E.T mostra a influência do processo de queima em relação à superfície específica das CCAs. A CCA amorfa apresentou uma área específica muito maior ($32\text{m}^2/\text{g}$) do que a CCA cristalina ($7\text{m}^2/\text{g}$), fato justificado segundo BARTHA e HUPPERTZ (1977) pela tamponamento dos poros da CCA com o aumento da temperatura de queima. Também se observa que não ocorre um crescimento da superfície específica das CCAs com a diminuição do diâmetro médio das partículas, inclusive em alguns casos apresentando diminuição da área específica com o aumento do tempo de moagem, fato provavelmente justificado pelo efeito da aglomeração das partículas mais finas durante a realização dos ensaios.

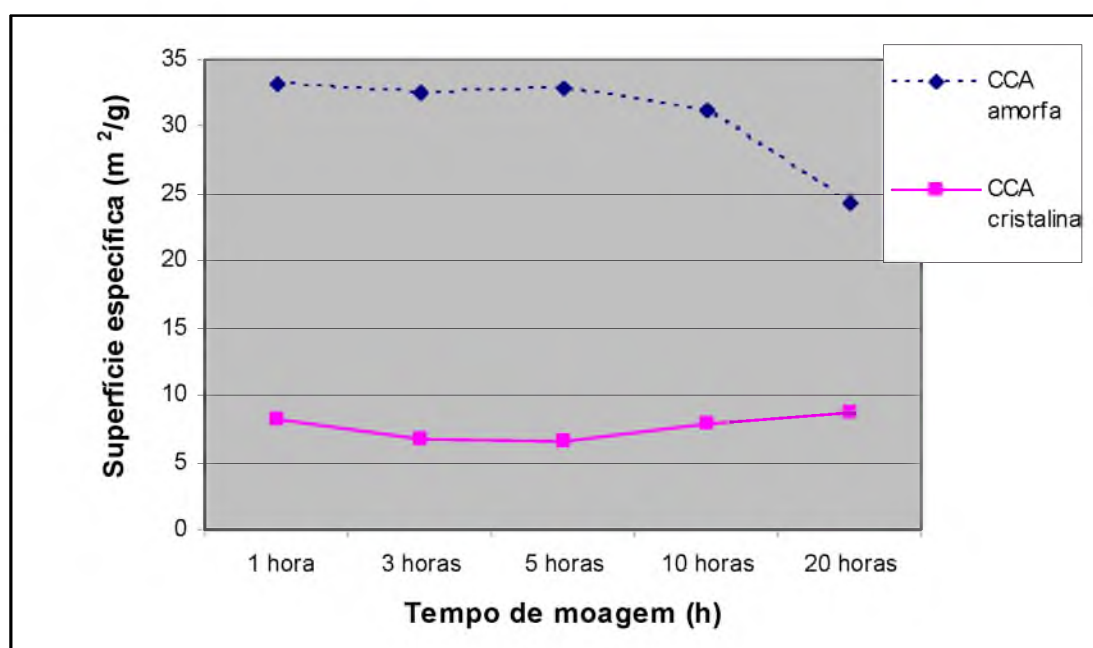


Figura 5.5 - Superfície específica (m^2/g) das CCAs amorfa e cristalina moídas por diferentes tempos de moagem

5.2.2 - Avaliação da atividade pozolânica da CCA amorfa e da CCA cristalina

Os resultados dos ensaios para avaliação da atividade pozolânica, após os vários tempos de moagem, são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de avaliação da atividade pozolânica da CCA cristalina e amorfa

CCAs residuais		Propriedades			
		IAP c/ cimento CPI (%)	IAP c/ cal (MPa)	Fratini	Chapelle modificado (mg CaO/g amostra)
CCA amorfa	1 hora	58,5	3,1	Cimento Pozolânico	676,3
	3 horas	67,5	4,7	Cimento Pozolânico	688,5
	5 horas	76,7	5,7	Cimento Pozolânico	673,0
	10 horas	81,6	7,2	Cimento Pozolânico	637,7
	20 horas	90,8	8,6	Cimento Pozolânico	617,3
CCA cristalina	1 hora	71,7	3,1	Cimento Pozolânico	400,4
	3 horas	80,4	4,3	Cimento Pozolânico	438,7
	5 horas	78,7	5,3	Cimento Pozolânico	463,3
	10 horas	86,6	6,5	Cimento Pozolânico	534,1
	20 horas	90,8	7,6	Cimento Pozolânico	610,3

5.2.2.1 - IAP com cimento (NBR 5752/1992)

Tanto a CCA amorfa como a CCA cristalina apresentaram aumento no IAP com cimento com o aumento do tempo de moagem. O cimento foi o CPI, composto somente de clínquer e gesso, e foi o mesmo utilizado na fase seguinte do programa experimental. Este aspecto é de muita importância já que o ensaio de IAP com cimento é dependente

das características físicas e mineralógicas do cimento. As características físicas e químicas do cimento CP I estão nas tabelas 5.4 e 5.5.

Os resultados desse ensaio confirmam a importância da finura sobre a atividade pozolânica da CCA, sendo que, quando o diâmetro médio da CCA amorfa foi de 10,66 μm o IAP com cimento foi o maior de 90,8%; enquanto com diâmetro médio de 25,91 μm o IAP com cimento foi de 58,5%. Já a CCA cristalina apresentou resultados similares com IAP com cimento de 90,8% para diâmetro médio de 7,01 μm e IAP com cimento de 71,7% com diâmetro médio de 26,94 μm . A NBR 5752/1992 determina o valor mínimo de 75% para a qualificação do material como pozolana.

Cabe salientar que os altos valores de IAP com cimento foram conseguidos mesmo com algumas críticas ao método do ensaio que tendem a diminuir os resultados. As críticas são:

- A substituição do cimento pela CCA é feita por volume. Assim, como a CCA tem massa específica em torno de 2,20 g/cm^3 e portanto muito menor do que a do cimento que é de 3,15 g/cm^3 , a massa de CCA que substitui o cimento é menor que a massa de cimento retirado.
- Pelo fato das partículas de CCA terem maior superfície específica do que os grãos de cimento Portland, os aglomerantes com substituição de CCA tendem a necessitar de mais água para alcançar o abatimento pelo teste de consistência padrão determinado pela norma, aumentando a relação água/aglomerante e diminuindo a resistência. No ensaio em questão a quantidade de água adicionada para a argamassa de referência foi de 166g enquanto com a substituição da CCA chegou-se até a 201g. Esse comportamento também foi observado por SANTOS (1997).

A CCA cristalina, que por grande parte da bibliografia analisada teria pouca atividade pozolânica, apresentou bons resultados do ensaio de IAP com cimento, inclusive com valores maiores do que a CCA amorfa para 1, 3 e 5 horas de moagem. Isto a qualifica para utilização como adição mineral, principalmente quando finamente dividida.

O ensaio de IAP com cimento é o que melhor representa a real complexidade das reações que acontecem entre a CCA e o cimento, e seu resultado é consequência da sinergia entre a reação pozolânica e os efeitos microfíler e de pontos de nucleação das partículas de CCA na pasta de cimento.

5.2.2.2 - IAP com cal (NBR 5751/1992)

Os resultados do ensaio de IAP com a cal também mostram a influência da finura da CCA sobre sua atividade pozolânica. Tanto a CCA cristalina quanto a CCA amorfa apresentaram aumento no IAP com a cal à medida que se diminuiu o diâmetro médio da amostra. O ensaio de IAP com cal trata da formação dos produtos da reação pozolana-cal. Quanto maior o IAP com a cal maior a quantidade de produtos com propriedades aglomerantes da amostra.

O maior IAP com a cal foi de 8,6 MPa obtido pela CCA amorfa quando com diâmetro médio de 10,66 μm , seguido pela CCA cristalina com diâmetro de 7,01 μm com o valor de 7,6 MPa. Ressalta-se que mesmo com uma granulometria mais grossa, a CCA amorfa alcançou maior IAP com a cal do que a CCA cristalina. Dessa forma reforça-se a idéia de maior reatividade da CCA amorfa com a cal. A Norma NBR 5751/1977 estipula o valor mínimo de 6,0 MPa para a qualificação de um material como pozolana.

A CCA cristalina alcançou altos valores de IAP com a cal quando finamente moída, o que confirma a reatividade desse material não completamente amorfo com cal. Isto mostra também que as restrições quanto à utilização desse resíduo como adição mineral devem ser avaliadas.

5.2.2.3 - Fratini (NBR 5753/1980)

O ensaio de atividade pozolânica para controle do cimento Portland pozolânico - Fratini (NBR 5753/1980) é um método químico que avalia a concentração de Ca(OH)_2 na solução aquosa dos cimentos. Em cimentos considerados pozolânicos essa concentração deve estar abaixo da curva de saturação do hidróxido de cálcio, em função da alcalinidade, avaliando o consumo de hidróxido de cálcio pela pozolana.

Esse ensaio foi realizado com a substituição em volume de 35% do cimento CP I por cada CCA. Esse teor de substituição foi selecionado por ser a mesma substituição utilizada pelos ensaios de IAP com cimento CP I.

Todos cimentos com a substituição das CCAs analisados apresentaram resultados abaixo da isoterma de saturação do hidróxido de cálcio, o que os classifica como cimento pozolânico. Na Figura 5.6 estão demonstrados, os pontos dentro dos gráficos da solubilidade de Ca(OH)_2 dos aglomerantes com 35% de substituição da CCA amorfa com 1 e 20 horas de moagem e da CCA cristalina com 1 e 20 horas de moagem.

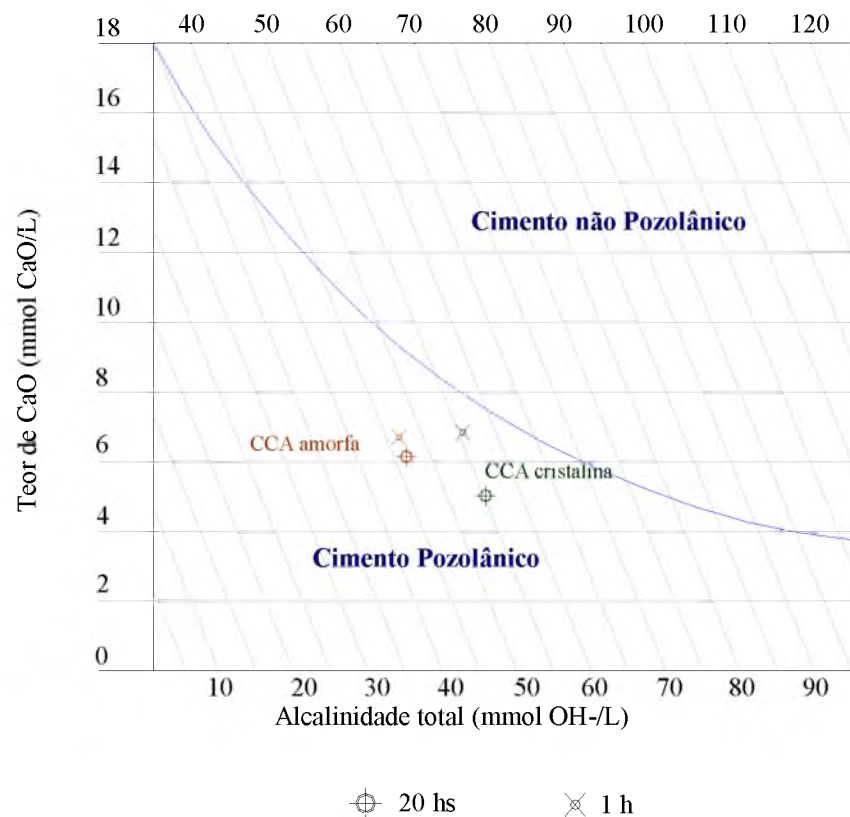


Figura 5.6 - Gráfico da solubilidade de Ca(OH)_2 para as CCAs amorfa e cristalina moídas por 1 hora e 20 horas, respectivamente.

A finura da CCA amorfa parece não ter influência no consumo do hidróxido de cálcio tendo em vista que não ocorreu mudança significativa no posicionamento do ponto dentro do gráfico com o aumento do tempo de moagem. O mesmo não pôde ser observado em relação a CCA cristalina, pois ocorreu uma mudança significativa do

consumo de hidróxido de cálcio à medida que aumentou o tempo de moagem. Esses resultados confirmam a reatividade tanto da CCA amorfa quanto da CCA cristalina com a cal.

5.2.2.4 - Chapelle Modificado

Os resultados do ensaio Chapelle Modificado confirmam os resultados do ensaio Fratini. A alta reatividade da CCA amorfa com o Ca(OH)_2 foi constatada mesmo quando moída por 1 hora. A medida em que se aumentou o tempo de moagem e conseqüentemente diminuição da granulometria da CCA amorfa não foi constatado um aumento do consumo do Ca(OH)_2 , apresentando inclusive uma diminuição desse consumo para a CCA amorfa moída por 20 horas, talvez pelo efeito da aglomeração dos grãos de CCA. No caso da CCA cristalina foi constatado um aumento do consumo do Ca(OH)_2 com o aumento do tempo de moagem e diminuição da granulometria da CCA, chegando a apresentar valores similares ao da CCA amorfa quando moída por 20 horas em moinho de bolas. Cabe salientar que todas as amostras analisadas foram consideradas como pozolanas, visto que a referência (RAVERDY et al, 1980) para classificação de um material como pozolânico estipula um limite mínimo de 330 mg CaO/g da amostra, valor superado por todas as amostras.

5.2.3 - Selecionamento do diâmetro médio das partículas das CCAs cristalina e amorfa

Pelos ensaios de IAP com cimento CP I e com a cal, foi constatado que tanto a CCA cristalina quanto a CCA amorfa apresentam uma melhora em suas propriedades pozolânicas com a diminuição do diâmetro médio das partículas, principalmente para valores menores que $10\mu\text{m}$. Também foi observado, pelos ensaios de Fratini e Chapelle modificado, que ocorre aumento do consumo do Ca(OH)_2 com a diminuição do diâmetro médio das partículas da CCA cristalina, o que não acontece no caso da CCA amorfa. Dessa forma foi selecionado que as partículas das CCAs amorfa e cristalina devem ter o diâmetro médio menor que $10\mu\text{m}$ (respectivamente 6 e 7 horas de moagem conforme estudo piloto) para a utilização na fase 3 do programa experimental .

5.3 - FASE 3 - MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTOS COMPOSTOS COM AS CCAS CRISTALINA E AMORFA.

5.3.1 - Caracterização das CCAs amorfa e cristalina

Os resultados de caracterização das CCAs amorfa e cristalina quando moídas, respectivamente, por 6 e 7 horas de moagem conforme estudo piloto, são dados na Tabela 5.4 .

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios de caracterização das CCA amorfa e cristalina

Propriedades Determinadas		CCA amorfa	CCA cristalina	
Massa Específica (g/cm ³)		2,12	2,22	
Análise química. Componentes químicos (%).	Perda ao fogo	8,10	5,26	
	Oxido de magnésio (MgO)	0,41	0,40	
	Dióxido de silício (SiO ₂)	86,72	88,88	
	Oxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,23	0,59	
	Oxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	<0,01	<0,01	
	Oxido de cálcio (CaO)	0,70	1,05	
	Álcalis totais	Oxido de sódio (Na ₂ O)	0,13	0,08
		Oxido de potássio (K ₂ O)	1,27	1,38
		Equiv. alcalino	0,97	0,99
	Teor de umidade em materiais pozolânicos (%)		0,90	0,28
Índice de Atividade Pozolânica	com a cal (MPa)	6,8	4,5	
	com o cimento (%)	85,3	81,9	
Chapelle modificado (mg CaO/g amostra)		657	450	
Finura	Resíduo na peneira 325 (%)	1,8	0,2	
Granulometria a laser	Dimensão média. (µm)	8,52	8,39	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas. (µm)	1,35	1,27	
	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas. (µm)	29,57	24,46	
	Porcentagem de partículas menores que 5 µm (%)	36,60	37,51	
Índice de amorfismo (%) (Difração de raios X quantitativa) (I.A)		100	6,35	

Chama-se a atenção para o fato das CCAs amorfa e cristalina serem compostas, respectivamente, por cerca de 87 e 89% de sílica (SiO₂). A diferença entre as CCAs está no Índice de amorfismo (I.A). Esse parâmetro é um indicativo da quantidade de material

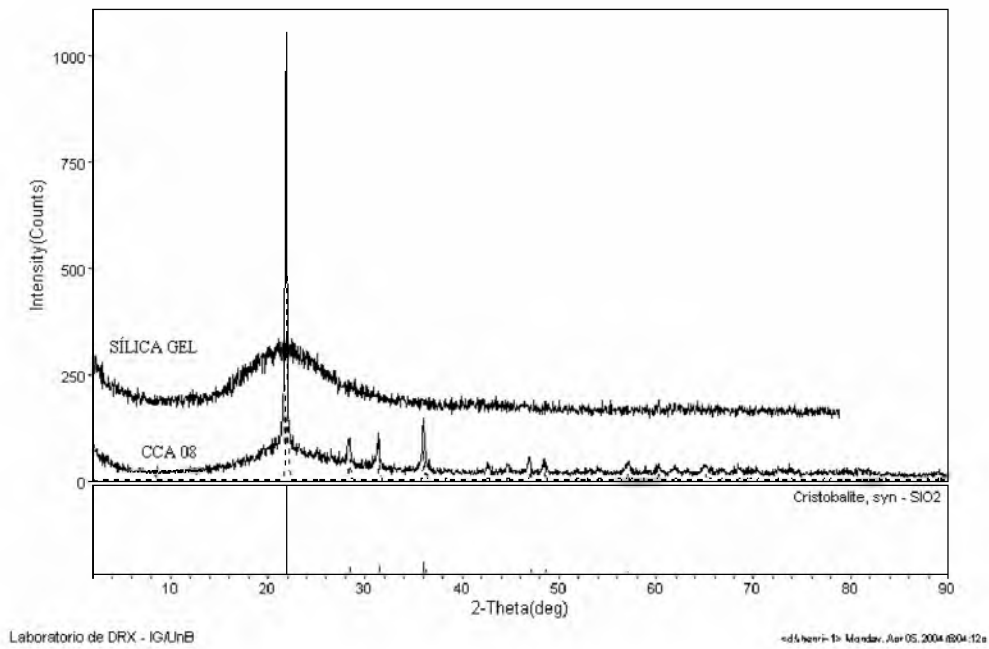


Figura 5.8 - Comparação entre as DRX da CCA 8 e a sílica gel

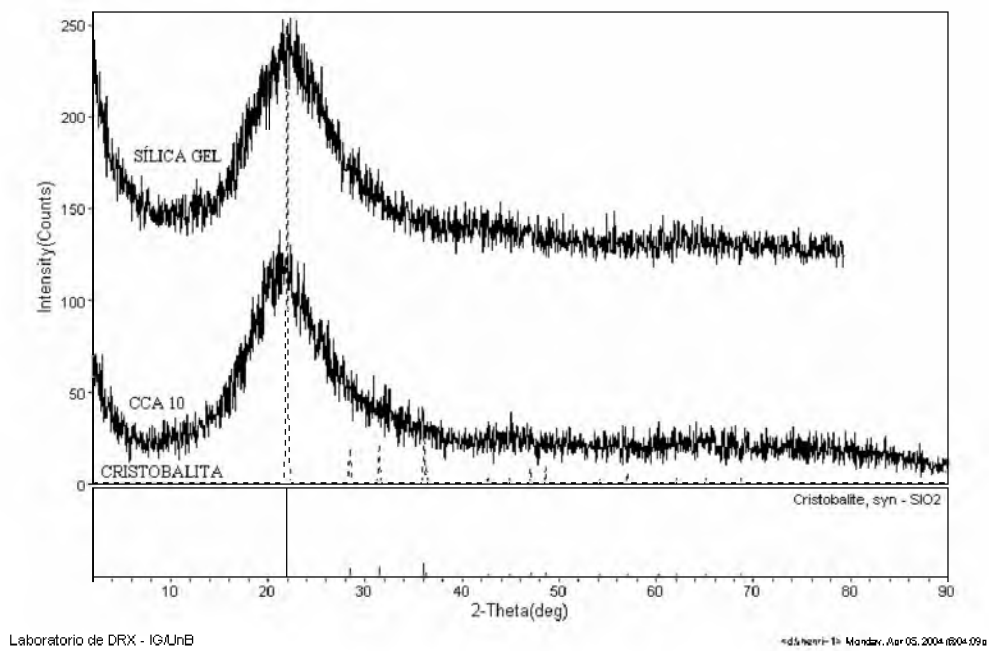


Figura 5.9 - Comparação entre as DRX da CCA 10 e a sílica gel

As microscopia eletrônicas de varredura (MEV) das CCAs amorfa e cristalina, respectivamente, são apresentadas nas Figuras 5.10 e 5.11.

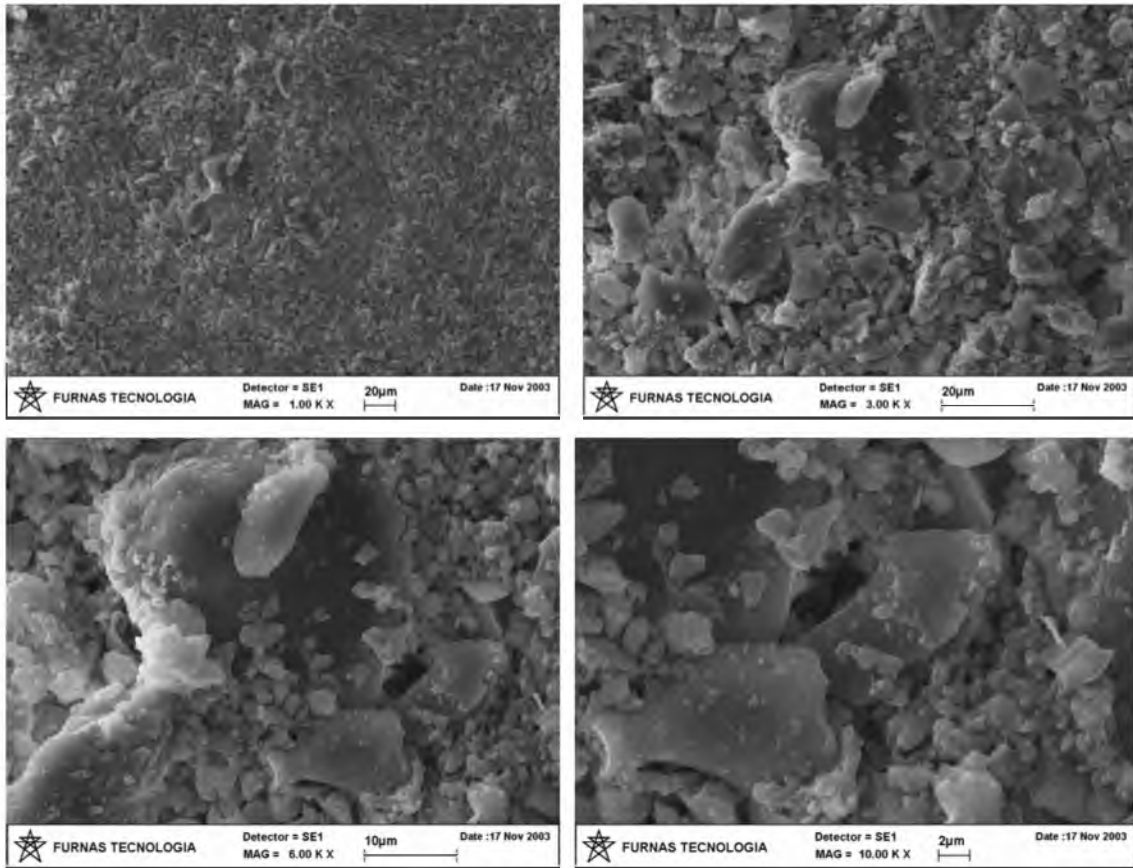


Figura 5.10 - Microscopia eletrônica de varredura da CCA amorfa.

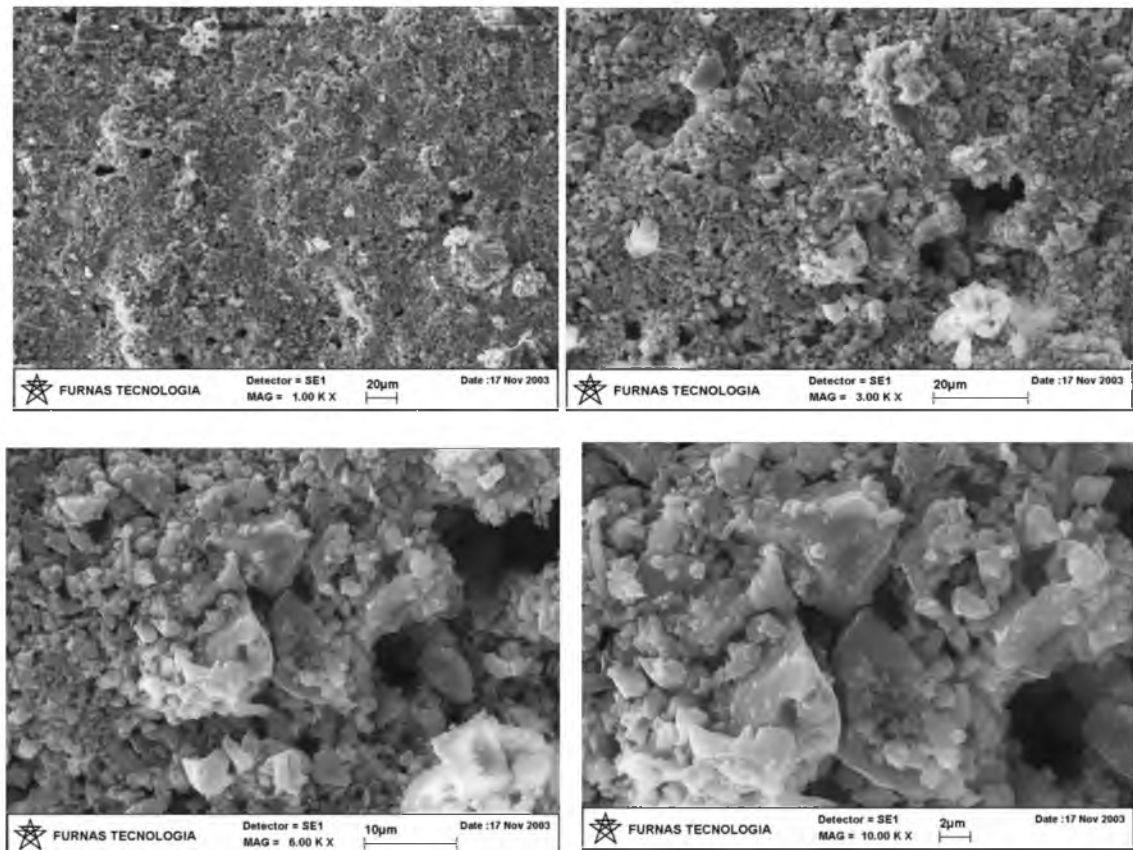


Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura da CCA cristalina

5.3.2 - Caracterização dos aglomerantes.

De acordo com os teores de substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfa e cristalina, os 7 (sete) aglomerantes podem ser classificados segundo a nomenclatura brasileira como:

1. 100% CP I: cimento Portland comum (CP I)
2. 5% CCA amorfa ou cristalina: cimento Portland comum com adições (CP I-S)
3. 10% CCA amorfa ou cristalina: cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z)
4. 20% CCA amorfa ou cristalina: cimento Portland Pozolânico (CP IV)

5.3.2.1 - Caracterização das propriedades físicas dos aglomerantes

Os resultados da caracterização física dos 7 (sete) aglomerantes formados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios de caracterização das propriedades físicas dos aglomerantes

Propriedades		100% CP I	CCA amorfa			CCA cristalina		
			5% (CP I-S)	10% (CP II-Z)	20% (CP IV)	5% (CP I- S)	10% (CP II-Z)	20% (CP IV)
Finura	# 200	0,9	0,2	0,5	0,6	0,1	0,1	0,1
Tempo de pega (h:min)	Início	1:40	1:50	1:50	2:00	1:40	2:00	2:10
	Fim	3:00	3:10	3:10	3.20	3:00	3:00	3:10
Água de consistência – Pasta (%)		30,4	34,40	35,40	37,40	34,00	34,40	35,80
Expansão em autoclave (%)		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Massa específica (g/cm³)		3,10	3,03	2,98	2,87	3,04	2,99	2,89
Área específica (cm²/g)		4.780	5.218	5.790	6.910	4.862	5.090	5.590
Resistência à compressão (MPa) (NBR 7215/96)	3 dias	36,7	40,4	39,90	40,80	36,10	35,30	31,90
	7 dias	37,9	48,2	46,80	45,10	37,70	42,50	37,70
	28 dias	45,7	55,6	57,60	58,30	50,90	49,70	49,00

Segundo os resultados dos ensaios de caracterização física, todos os sete aglomerantes analisados foram caracterizados como seus respectivos tipos de cimento, segundo as normas brasileiras.

a) Finura e superfície específica

A finura é uma propriedade física muito importante no cimento. Além da composição, a finura influencia a sua reação com a água. Geralmente, quanto mais fino o cimento, mais rápido ele reagirá (STRUBLE e HAWKINS, 1994). A finura também afeta a trabalhabilidade da pasta. Para a finalidade de controle da qualidade na indústria de cimento, a finura é facilmente determinada como resíduo em peneira padrão como a malha # 200 (75 μ m). Todos os 7 aglomerantes analisados apresentaram valor de resíduo na # 200 menores que 1%, sendo que a norma estipula valores menores que 8% para esta qualificação. Uma vez que a determinação da distribuição granulométrica por sedimentação é também trabalhosa ou requer equipamentos caros, é uma prática comum na indústria obter uma medida relativa da distribuição granulométrica pela determinação da área específica do cimento pelo método de Blaine de Permeabilidade ao ar. Constatou-se um aumento da área específica obtida com o aumento da incorporação das CCAs, justificado pela maior finura da CCA em relação ao cimento Portland.

b) Tempos de pega

A pega refere-se às transformações na pasta de cimento, argamassa ou concreto, de um material fluido para um sólido rígido. A pega é uma transformação gradual e progressiva controlada pela hidratação do cimento. São muito importantes a previsão e o controle do tempo de pega durante a fabricação do concreto para que este permaneça trabalhável por tempo suficiente para que seja moldado, mas não tão longo a ponto que a remoção das formas seja excessivamente retardada. O começo da solidificação, chamado início de pega, indica o ponto em que a pasta se torna não trabalhável. Já o tempo necessário para solidificar completamente a argamassa marca o tempo de fim de pega. Os tempos de início e fim de pega são quase universalmente determinados pelo aparelho de Vicat, que mede a resistência de uma pasta de cimento de consistência padrão à penetração de uma agulha sob uma carga total de 300g. Foi observado que ocorreu um pequeno aumento dos tempos de início e fim de pega com o aumento do

teor de substituição do cimento CP I por ambas CCAs, porém com valores dentro do recomendado por norma.

c) Consistência

A consistência refere-se ao comportamento em fluxo de uma argamassa de cimento. Os ensaios realizados atualmente não medem a consistência, mas sim a quantidade de água necessária para produzir uma determinada consistência padrão (STRUBLE e HAWKINS, 1994). A consistência padrão é medida utilizando o aparelho de Vicat, e é alcançada pela pasta na qual a agulha penetra até a profundidade de 10 ± 1 mm abaixo da superfície original. A quantidade de água necessária para alcançar este parâmetro é chamada de água de consistência. Observou-se um significativo aumento do teor de água de consistência com o aumento do teor de substituição do cimento CPI por ambas CCAs. Esse efeito foi mais pronunciado com a substituição da CCA amorfa, provavelmente devido a sua maior superfície específica.

d) Expansão em autoclave

A tendência à expansão própria da hidratação do CaO ou MgO é medida através do ensaio de expansão em autoclave. O método determina a expansão em autoclave dos cimentos medindo-se a expansão de um prisma de pasta de cimento curado normalmente durante 24 horas e posteriormente aquecido a 216°C a uma pressão de 2 MPa em autoclave por 3 horas. Os sete aglomerantes apresentaram teores de expansão em autoclave abaixo do estipulado pela norma.

e) Massa específica

A massa específica dos aglomerantes sofreu uma diminuição à medida que aumentou a incorporação de CCA ao cimento, próprio da substituição do cimento CP I por um material mais leve.

f) Resistência à compressão

A resistência à compressão é, provavelmente, uma das mais importantes propriedades para os engenheiros, servindo como um indicador geral da qualidade do concreto. Requisitos mínimos para a resistência à compressão são especificados para todos os tipos de cimento Portland. Observa-se que todos os sete aglomerantes analisados apresentaram resistência à compressão acima dos limites de norma. Ocorreu um aumento da resistência à compressão aos 3 dias com a incorporação da CCA amorfa e uma diminuição desse valor com a incorporação da CCA cristalina em relação a referência. Já aos 7 dias ocorreu um aumento da resistência à compressão com o aumento da substituição do cimento CPI pela CCA amorfa, enquanto com a incorporação da CCA cristalina, as pastas apresentaram valores aproximadamente iguais aos da pasta de referência. Em relação à resistência à compressão aos 28 dias, observou-se um grande aumento com a incorporação da CCA amorfa. Apesar de um aumento da resistência à compressão aos 28 dias das argamassas com a CCA cristalina em relação à referência, esse aumento foi menos pronunciado do que no caso da CCA amorfa. Dessa forma pode-se constatar um ganho da resistência à compressão a todas as idades com a incorporação da CCA amorfa em relação a argamassa de referência, chegando a ganhos de até 27,5% para 20% de substituição aos 28 dias. Com a incorporação da CCA cristalina, apesar da diminuição da resistência à compressão a 3 dias em relação a argamassa de referência, ocorreu um aumento da resistência à compressão de cerca de 10% para 28 dias de idade.

5.3. 1. 2 - Caracterização química dos aglomerantes

Os resultados dos ensaios de caracterização química dos sete aglomerantes analisados são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios de análise química dos 7 aglomerantes

Propriedades	100% CP I	CCA amorfa			CCA cristalina		
		5% (CP I-S)	10% (CP II-Z)	20% (CP IV)	5% (CP I-S)	10% (CP II-Z)	20% (CP IV)
Perda ao fogo	1,63	2,61	2,90	3,52	1,91	2,25	2,99
Resíduo Insolúvel	1,60	4,09	10,18	20,04	5,04	10,77	19,25
Trióxido de enxofre (SO ₃)	4,50	2,99	2,49	1,87	3,00	2,63	1,84
Oxido de magnésio (MgO)	4,29	3,36	3,14	2,79	3,34	3,19	2,78
Dióxido de silício (SiO ₂)	19,19	23,27	26,44	33,25	23,21	26,71	33,63
Oxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,32	2,31	2,26	2,05	2,32	2,28	2,08
Oxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	4,42	4,20	4,13	3,73	4,36	4,16	3,69
Oxido de cálcio (CaO)	60,06	59,78	55,54	49,48	58,94	56,20	49,23
Oxido de cálcio livre (CaO)	1,90	1,50	1,40	1,20	1,50	1,40	1,30
Álcalis Totais	Oxido de sódio (Na ₂ O)	0,30	0,33	0,29	0,27	0,27	0,29
	Oxido de potássio (K ₂ O)	0,88	0,87	0,91	0,93	0,83	0,91
	Equivalen te alcalino	0,88	0,90	0,89	0,88	0,82	0,89
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	7,65	7,27	6,88	6,12	7,27	6,88	6,12

Praticamente todos os sete aglomerantes apresentaram resultados de análise química que os qualificam com os respectivos tipos de cimentos como denominados pela nomenclatura brasileira. Uma pequena inconformidade foi observada nos resultados do cimento CP I. Este aglomerante apresentou o teor de resíduo insolúvel e óxido de enxofre levemente acima dos valores indicados pela norma. Esses valores, provavelmente, se devem a um pequeno excesso de sulfato de cálcio (SO₃) na mistura e também pela presença de impurezas como o óxido de magnésio (MgO).

a) Perda ao fogo

A perda ao fogo é a porcentagem de perda de massa quando o cimento Portland é aquecido até $950 \pm 50^\circ\text{C}$. Esse parâmetro foi adicionado às normas para prevenir a adição de minerais carbonáticos como o calcário e a dolomita (DEHAYES, 1994). A origem da perda ao fogo nos cimentos compostos é a mesma dos cimentos sem adições, embora algumas pozolanas como a CCA possam conter carbono residual que é medido por esse parâmetro. Todos os 7 aglomerantes apresentaram valores de perda ao fogo abaixo do exigido pela norma brasileira. O teor de perda ao fogo aumentou à medida em que se aumentou o teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs. Esse efeito foi mais pronunciado com a incorporação da CCA cristalina que possui uma maior perda ao fogo em relação a CCA amorfa.

b) Resíduo insolúvel

Todos os tipos de cimento Portland, com exceção daqueles pozolânicos, estão submetidos a um limite máximo de resíduo insolúvel, que é aquele material que não pode ser dissolvido em soluções ácidas (DEHAYES, 1994). O propósito dessa limitação é prevenir adulterações ou contaminações do cimento com compostos silicosos e argilosos. A sua mais comum origem é através de silicatos impuros presentes no gesso adicionado. O resíduo insolúvel é limitado em 1% para cimentos com escória, mas, como citado acima, não existem limites para cimentos com pozolanas. Quase todos os seis aglomerantes com substituição do cimento CP I pelas CCAs apresentaram valores de resíduo insolúvel abaixo do estipulado pela norma brasileira. Exceção se faz para o aglomerante com 5% de CCA cristalina que apresentou o valor de 5,04; ligeiramente superior aos 5,00% exigido pela norma. Cabe salientar que o aglomerante com 100% cimento CP I apresentou valores de resíduo insolúvel maior do que o exigido pela norma brasileira para cimento CP I. O resíduo insolúvel aumentou com o aumento da incorporação das CCAs.

c) CaO, SiO₂, MgO, Equivalente alcalino

Como esperado, observou-se uma tendência ao aumento do teor de SiO₂ e diminuição do teor de CaO com a substituição do cimento CPI pelas CCAs. Todos os sete

aglomerantes apresentaram valores de MgO abaixo do exigido pela norma brasileira. Também se pode observar uma diminuição no equivalente alcalino com o aumento da substituição do cimento CPI pelas CCAs.

5.3.1.3 - Ensaio de Pozolanidade Fratini (NBR 5753/1980)

Os resultados dos ensaios de atividade pozolânica para controle de cimento Portland Pozolânico (Fratini) são dados na Figura 5.12.

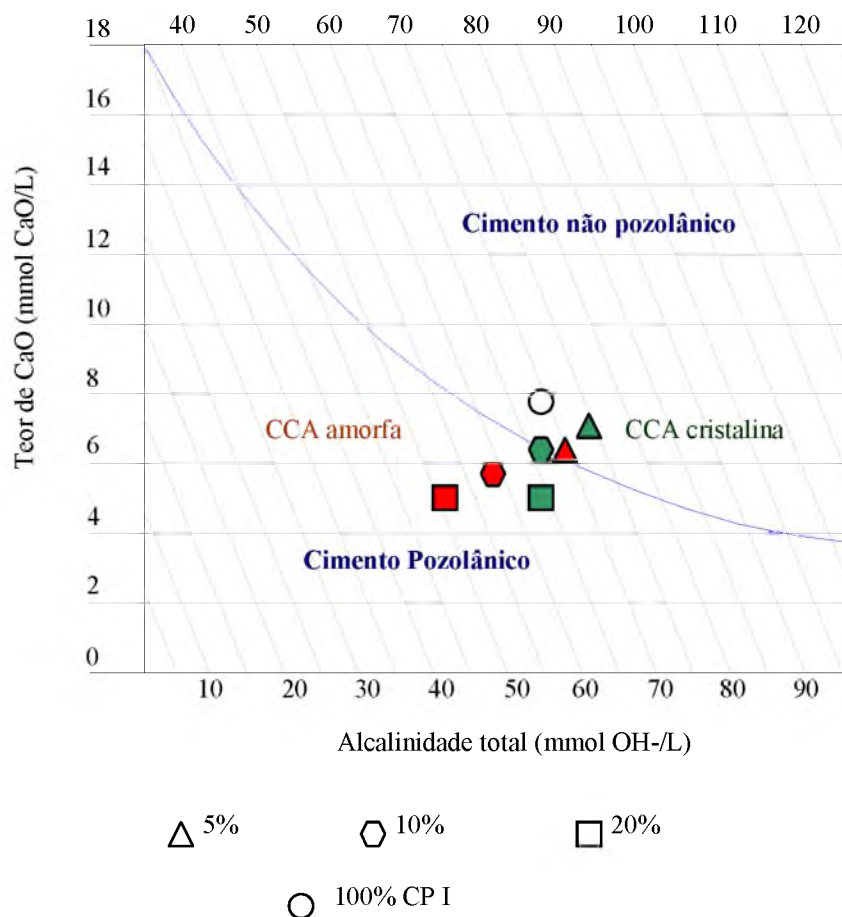


Figura 5.12 - Gráfico da solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dos 7 (sete) aglomerantes analisados.

O cimento CPI puro é caracterizado como cimento não pozolânico como pode ser constatado pela Figura 5.4. A medida que ocorreu a substituição do cimento CP I pela CCA amorfa, observa-se um grande deslocamento do ponto dentro do gráfico. Com 5% de CCA amorfa, apesar do grande deslocamento do ponto em relação à referência, o

aglomerante não pode ser considerado como pozolânico, tendo em vista que o ponto se encontra acima da curva de saturação do hidróxido de cálcio. Já com 10 e 20% da CCA amorfa, os aglomerantes apresentam os pontos abaixo da isoterma de saturação, indicando o consumo de Ca(OH)_2 , sendo considerados como cimentos pozolânicos. Com a incorporação da CCA cristalina também se pode observar um deslocamento do ponto em relação à referência, embora menos pronunciado que no caso da CCA amorfa. Com 5% da CCA cristalina, como no caso da CCA amorfa, o aglomerante não é considerado como cimento pozolânico. Com 10% da CCA cristalina, o ponto está quase em cima da isoterma de saturação do Ca(OH)_2 , sendo o aglomerante já considerado como pozolânico. Esse efeito é majorado para 20% da CCA cristalina com significativo deslocamento do ponto. Dessa forma pode-se constatar a maior reatividade da CCA amorfa, embora no caso da CCA cristalina também seja constatado um significativo consumo de Ca(OH)_2 .

5.3.1.4 - Calor de Hidratação pelo Calorímetro de Langavant (NBR 12006)

Os resultados dos ensaios de Calor de hidratação pelo Calorímetro de Langavant são dados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios de calor de hidratação dos 7 aglomerantes

Calor de hidratação	Aglomerantes						
	100% Cimento CPI	CCA amorfa			CCA cristalina		
		5%	10%	20%	5%	10%	20%
3 dias (J/g)	303,4	302,5	292,6	272,8	304,1	294,9	273,8
7 dias (J/g)	313,7	312,4	302,0	285,4	313,1	303,2	282,5

Observou-se uma diminuição do calor de hidratação à medida que se aumentou o teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs. Os aglomerantes com CCA cristalina apresentaram um leve aumento do calor de hidratação em relação a CCA amorfa. Com 20% de substituição ambas CCAs apresentaram uma acentuada diminuição do calor de hidratação. Esses resultados demonstram que há uma redução do calor de hidratação com a utilização das CCAs tanto cristalina quanto amorfa com o aumento do teor de substituição.

5.3.3 - Resultados de DRX e TG-DTA

As matérias-primas utilizadas na confecção das pastas dos aglomerantes foram o cimento CPI anidro e as CCAs amorfa e cristalina. Por DRX, foram identificados os principais compostos cristalinos presentes no cimento CPI anidro como mostrado na Figura 5.13.

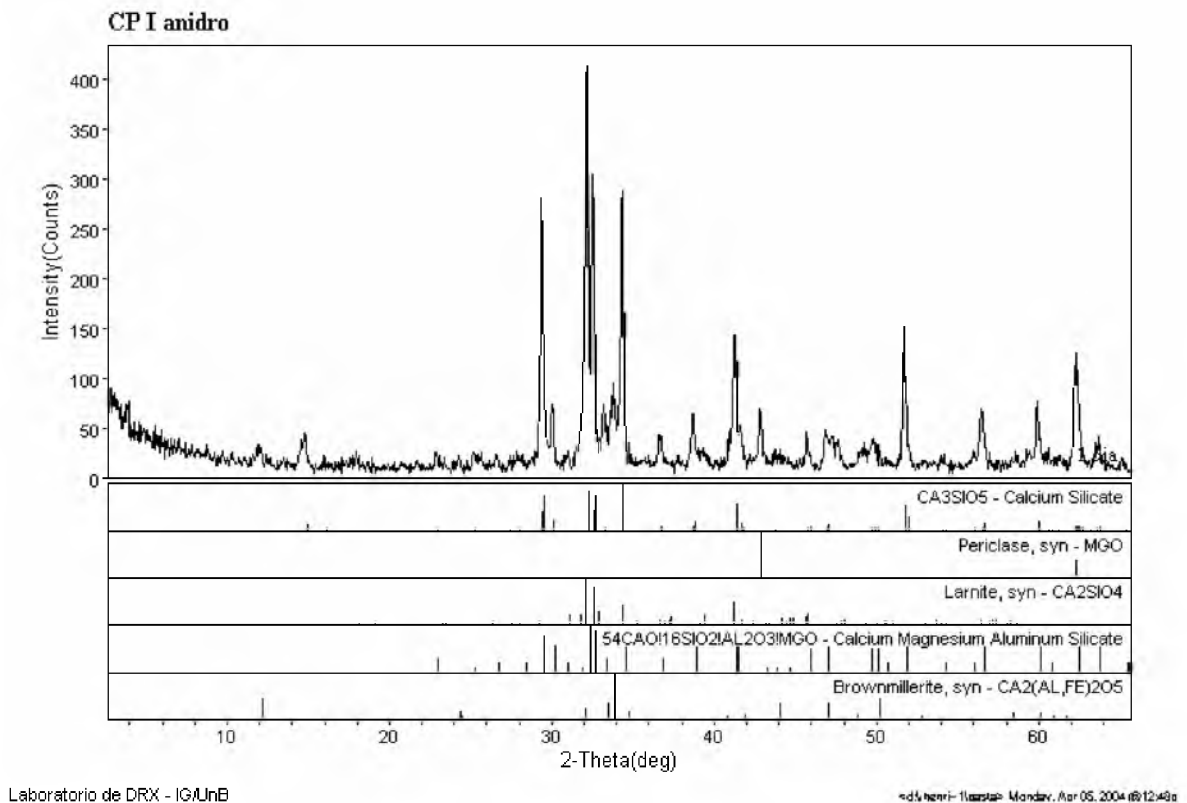


Figura 5.13 - Difratoograma de raios X do Cimento CPI anidro

As principais características dos compostos identificados pela DRX no cimento CPI anidro são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Características dos principais compostos identificados por DRX no cimento CPI anidro

Compostos	Composição	Nome convencional	Reflexões características em DRX	Observações
Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	C_3S	2,79 ₁₀ Å; 2,61 ₉ Å; 2,77 ₇ Å; 3,02 ₇ Å; 2,75 ₇ Å; 3,06 ₆ Å	Fases silicatos presentes no clínquer do cimento
Alita	$\text{Ca}_{54}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}\text{Al}_2\text{Mg}$	C_3S	2,78 ₁₀ Å; 2,61 ₈ Å; 2,74 ₆ Å; 3,04 ₅ Å; 2,18 ₄ Å; 1,76 ₄ Å	
Larnita	Ca_2SiO_4	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	2,80 ₁₀ Å; 2,74 ₉ Å; 2,78 ₈ Å; 2,61 ₇ Å; 2,19 ₇ Å; 2,73 ₄ Å	
Óxido de Magnésio	MgO	Periclásio	2,11 ₁₀ Å; 1,49 ₅ Å; 0,94 ₂ Å; 0,86 ₂ Å; 1,22 ₁ Å; 2,43 ₁ Å	Impureza presente no clínquer
Bronmillerita (Ferroaluminato de cálcio)	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	C_4AF	2,63 ₁₀ Å; 2,77 ₉ Å; 1,92 ₈ Å; 2,67 ₇ Å; 2,04 ₆ Å; 7,24 ₅ Å	Fase ferrita presente no clínquer anidro

A identificação das fases silicatos (C_2S e C_3S) é complexa devido à superposição dos picos na faixa entre 2,18 Å e 3,04 Å com os de outros compostos. Mesmo com essa dificuldade pode ser constatada a presença do C_3S como composto principal dentro do cimento anidro. Também foi identificada a alita como outra forma de silicato tricálcico, distinta do C_3S puro pela presença de substituições isomórficas, estando presente em menor quantidade. É sugerida a presença de larnita (C_2S) nas amostras, justificado pelas modificações nas intensidades dos picos em 2,80 Å e 2,74 Å sobrepostos aos picos dos silicatos tricálcicos. A principal fase ferrita identificada foi o ferroaluminato de cálcio (C_4AF), também conhecida como bronmillerita. Esse composto é tido como um dos quatro principais constituintes do clínquer e foi identificado pelo seu pico característico em 2,64 Å. O periclásio é um mineral algumas vezes presentes no clínquer do cimento Portland como impureza e foi detectado pelo DRX.

Os principais compostos identificados por DRX nas CCAs cristalina e amorfa são, respectivamente, mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15.

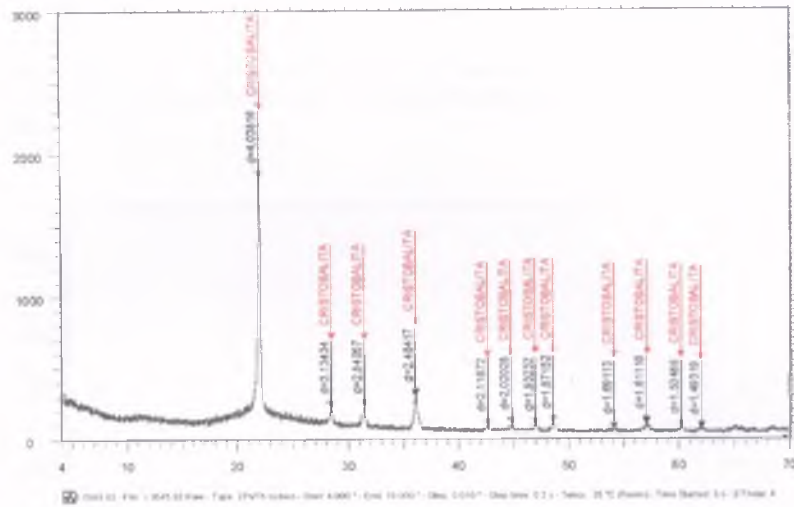


Figura 5. 14 - Difratograma de raios X da CCA cristalina

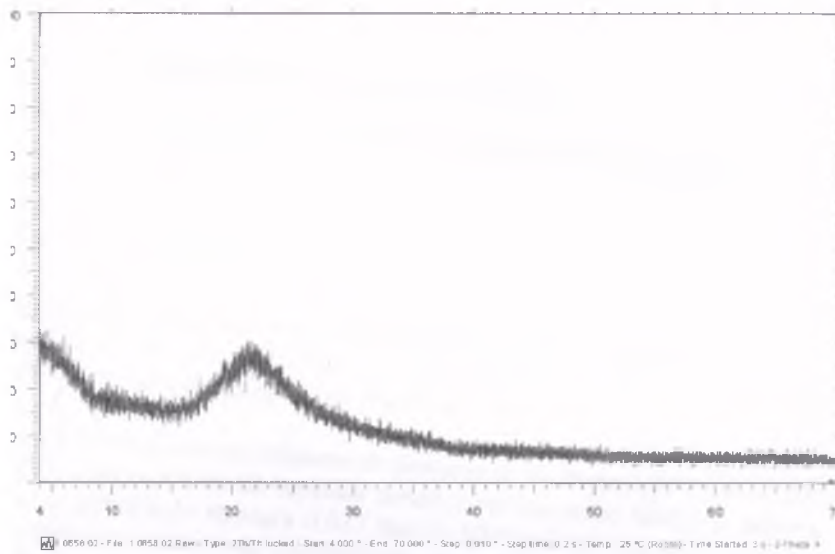


Figura 5.15 - Difratograma de raios X da CCA amorfa

O principal composto identificado na CCA cristalina foi a cristobalita enquanto, no caso da CCA amorfa, não foi constatada a presença de picos no difratograma, caracterizando sua estrutura amorfa.

5. 3.2.1 - Relação $a/agl = 0,50$

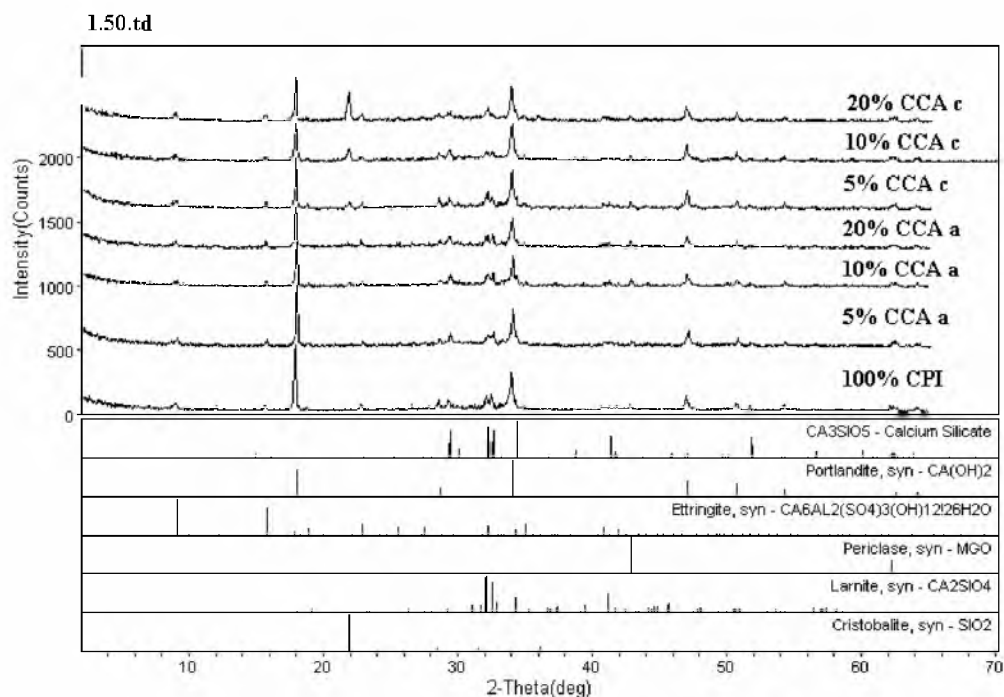
Os resultados das análises de DRX e TG-DTA das pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação $a/agl = 0,50$ para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são apresentados a seguir, totalizando 28 amostras. As análises foram apresentadas de duas formas: (1) para os 7 aglomerantes em cada idade de 1, 7, 28 e 91 dias, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação de todos os aglomerantes pela idade estipulada; (2) para cada aglomerante nas 4 idades estipuladas avaliando a evolução da hidratação de cada aglomerante com o tempo. Para melhor compreensão da análise dos resultados, a análise dos 7 aglomerantes para relação $a/agl = 0,50$ e idade de hidratação de 1 dia será realizada com maior profundidade, servindo de base para as demais.

a) Avaliação dos 7 (sete) aglomerantes por idade de hidratação

a.1) Pastas com 1 dia de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 (sete) aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ e a idade de 1 dia de hidratação são mostrados na Figura 5.16.



Laboratório de DRX - IG/UnB

ed5 henri- flores@ Thursday, Mar 04, 2004 16:02:09

Figura 5.16 - Difratomogramas de Raios-X das pastas dos 7 aglomerantes com relação $a/agl = 0,50$ e 1 dia de hidratação

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são apresentados na Tabela 5.9. Cabe salientar que estes são os principais compostos identificados em todas as pastas analisadas nessa parte do programa experimental. Suas principais características são apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.9 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação $a/agl = 0,50$ e idade de hidratação de 1 dia.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Tabela 5.10 - Características dos compostos identificados por DRX nas pastas dos 7 aglomerantes com relação $a/agl = 0,50$ e idade de hidratação de 1 dia

Compostos	Composição	Nome convencional	Reflexões características em DRX	Observações
Silicato Tricálcico	Ca_3SiO_5	C_3S	2,79 ₁₀ Å; 2,61 ₉ Å; 2,77 ₇ Å; 3,02 ₇ Å; 2,75 ₇ Å; 3,06 ₆ Å	Fases silicatos presentes no clínquer do cimento anidro
Larnita	Ca_2SiO_4	$\beta-C_2S$	2,80 ₁₀ Å; 2,74 ₉ Å; 2,78 ₈ Å; 2,61 ₇ Å; 2,19 ₇ Å; 2,73 ₄ Å	
Óxido de Magnésio	MgO	Periclásio	2,11 ₁₀ Å, 1,49 ₅ Å, 0,94 ₂ Å, 0,86 ₂ Å, 1,22 ₁ Å, 2,43 ₁ Å	Impureza presente no clínquer
Trissulfoaluminato de cálcio	$C_6AS^*H_{32}$	Etringita	9,73 ₁₀ Å, 5,61 ₈ Å, 3,88 ₆ Å, 2,56 ₅ Å, 2,21 ₅ Å, 2,77 ₄ Å	Produto da hidratação das fases aluminatos
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandita	2,63 ₁₀ Å, 4,90 ₇ Å, 1,93 ₄ Å, 1,80 ₃ Å, 3,11 ₂ Å, 1,69 ₂ Å	Produto da hidratação das fases silicatos
Sílica cristalina	SiO_2	Cristobalita	4,04 ₁₀ Å	Composto principal da CCA cristalina

A etringita é o primeiro produto da hidratação das fases aluminatos presentes no clínquer de cimento Portland e pode persistir indefinidamente ou ser substituída paulatinamente pelo monossulfato de cálcio (Fase AFm). Foi constatada a presença de etringita em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados, como constatado na Figura 5.17.

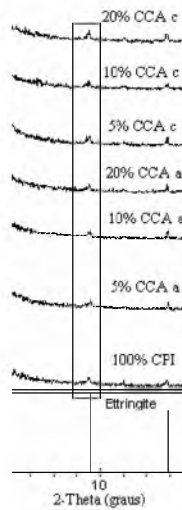


Figura 5.17 - Detalhe do pico da etringita

O Hidróxido de cálcio, juntamente com o C-S-H, são os principais produtos da hidratação do cimento Portland e é gerado pelas reações das fases silicatos (C_3S e C_2S) com a água. Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Também foi constatado uma leve tendência à diminuição da intensidade dos picos do $Ca(OH)_2$ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs, principalmente no caso da CCA amorfa, como pode ser constatado pelo detalhe da Figura 5.18.

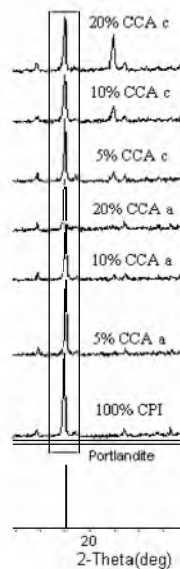


Figura 5.18 - Detalhe do pico da Portlandita ($Ca(OH)_2$)

Foi identificado por DRX os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) originados do cimento Portland anidro ainda presente em todas as pastas analisadas como mostrado na Figura

5.19. A cristobalita é o principal constituinte da CCA cristalina. Na Figura 5.20 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

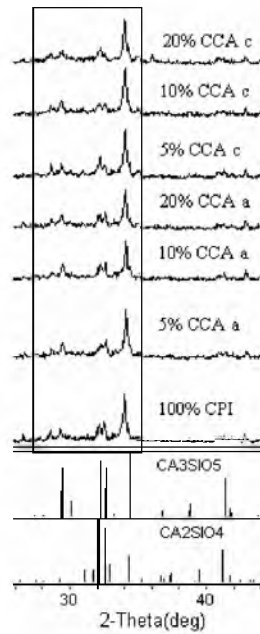


Figura 5.19 - Detalhe dos picos das fases silicatos

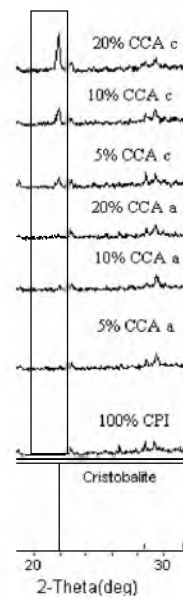


Figura 5.20 - Detalhe do pico da cristobalita

O Periclásio é um mineral algumas vezes presentes no clínquer do cimento Portland como impureza. Foi constatado a presença de periclásio em todas as pastas analisadas como constatado na Figura 5.21.

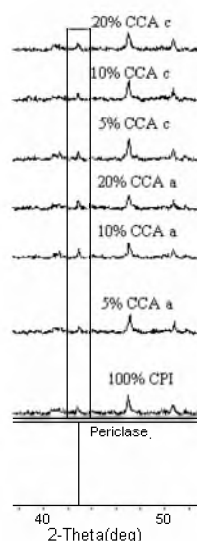


Figura 5.21 - Detalhe dos picos do Periclásio

Ensaio de TG-DTA

As curvas TG-DTA para a pasta com 100% cimento CP I, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5.22. Os demais diagramas TG-DTA, com maiores detalhes, estão localizados no APÊNDICE D.

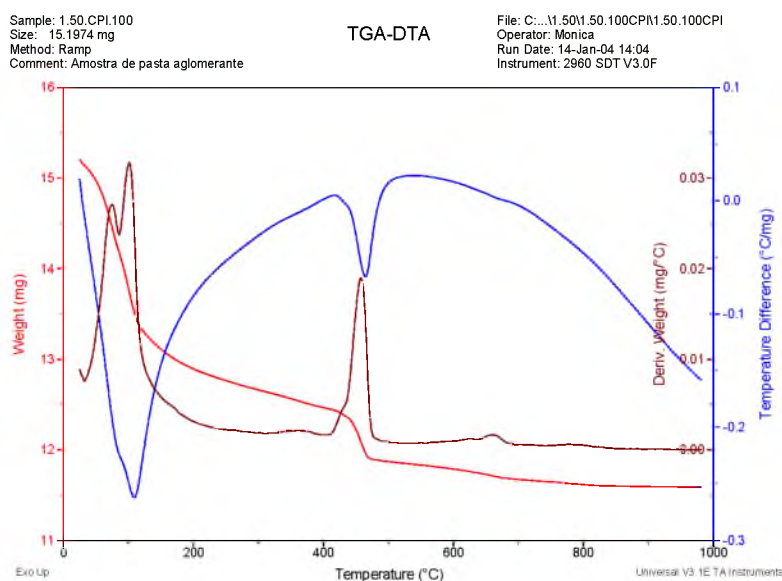


Figura 5.22 - Curva TG-DTA das pastas com 100% de cimento CPI, relação a/agl = 0,50 e 1 dias de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 5% CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5.23.

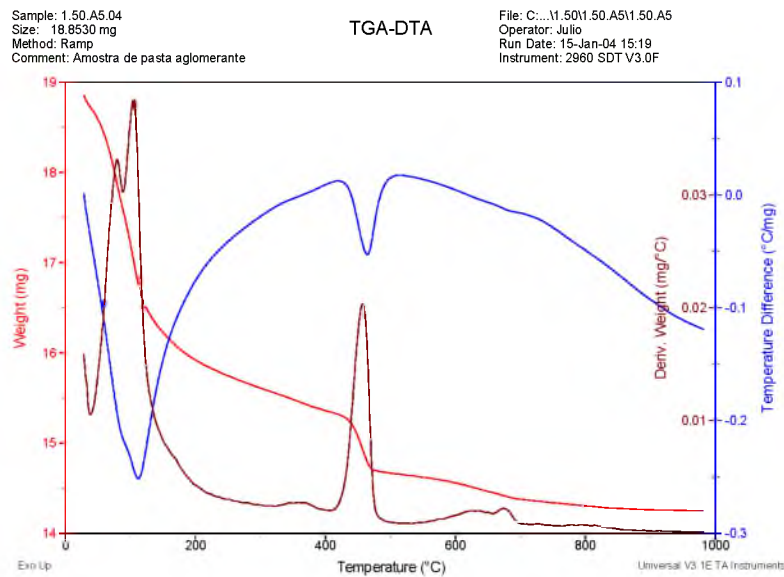


Figura 5.23 - Curva TG-DTA das pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5.24.

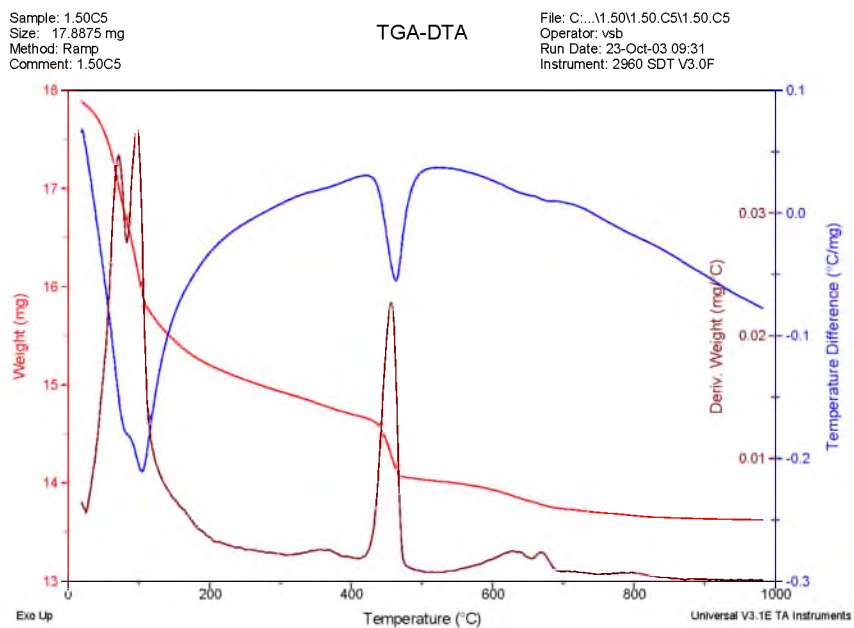


Figura 5. 24 - Curva TG-DTA das pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5. 25.

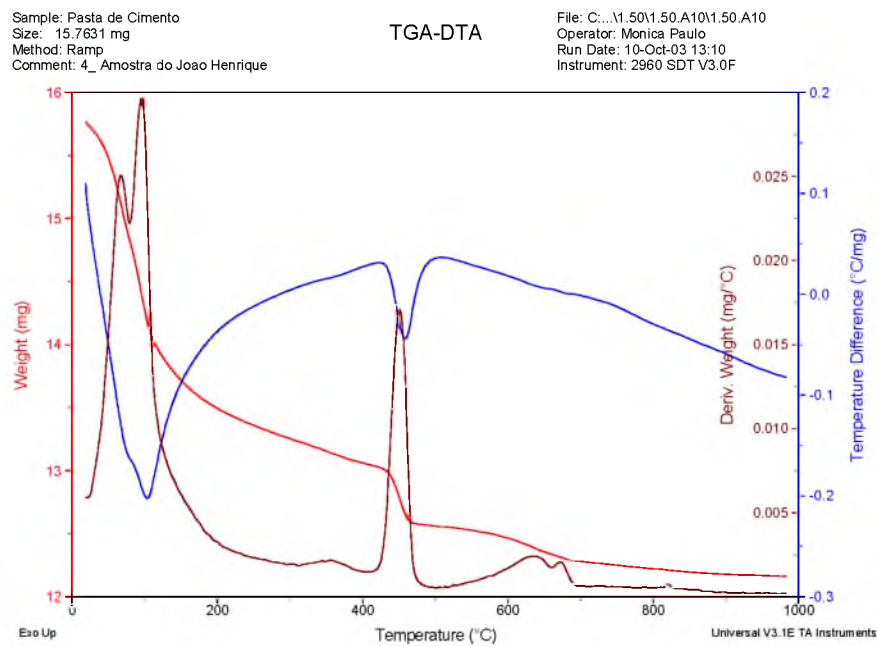


Figura 5. 25 - Curva TG-DTA das pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5. 26.

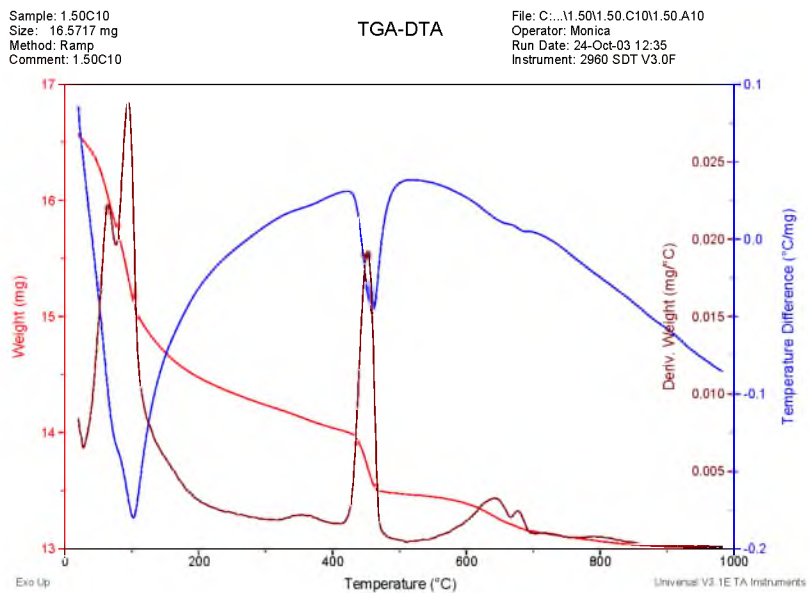


Figura 5. 26 - Curva TG-DTA das pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5. 27.

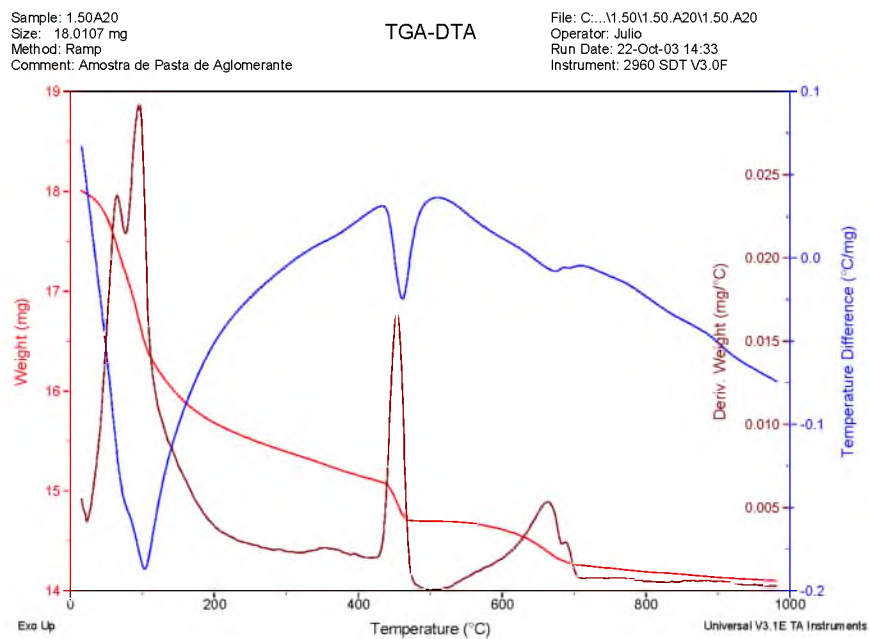


Figura 5. 27 - Curva TG-DTA das pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

As curvas TG-DTA para a pasta com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e a idade de 1 dia são mostradas na Figura 5. 28.

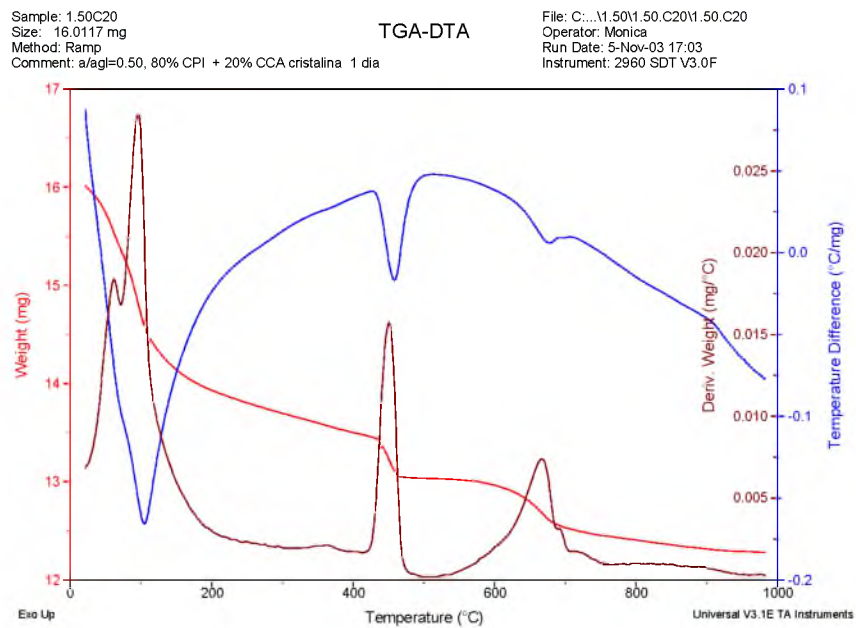
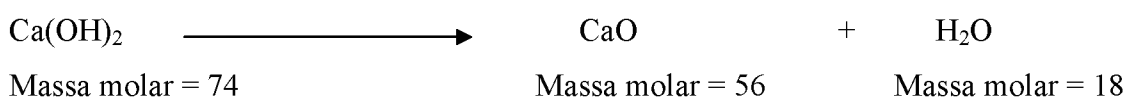
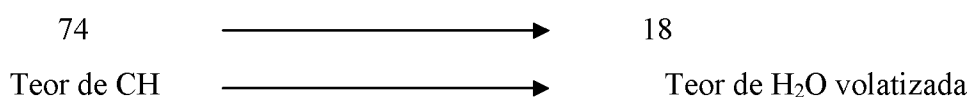


Figura 5. 28 - Curva TG-DTA das pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

Todos os valores apresentados como perda da água volatilizada do CH (CH), perda ao fogo (P.F) e materiais anidros (M.A) nas tabelas a seguir foram obtidos através da curva TG com o auxílio da curva DTG (Termogravimetria Diferencial). Através dessa curva é possível determinar o começo e o fim de cada passo representado pela mudança na declividade da curva. Mede-se desta forma a porcentagem de perda de massa para cada salto característico apresentado nas curvas TG-DTA. Como comentado anteriormente, a perda de massa correspondente ao passo aproximado entre 425° e 550°C em pastas de cimento Portland, aqui chamada de CH (%), se deve à decomposição do Ca(OH)₂. Entre essas temperaturas o Ca(OH)₂ se decompõe em H₂O e CaO. A perda de massa relatada pela termogravimetria se dá pela volatilização da água. Sendo assim, com os valores conseguidos pela curva TG e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, da seguinte maneira:



Sendo o teor de perda de massa dada pela termogravimetria referente à perda da água volatilizada, então em uma regra de três:



Assim, tem-se que:

$$\text{Teor de CH (T.CH)} = 4,11 * \text{Teor de água volatilizada} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Para as amostras analisadas, tem-se:

$$100\% \text{ cimento CPI : Teor de CH} = 4,11 * 4,07 = 16,76\%$$

$$5\% \text{ CCA amorfa: Teor de CH} = 4,11 * 3,69 = 15,17\%$$

$$10\% \text{ CCA amorfa: Teor de CH} = 4,11 * 3,17 = 13,03\%$$

$$20\% \text{ CCA amorfa: Teor de CH} = 4,11 * 2,39 = 9,82\%$$

$$5\% \text{ CCA cristalina: Teor de CH} = 4,11 * 3,73 = 15,33\%$$

$$10\% \text{ CCA cristalina: Teor de CH} = 4,11 * 3,36 = 13,81\%$$

20% CCA cristalina: Teor de CH = $4,11 * 2,87 = 11,79\%$

O valor de perda ao fogo (P.F) indica a cinética da hidratação dos aglomerantes. Esses valores são conseguidos através da medida da perda de massa das amostras no intervalo de temperatura de 100°C a 1000°C. No caso em questão esse dado não traz muitas informações tendo em vista que estamos tratando com materiais diferentes. No caso do estudo de um mesmo aglomerante dentro dos vários períodos de tempo, os valores de P.F pode fornecer importantes informações em relação à continuidade da hidratação. Além da perda ao fogo, chama-se atenção mais detalhadamente para o salto de perda de massa para o intervalo de temperatura aproximadamente entre 510°C e 750°C, aqui chamado de M.A (Materiais Anidros). Nesta região, além de considerar uma leve perda de massa característica da pasta com 100% de cimento CPI, observa-se um aumento da perda de massa à medida que se aumenta a substituição do cimento CPI pelas CCAs. Provavelmente, esse aumento seja devido à incorporação das CCAs que quando chegam nesse intervalo de temperatura tem uma maior perda de massa, principalmente devido à perda do carbono residual. Esse comportamento foi verificado pelas ensaios TG-DTA das amostras de CCAs amorfa e cristalina analisadas como mostrado nas Figuras 5. 29 e 5. 30.

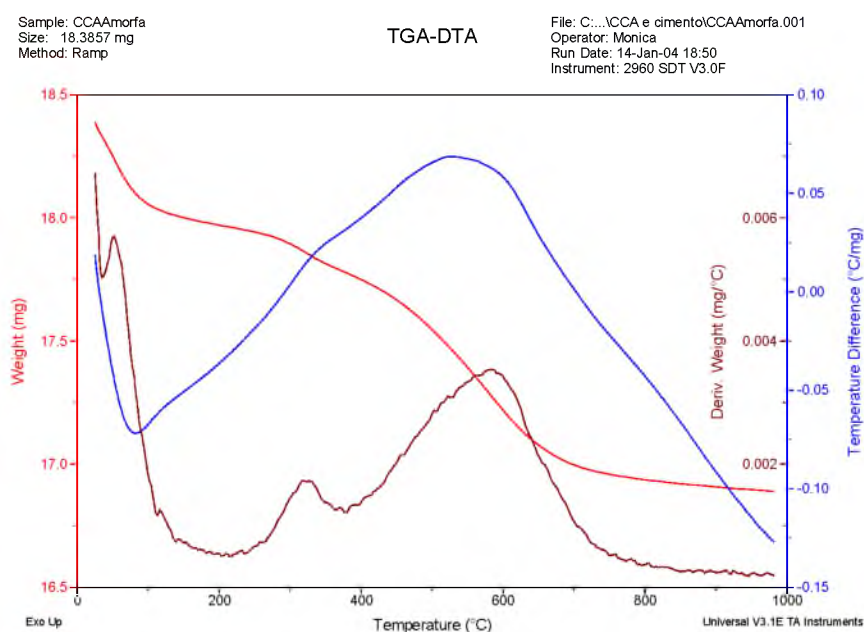


Figura 5. 29 - Curva TG-DTA da amostra de CCA amorfa

Sample: CCAcristalina
Size: 16.8689 mg
Method: Ramp

TGA-DTA

File: C:\...CCA e cimento\CCACristalina.001
Operator: Monica
Run Date: 15-Jan-04 11:04
Instrument: 2960 SDT V3.0F

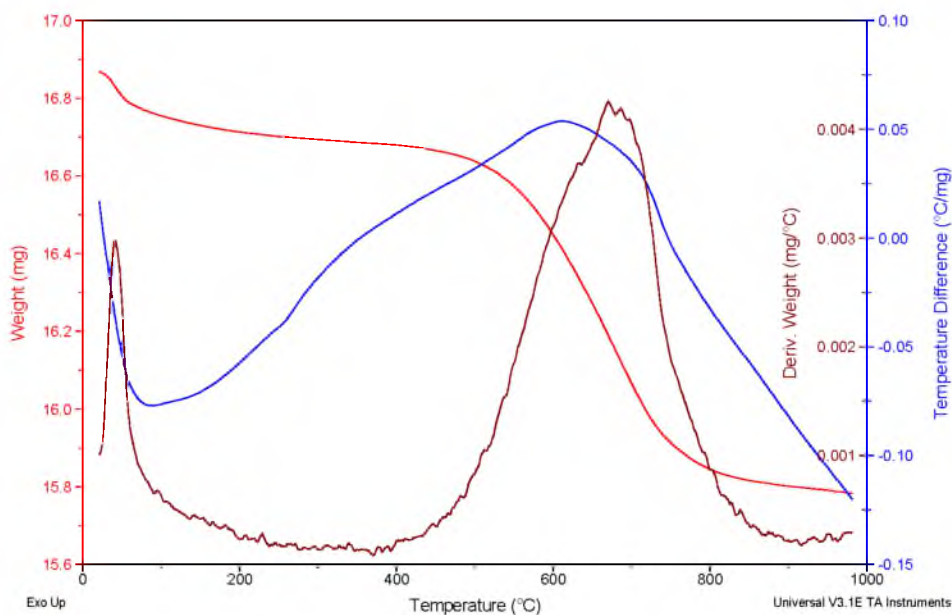


Figura 5. 30 - Curva TG-DTA da amostra de CCA cristalina

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de 1 dia de hidratação são dados na Tabela 5.11, onde:

CH(%) é a porcentagem de perda de massa característica do salto de Hidróxido de cálcio;

T. CH (%) é a porcentagem de CH em relação à massa total da amostra;

I. CH (%) é o índice de CH em relação à referência obtido pela divisão do T.CH das amostras com determinado teor de substituição pelo T.CH da amostra com 100% de cimento CP I (referência);

P.F (%) é a perda ao fogo entre 100 e 1000°C;

M.A (%) é a porcentagem de perda de massa na região de 510 a 750°C.

Tabela 5.11 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 1 dia de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	4,07	16,76	100	14,36	1,22
5%CCA a	3,69	15,17	90,66	15,63	1,59
10%CCA a	3,17	13,03	77,88	13,35	1,79
20% CCA a	2,39	9,82	58,72	13,63	2,49
5% CCA c	3,73	15,33	91,65	13,69	1,71
10%CCA c	3,36	13,81	82,55	13,08	2,06
20%CCA c	2,87	11,79	68,80	15,06	3,39

Foi constatada a diminuição do T.CH com o aumento da substituição do cimento Portland pelas CCAs. Esse comportamento era esperado devido a menor quantidade de cimento CP I nos aglomerantes com sua substituição pelas CCAs. Mas se somente este efeito atuasse nesse fenômeno, uma diminuição maior do que o teor de substituição não teria sentido tendo em vista que diversos autores afirmam uma aceleração da hidratação do cimento CP I pelo efeito de nucleação das CCAs para o crescimento dos produtos de hidratação das fases silicatos do clínquer. Esse comportamento foi observado por diversos pesquisadores que trabalharam com a substituição de filler inertes e materiais pozolânicos pelo cimento Portland (SINGH et al. (1995); Al WAKEEL et al. (1999); ESCALANTE-GARCIA e SHARP (2004)). O principal fator envolvido nessa diminuição do T.CH é a reação pozolânica. No caso da CCA amorfa essa diminuição foi mais pronunciada, inerente à reação que ocorre entre o Ca(OH)_2 e a sílica totalmente amorfa presente nessas CCAs para formação de C-S-H. Apesar da maior quantidade de Ca(OH)_2 nas pastas com a CCA cristalina em relação a CCA amorfa, pode também ser observado uma diminuição significativa do T.CH em relação a pasta com 100% de cimento CPI, o que indica uma reação entre a sílica amorfa presente na CCA cristalina (cerca de 6,5%) e o hidróxido de cálcio. Observa-se um aumento da perda de massa nas regiões de M.A (Materiais Anidros) à medida que se aumenta a substituição do cimento CPI pelas CCAs. Provavelmente, esse aumento seja devido à incorporação das CCAs que quando chegam nesse intervalo de temperatura tem uma determinada perda de massa, principalmente devido à perda do carbono residual.

a. 2) Pastas com 7 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,50 e a idade de 7 dias de hidratação são mostrados na Figura 5. 31.

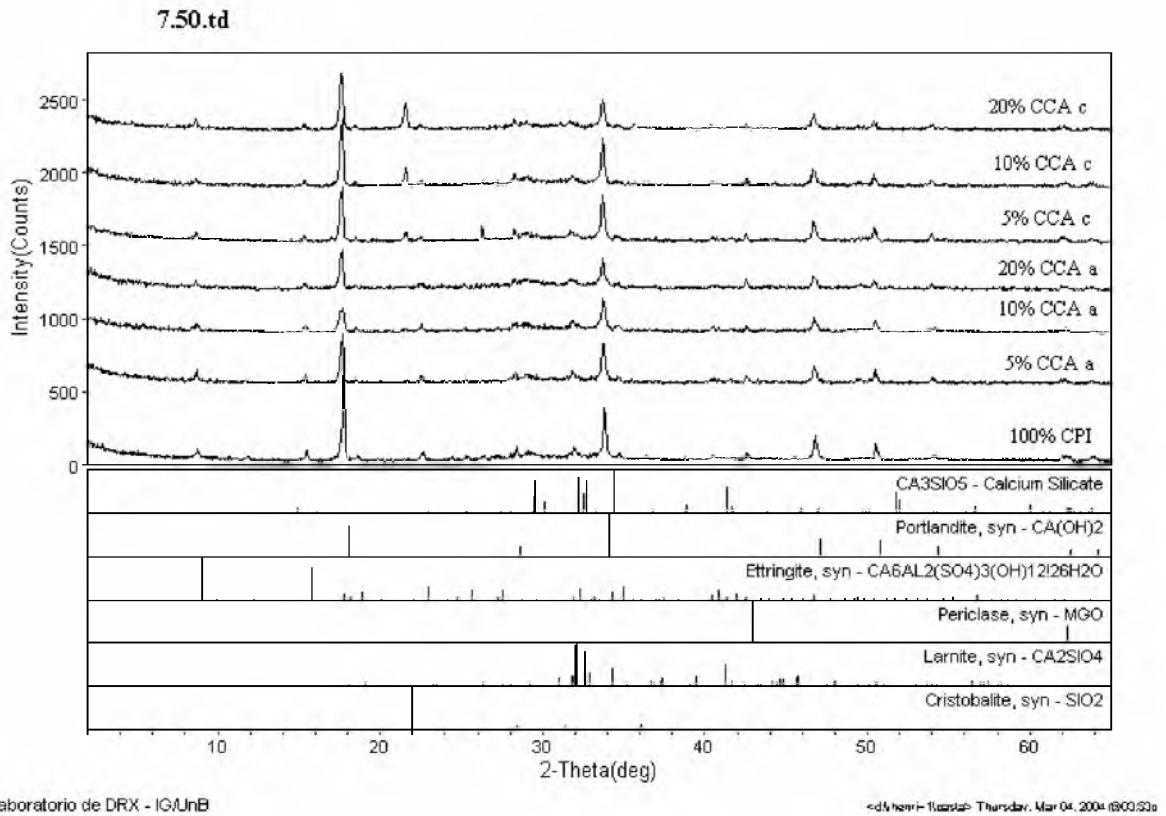


Figura 5. 31 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,50 e a 7 dias de hidratação.

Os principais compostos identificados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são mostrados na Tabela 5. 12.

Tabela 5. 12 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 7 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 32, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

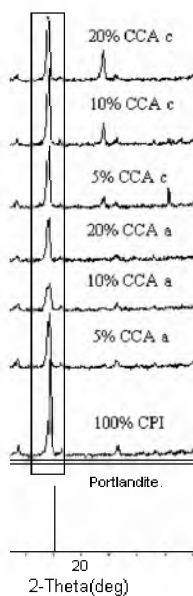


Figura 5. 32 - Detalhe do pico do Ca(OH)₂

Na Figura 5. 33 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

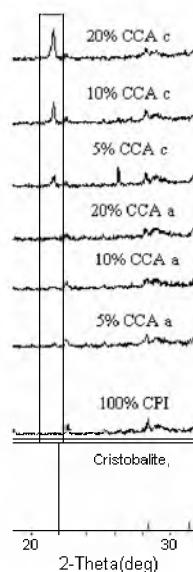


Figura 5. 33 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de 7 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 13.

Tabela 5. 13 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 7 dias de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	4,77	19,60	100	17,43	1,49
5%CCA a	4,04	15,90	84,70	17,38	1,55
10%CCA a	3,44	12,62	64,36	17,46	1,94
20% CCA a	2,80	8,34	42,55	15,43	2,83
5% CCA c	4,47	19,03	93,71	16,13	1,60
10%CCA c	4,09	16,07	85,74	16,10	2,19
20%CCA c	3,14	11,55	65,83	17,09	2,86

Foi constatado o mesmo comportamento em relação ao T.CH e M.A com o aumento do teor de substituição das CCAs amorfa e cristalina observado nas pastas dos 7 (sete) aglomerantes para a idade de 1 dia. As pastas com CCA amorfa apresentaram uma diminuição do I.CH em relação a 1 dia de hidratação, já demonstrando o efeito da reação pozolânica no consumo do hidróxido de cálcio. No caso da CCA cristalina esse efeito não foi observado.

a. 3) Pastas com 28 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ e a idade de 28 dias de hidratação são mostrados na Figura 5.34.

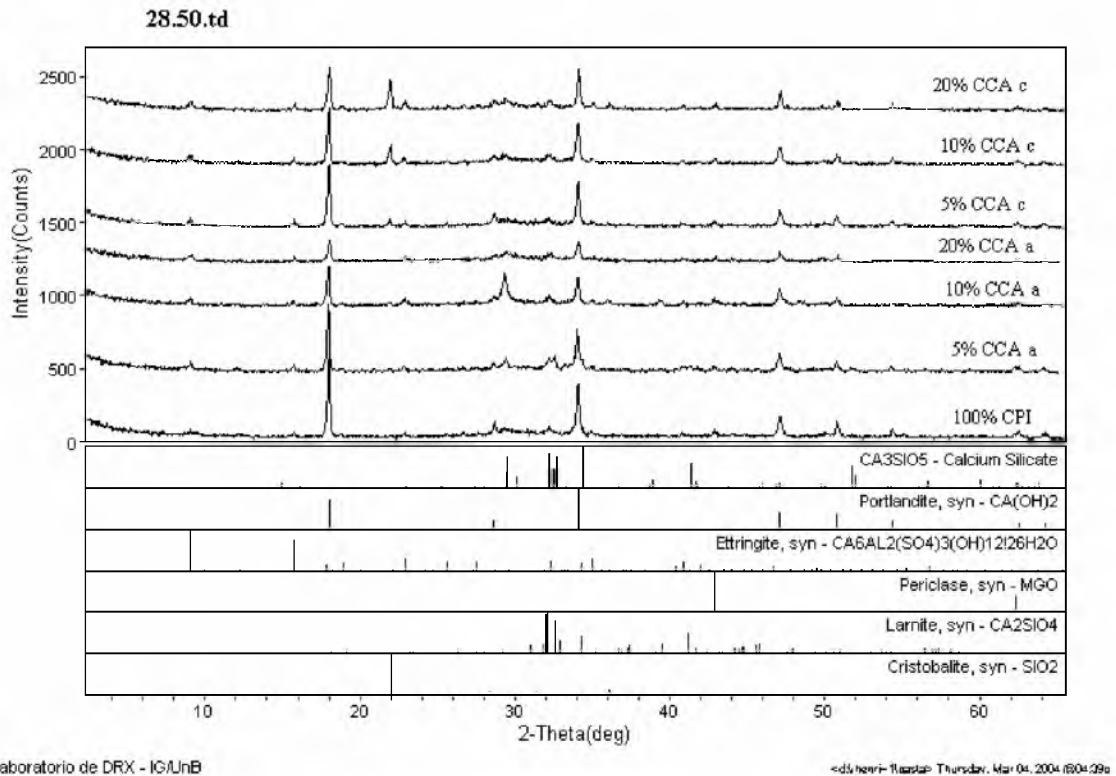


Figura 5.34 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ e a 28 dias de hidratação.

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5. 14 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 28 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 35, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

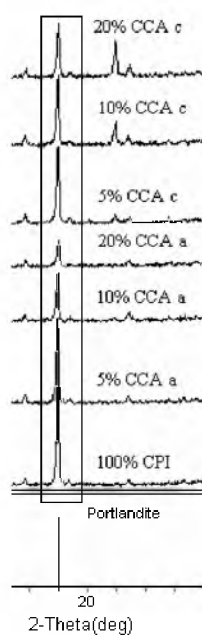


Figura 5. 35 - Detalhe do pico do Ca(OH)₂

Na Figura 5. 36 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

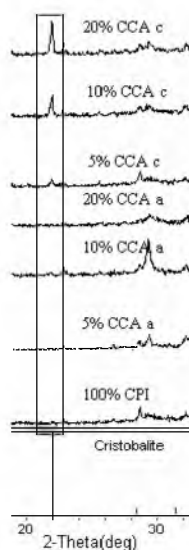


Figura 5. 36 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação $a/agl = 0,50$ e idade de 28 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 15.

Tabela 5. 15 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação $a/agl = 0,50$ e 28 dias de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	5,43	22,32	100	17,58	1,39
5%CCA a	3,95	16,23	72,74	19,08	1,87
10%CCA a	3,05	12,62	56,17	18,09	2,37
20% CCA a	2,03	8,34	37,36	17,94	2,28
5% CCA c	4,36	17,92	80,29	18,30	1,68
10%CCA c	3,95	16,23	72,74	18,45	1,62
20%CCA c	2,55	10,48	46,96	16,82	2,12

Foi constatado o mesmo comportamento em relação ao T.CH e M.A com o aumento do teor de substituição das CCAs amorfa e cristalina observado nas pastas dos 7 (sete) aglomerantes para as idades de 1 e 7 dias. As pastas com CCA amorfa apresentam uma diminuição do I.CH em relação às pastas com 7 dias, indicando um aumento do efeito da reação pozolânica sobre a diminuição do T.CH. As pastas com CCA cristalina também apresentam uma diminuição do I.CH em relação às pastas aos 7 dias. Esse resultado indica

o aumento do efeito da reação pozolânica sobre a diminuição do T.CH a partir do sétimo dia de hidratação.

a. 4) Pastas com 91 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ e a idade de 91 dias de hidratação são mostrados na Figura 5. 37.

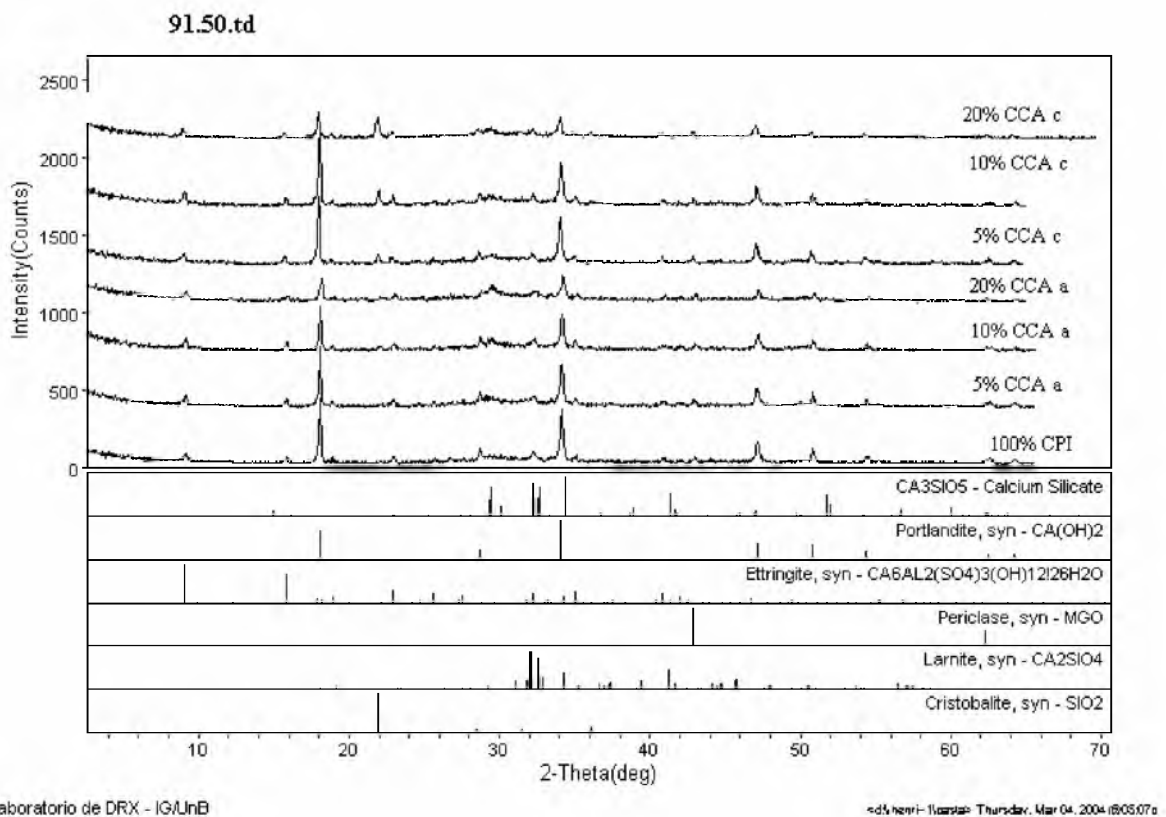


Figura 5. 37 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ e a 91 dias de hidratação

Os principais minerais identificados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são apresentados na Tabela 5. 16.

Tabela 5. 16 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de hidratação de 91 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 38, também foi constatado uma tendência a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

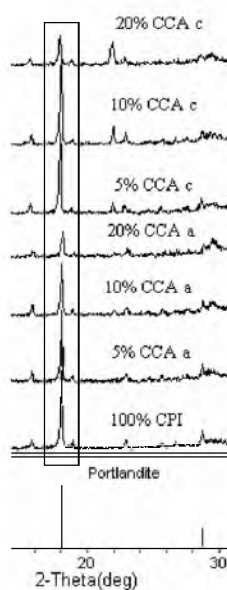


Figura 5. 38 - Detalhe do pico do Ca(OH)₂

Na Figura 5. 39 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

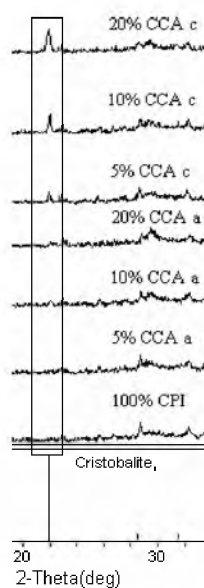


Figura 5. 39 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e idade de 91 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 17.

Tabela 5. 17 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,50 e 91 dias de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	5,59	22,97	100	20,96	1,10
5%CCA a	4,17	17,14	74,60	20,43	1,22
10%CCA a	3,27	13,44	58,49	19,44	1,94
20% CCA a	1,89	7,77	33,81	18,37	2,19
5% CCA c	4,36	17,92	78,00	20,71	1,68
10%CCA c	3,79	15,58	67,80	19,15	1,85
20%CCA c	2,50	10,27	44,72	20,38	3,33

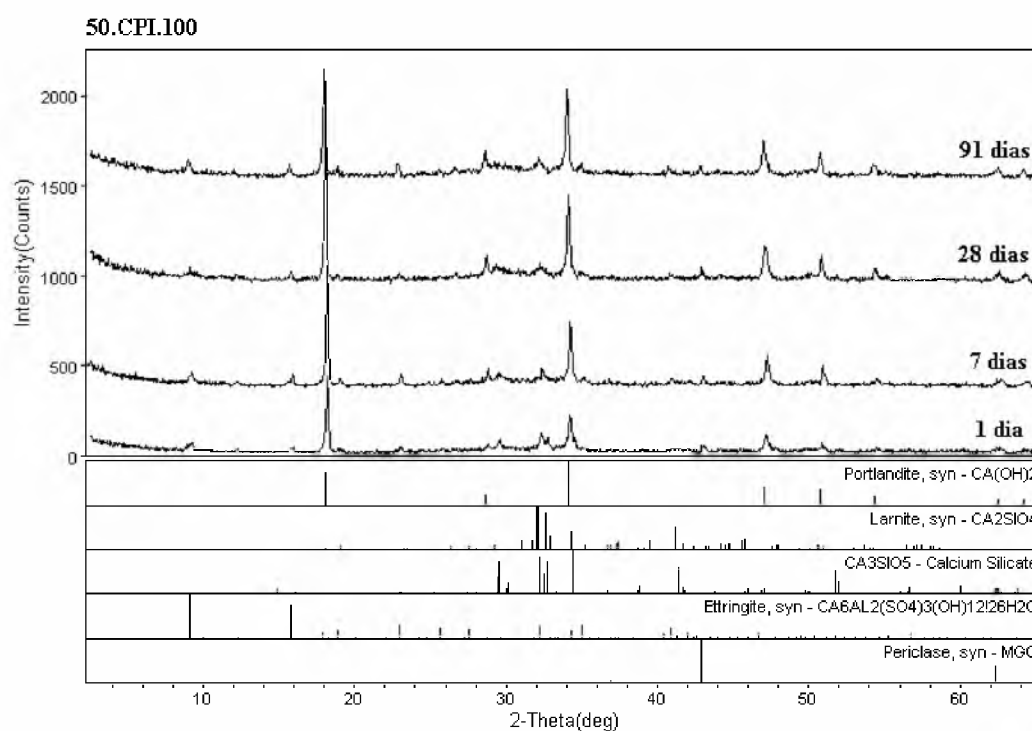
Foi constatado o mesmo comportamento em relação ao T.CH e M.A com o aumento do teor de substituição das CCAs amorfa e cristalina observados nas pastas dos 7 (sete) aglomerantes para as idades anteriores. Praticamente ocorre uma estabilização do I.CH nas pastas com a CCA amorfa em relação às pastas com 28 dias de hidratação. Nas pastas com CCA cristalina observa-se uma ligeira diminuição do I.CH em relação à idade de 28 dias.

b) Análise da evolução da hidratação para cada aglomerante

b. 1) Pastas com 100% cimento CPI

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 100% de cimento CPI para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 40.



Laboratorio de DRX - IG/UnB

edivhenri@unb.br - Monday, Mar 05, 2004 16:01:37a

Figura 5. 40 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 100% de cimento CPI para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,50$ e 100% de cimento CPI são mostrados na Tabela 5. 18.

Tabela 5. 18 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,50.

100% cimento CPI	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Pelo DRX não foi constatado nenhuma diferença significativa na intensidade do pico do Ca(OH)₂ a partir do sétimo dia com o aumento do tempo de hidratação. Na Figura 5. 41, os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 para 91 dias.

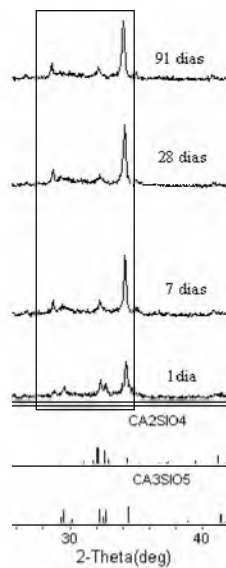


Figura 5. 41 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,50, são dados na Tabela 5. 19.

Tabela 5. 19 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 100% de cimento CP I, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

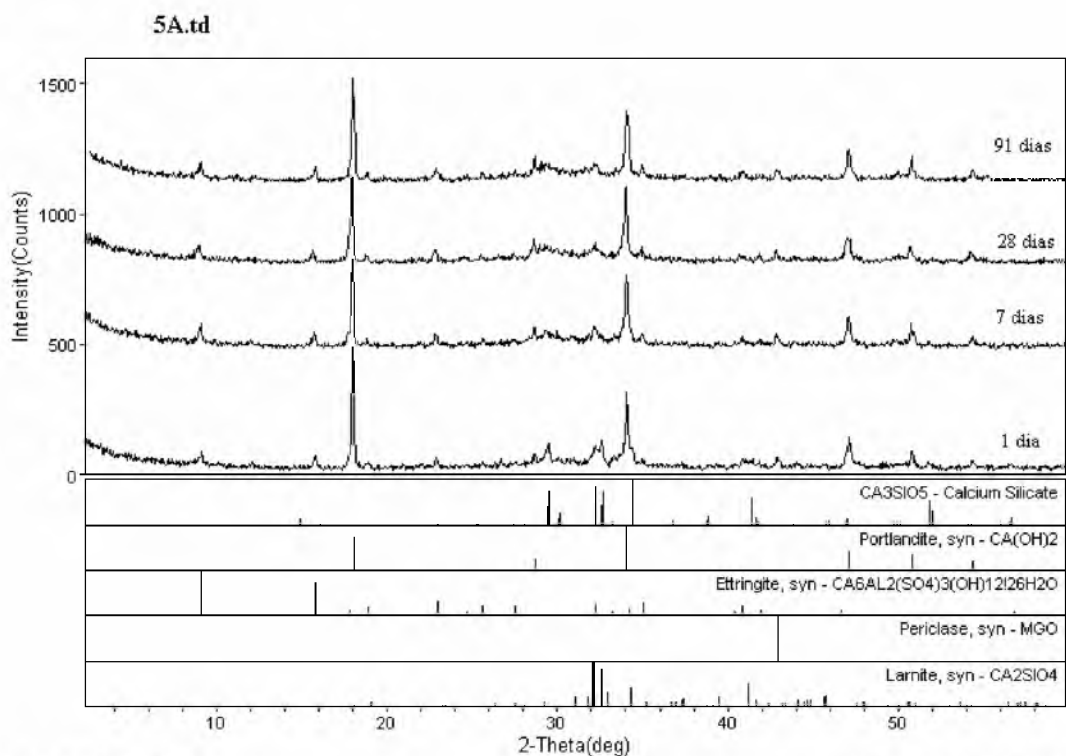
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	4,07	16,73	14,36
7 dias	4,77	19,60	17,43
28 dias	5,43	22,32	17,58
91 dias	5,59	22,97	20,96

Foi constatado um aumento do T.CH com o aumento da idade de hidratação até 91 dias de idade. Sendo o aglomerante formado apenas por cimento Portland puro, nesta amostra de referência não ocorre o consumo de Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas. Os valores de P.F indicam uma tendência à continuidade das reações de hidratação da pasta de aglomerante até os 91 dias. Esse comportamento foi observado em todas as pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação a/agl = 0,50.

b. 2) Pastas com 5% CCA amorfa

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 42.



Laboratório de DRX - IGAUnB

«d5/henri-11arizae Thursday, Mar 04, 2004 16:05:50»

Figura 5. 42 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,50 e com 5% CCA amorfa são mostrados na Tabela 5. 20.

Tabela 5. 20 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.

5% CCA amorfa	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Pelos ensaios de DRX mostrados na Figura 5. 43, foi possível constatar uma diminuição da intensidade do pico do Ca(OH)₂ entre as idades de 1 a 7 dias e uma estabilização dessa intensidade no intervalo de tempo de 7 até 91 dias. Provavelmente as reações pozolânicas, neste caso, ocorram nas idades iniciais consumindo grande parte da sílica amorfa.

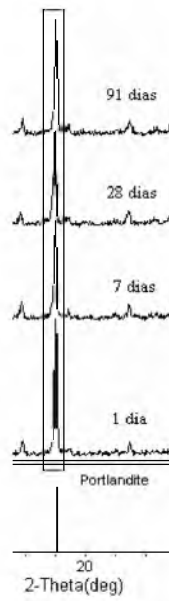


Figura 5. 43 - Detalhe dos picos do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 até 91 dias (Figura 5. 44).

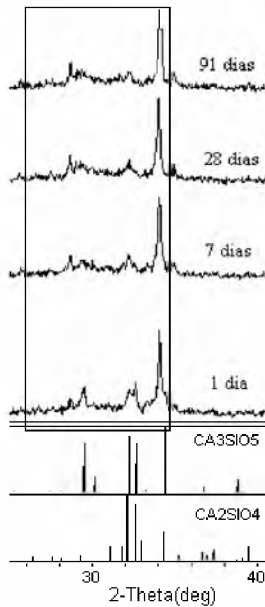


Figura 5. 44 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50 são dados na Tabela 5. 21.

Tabela 5. 21 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

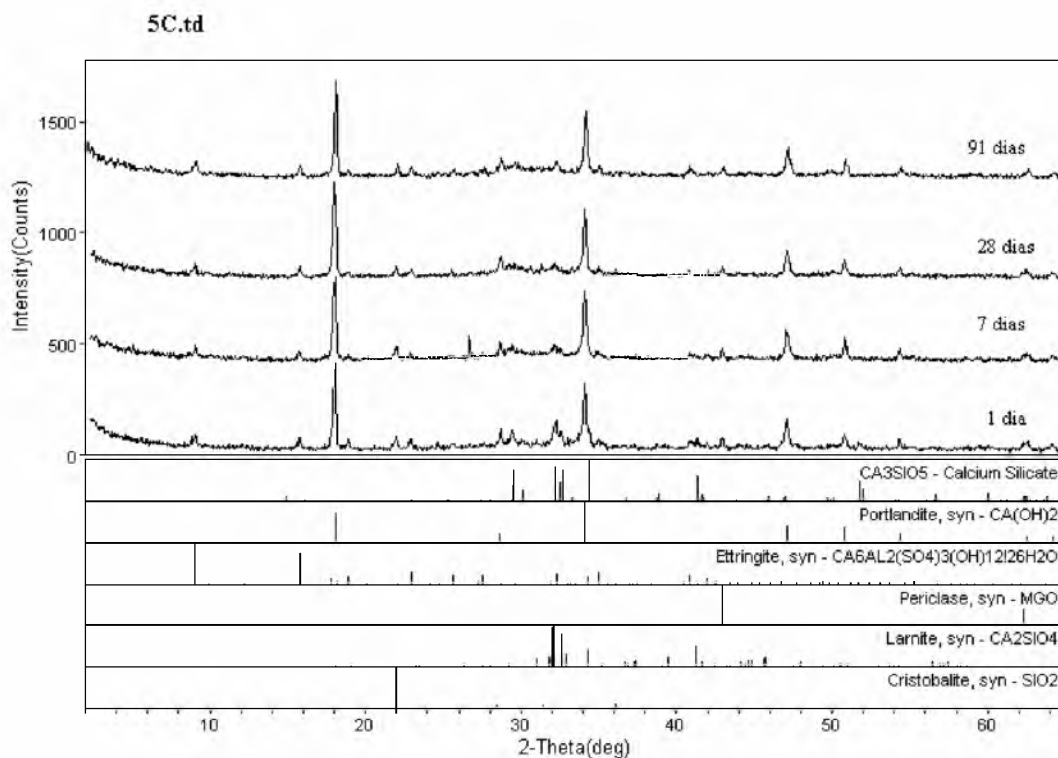
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,69	15,63	15,63
7 dias	4,04	16,56	17,38
28 dias	4,01	16,48	19,08
91 dias	4,03	16,56	20,43

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas analisadas, ocorreu um aumento do T.CH de 1 para 7 dias e uma tendência à estabilização desses teores a partir dos 7 dias. A partir do sétimo dia a reação pozolânica entre a sílica amorfa e o Ca(OH)_2 começa a consumir o excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer de cimento Portland, levando a praticamente fixar o T.CH presente na pasta nas idades posteriores.

b. 3) Pastas com 5% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 45.



Laboratorio de DRX - IGAUnB

<cd>henri-11aziz@ Thursday, Mar 04, 2004 16:06:07a

Figura 5. 45 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 5% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos identificados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,50 e com 5% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 22.

Tabela 5. 22 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.

5% de CCA cristalina	Compostos					
	Ettringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Pelo DRX não foi constatado nenhuma diferença significativa na intensidade do pico do Ca(OH)₂ com o aumento do tempo de hidratação. Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 até 91 dias.

Foi constatada a presença de cristobalita em todas as pastas analisadas, próprio da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do tempo de hidratação, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filler (Figura 5. 46)



Figura 5. 46 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 5% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50, são dados na Tabela 5. 23 .

Tabela 5. 23 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,73	15,33	13,69
7 dias	4,47	18,37	16,13
28 dias	4,66	19,15	18,30
91 dias	4,36	17,92	20,71

Foi constatado um aumento do T.CH com o tempo de hidratação até 28 dias de idade. Provavelmente a quantidade de sílica amorfa presente na CCA cristalina não seja suficiente para consumir o excedente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado pelas reações de hidratação do clínquer do cimento CPI até essa idade. Já aos 91 dias observou-se uma diminuição do T.CH comparadas às pastas aos 28 dias, indicando a superposição do efeito da reação pozolânica em relação à hidratação do cimento CP I na formação do hidróxido de cálcio.

b. 4) Pastas com 10% de CCA amorfa

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 10% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 47.

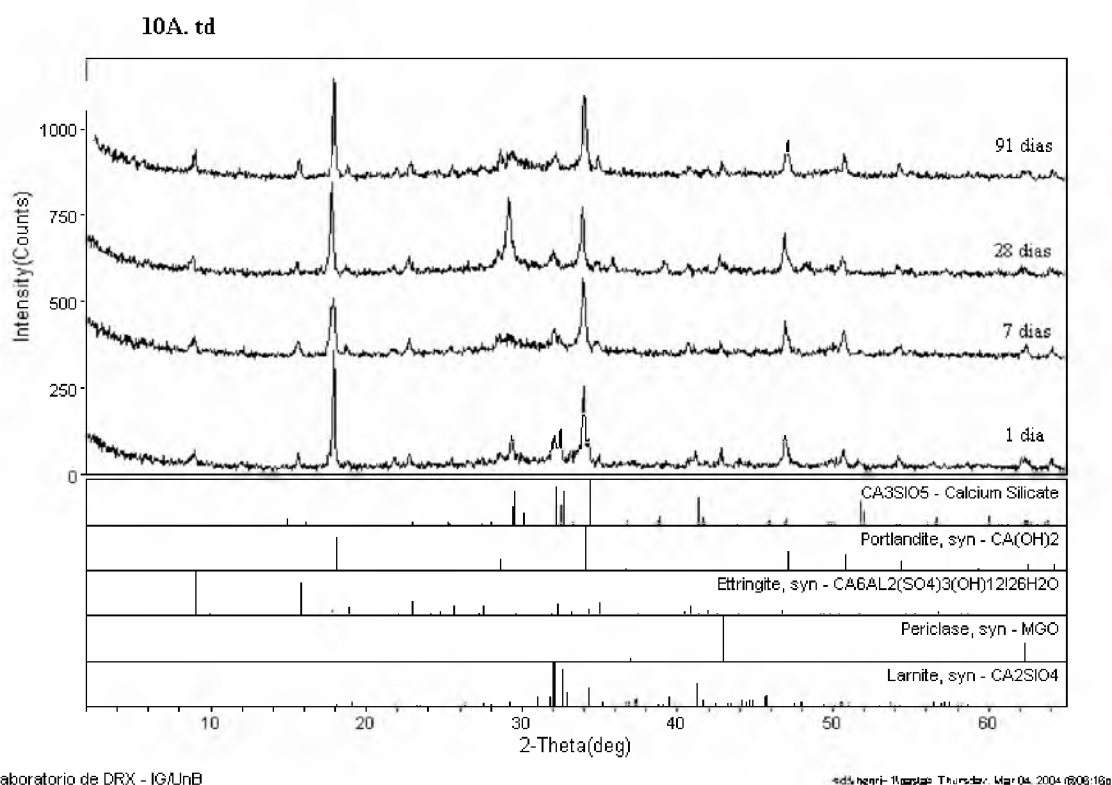


Figura 5. 47 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 10% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,50$ e com 10% CCA amorfa são mostrados na Tabela 5. 24.

Tabela 5. 24 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.

10% CCA amorfa	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Pela DRX foi possível constatar uma diminuição da intensidade do pico do Ca(OH)₂ entre as idades de 1 a 7 dias. A partir dessa idade não foi possível detectar nenhuma tendência devido ao pico da calcita em 3,05Å nas pastas aos 28 dias.

As intensidades dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado diminuem no intervalo de 1 a 7 dias. Observa-se o aumento substancial do pico 3,05Å, correspondente à calcita (CaCO₃), nas pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idade de 28 dias. Esse efeito é provavelmente a ocorrência da carbonatação da pasta, não completamente impedida durante a preparação da amostra, transformando parte do Ca(OH)₂ em calcita (Figura 5.48).

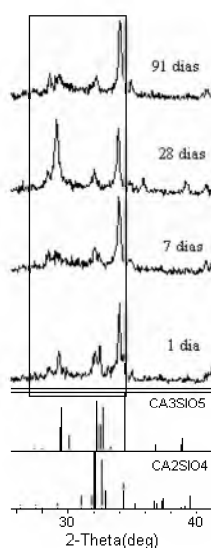


Figura 5. 48 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50, são dados na Tabela 5.25.

Tabela 5. 25 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

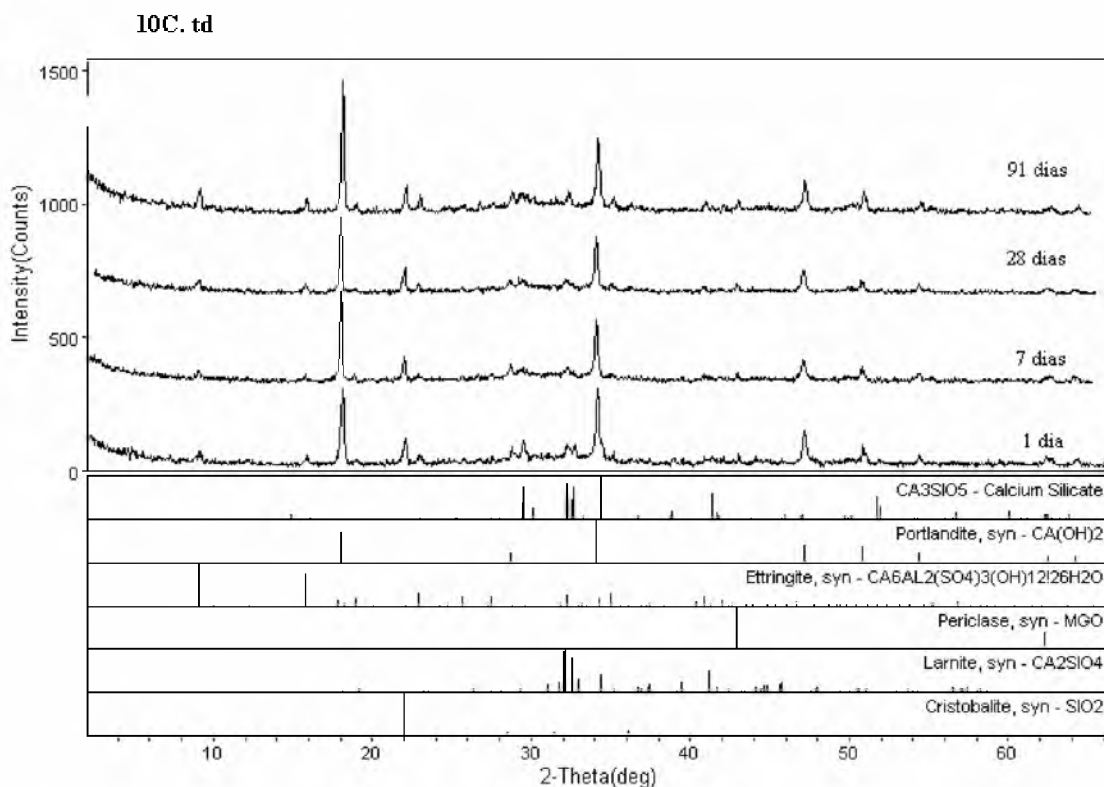
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,11	12,78	13,35
7 dias	3,25	13,35	17,46
28 dias	3,20	13,15	18,09
91 dias	3,25	13,35	19,44

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas analisadas, ocorreu um aumento do T.CH de 1 para 7 dias e uma estabilização do T.CH no período de 7 a 91 dias. Esses resultados, como no caso das pastas com 5 % de CCA amorfa, indicam o consumo de Ca(OH)_2 pelo efeito da reação pozolânica no período de 7 a 91 dias, reagindo com o excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do clínquer. Cabe salientar que os resultados da análise de DRX indicam a formação de calcita substituindo parte do Ca(OH)_2 nas pastas com 28 dias.

b. 5) Pastas com 10% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,50 e 10% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 49.



Laboratório de DRX - IG/UnB

<div>henri-11</div> Thursday, Mar 04, 2004 16:06:21</p>

Figura 5. 49 - Difrátogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,50 e 10% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,50 e com 10% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 26.

Tabela 5. 26 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.

10% de CCA cristalina	Compostos					
	Ettringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Não foi possível detectar nenhuma variação consistente em relação ao Ca(OH)₂ pela DRX. Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 para 91 dias. Foi constatada a presença

de cristobalita em todas as pastas analisadas próprio da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do tempo de hidratação, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filler (Figura 5. 50).



Figura 5. 50 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50 são dados na Tabela 5.27.

Tabela 5. 27 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,36	13,81	13,08
7 dias	4,00	16,44	16,10
28 dias	3,91	16,07	18,45
91 dias	3,79	15,58	19,15

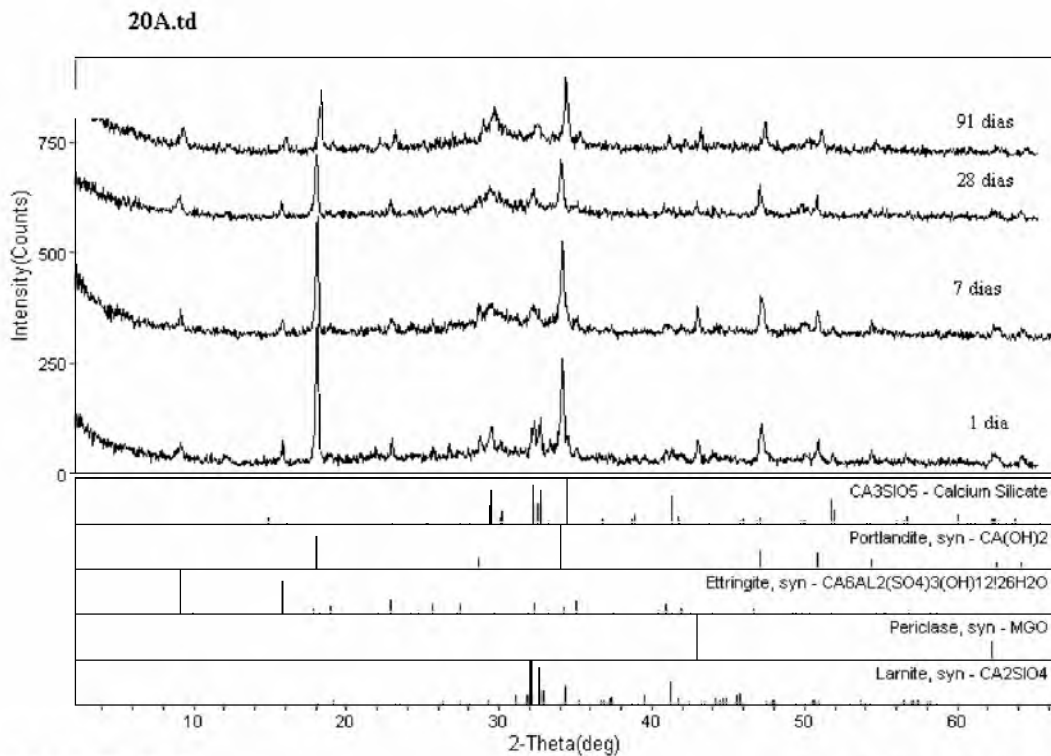
Observa-se um aumento do T.CH durante o período de 1 a 7 dias e uma leve diminuição do T.CH no período entre 7 e 91 dias. Quando comparada às pastas com 5 % de CCA cristalina observa-se que o efeito da reação pozolânica começa a se sobrepôr ao efeito da

hidratação do cimento CP I em idades menores. No caso, o aumento do teor de substituição do cimento pela CCA cristalina faz com que a oferta de sílica amorfa seja maior, levando à aceleração do efeito da reação pozolânica sobre o consumo de hidróxido de cálcio.

b. 6) Pastas com 20% CCA amorfa

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 20% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 51.



Laboratório de DRX - IGA/UnB

<sd>henri-11:20:20: Thursday, Mar 04, 2004 15:06:47o

Figura 5. 51 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 20% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,50$ e com 20% CCA amorfa são mostrados na Tabela 5. 28.

Tabela 5. 28 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50.

20% de CCA amorfa	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Pelos detalhes nos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 5. 52, pode-se constatar a diminuição dos picos da portlandita principalmente de 7 para 91 dias, o que indica a reação pozolânica entre o Ca(OH)₂ e a sílica amorfa presente na CCA amorfa.

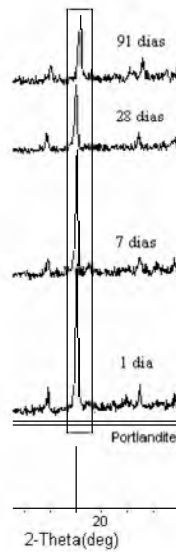


Figura 5. 52 - Detalhes dos picos da portlandita (Ca(OH)₂)

Também foi constatada a diminuição dos picos inerentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado. Essa diminuição foi mais significativa entre as idades de 1 a 7 dias do que entre 7 a 91 dias (Figura 5. 53)

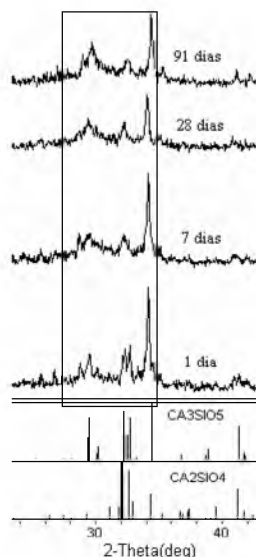


Figura 5. 53 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 20% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,50, são dados na Tabela 5.29.

Tabela 5. 29 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	2,39	9,82	13,64
7 dias	2,80	11,51	15,43
28 dias	2,03	8,34	17,94
91 dias	1,89	7,77	18,37

Até aos 7 dias ocorreu um crescimento do T.CH nas pastas com 20% de CCA amorfa. A partir desse período ocorre um forte consumo do Ca(OH)_2 pela reação pozolânica, o mesmo acontecendo entre o período de 28 para 91 dias. Esse comportamento, também observado nas pastas com 5 e 10% de CCA amorfa, confirma a alta reatividade dessa CCA pelo consumo do Ca(OH)_2 para realização das reações pozolânicas.

b. 7) Pastas com 20% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 20% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 54.

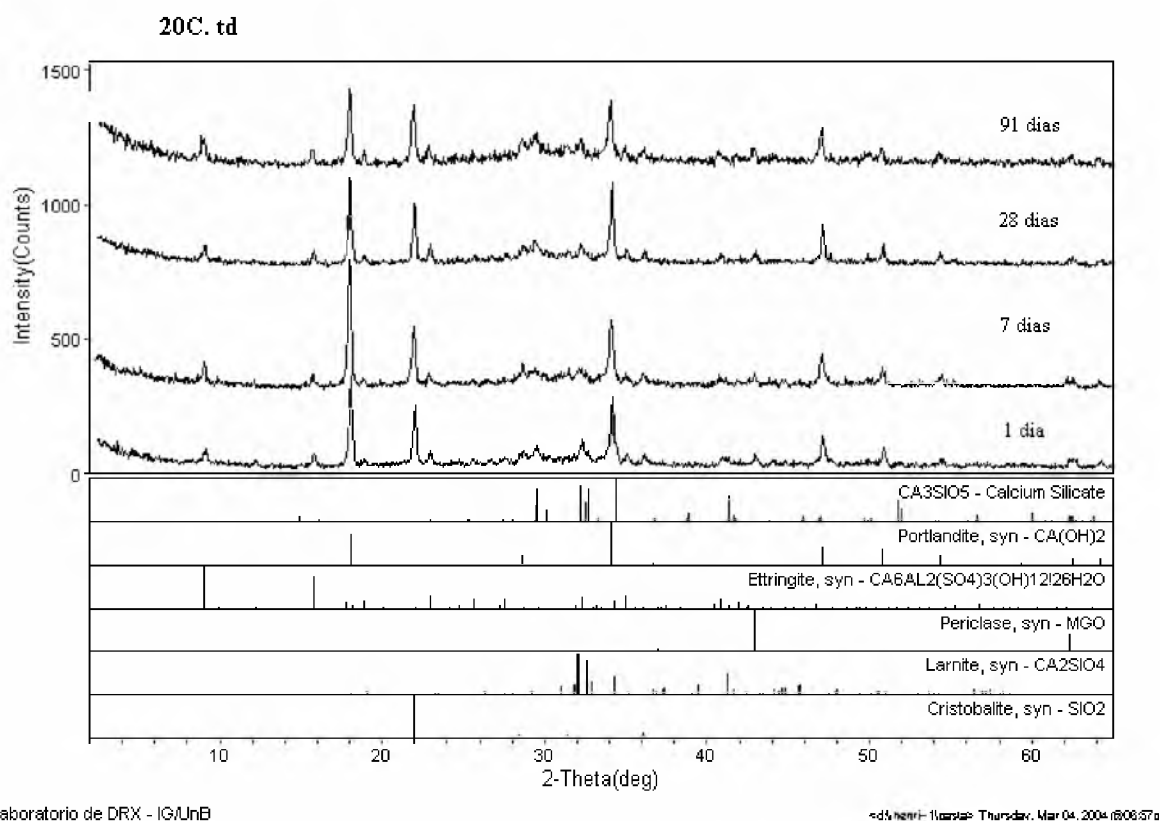


Figura 5. 54 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,50$ e 20% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,50$ e com 20% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 30.

Tabela 5. 30 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50.

20% de CCA cristalina	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Pela DRX mostrado em detalhe na Figura 5. 55, foi possível detectar um aumento do pico do Ca(OH)₂ de 1 até 7 dias com posterior diminuição desse pico durante o período de 7 a 91 dias. Isso indica que a reação pozolânica com consumo de Ca(OH)₂ se dá de maneira mais acentuada entre o período de 7 para 91 dias.

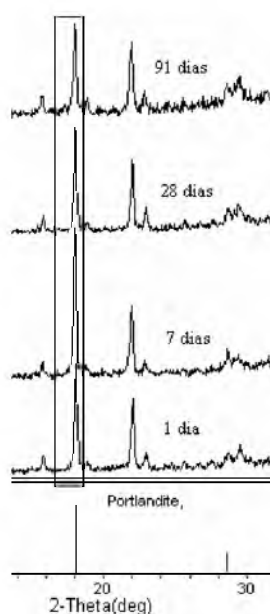


Figura 5. 55 - Detalhe dos picos do Ca(OH)₂

Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 para 91 dias. Foi constatada a presença de cristobalita em todas as pastas analisadas, próprio da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do

tempo de hidratação, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filler (Figura 5.56).

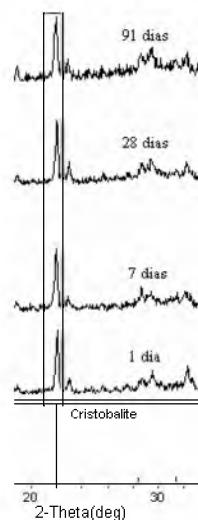


Figura 5. 56 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,50, são dados na Tabela 5. 31.

Tabela 5. 31 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,50 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	2,87	11,79	15,06
7 dias	3,14	12,90	17,09
28 dias	2,55	10,45	17,53
91 dias	2,56	10,49	20,38

O T.CH na pasta de aglomerante aumentou de 1 para 7 dias e durante o período de 7 para 28 dias ocorreu uma diminuição desse teor. A partir dos 28 dias ocorre a tendência a uma estabilização do T.CH. Quando comparadas as pastas com 5 e 10% de CCA cristalina, observa-se uma aceleração da sobreposição do efeito da reação pozolânica sobre a hidratação do cimento CP I, próprio da maior disponibilidade de sílica amorfa para a reação pozolânica.

5.3.2.2 - Relação a/agl = 0,35

Serão apresentados os resultados dos ensaios de DRX e TG-DTA das pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação a/agl = 0,35 para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias, totalizando 28 amostras. As análises serão realizadas de duas formas: (a) para os 7 aglomerantes em cada idade estipulada, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação de todos os aglomerantes pela idade estipulada; (b) para cada aglomerante nas 4 idades estipuladas, avaliando a evolução da hidratação de cada aglomerante com o tempo.

a) Avaliação dos 7 aglomerantes por idade de hidratação

a.1) Pastas com 1 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,35 e a idade de 1 dia de hidratação são mostrados na Figura 5. 57.

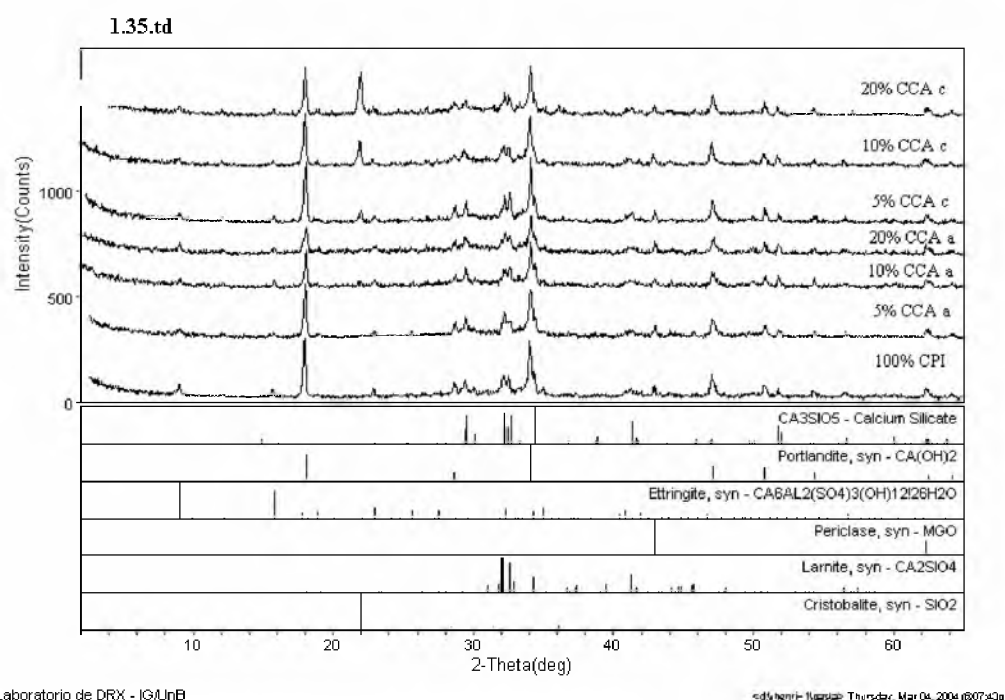


Figura 5. 57 - Difratogramas de Raios-X das pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e 1 dia de hidratação

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são apresentados na Tabela 5. 32. Cabe salientar que estes são os principais compostos identificados em todas as pastas analisadas nessa parte do programa experimental.

Tabela 5. 32 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 1 dia.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 58, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

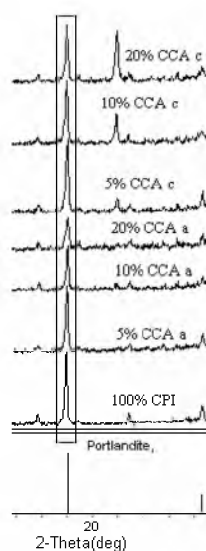


Figura 5. 58 - Detalhe do pico do Ca(OH)₂

Na Figura 5. 59 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

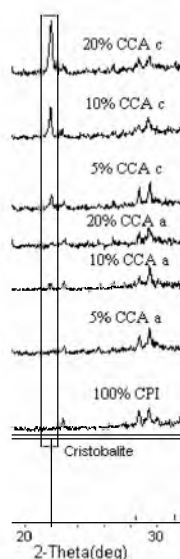


Figura 5. 59 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de 7 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 33.

Tabela 5. 33 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 1 dia de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	3,56	14,63	100	14,46	1,61
5%CCA a	3,29	13,52	92,41	13,42	1,48
10%CCA a	2,50	10,27	70,22	12,42	2,08
20% CCA a	1,96	8,05	55,05	13,32	2,50
5% CCA c	3,51	14,42	98,59	12,43	1,42
10%CCA c	3,24	13,32	91,01	13,38	2,12
20%CCA c	2,59	10,64	72,75	13,02	3,21

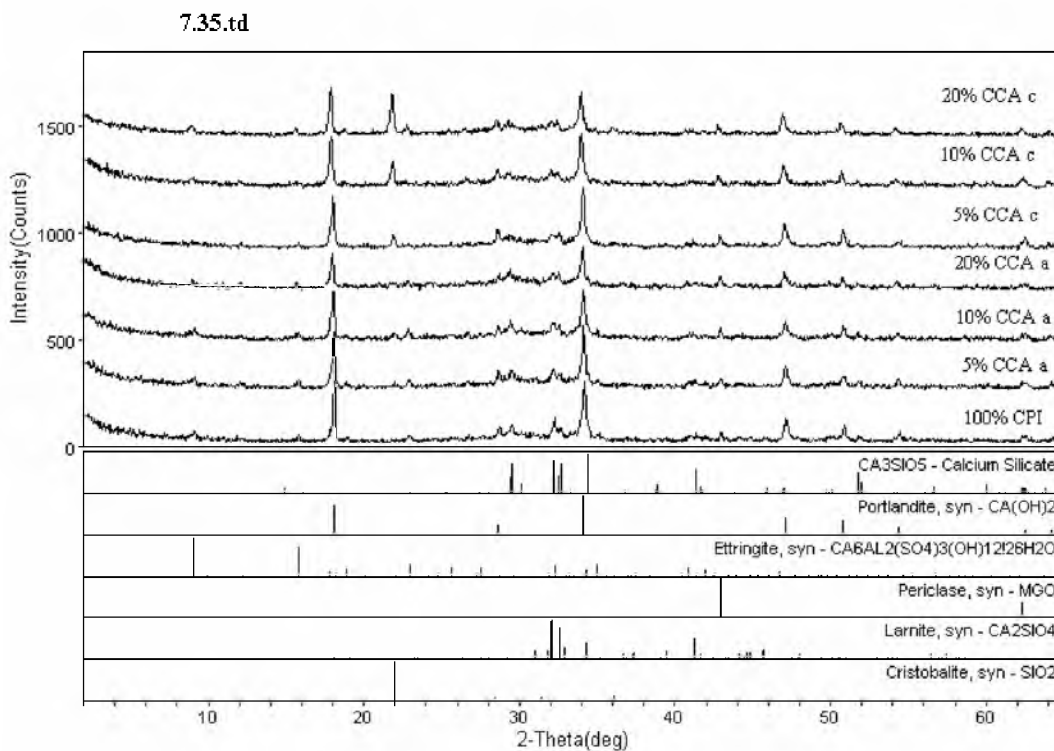
Foi constatada a diminuição do T.CH com o aumento da substituição do cimento Portland pelas CCAs. No caso da CCA amorfa essa diminuição foi mais pronunciada, inerente à reação que ocorre entre o Ca(OH)_2 e a sílica totalmente amorfa presente nas CCAs amorfas para formação de C-S-H. Apesar da maior quantidade de Ca(OH)_2 nas pastas com a CCA

crystalina em relação a CCA amorfa, pode também ser observado uma diminuição significativa do T.CH em relação à pasta com 100% de cimento CPI, o que indica uma reação entre a sílica amorfa presente na CCA cristalina (cerca de 6,5%) e o hidróxido de cálcio. Chama-se atenção mais detalhadamente para o salto de perda de massa para o intervalo de temperatura aproximadamente entre 510°C e 750°C, aqui chamado de M.A. Observa-se um aumento da perda de massa nessas regiões à medida que se aumenta a substituição do cimento CPI pelas CCAs. Provavelmente, esse aumento seja devido à incorporação das CCAs que quando chegam nesse intervalo de temperatura tem uma determinada perda de massa, principalmente devido à perda do carbono residual.

a. 2) Pastas com 7 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a idade de 7 dias de hidratação são mostrados na Figura 5. 60.



Laboratório de DRX - IG/UnB

<4,henri-10232> Thursday, Mar 04, 2004 16:08:00n

Figura 5. 60 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a 7 dias de hidratação.

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são mostrados na Tabela 5. 34.

Tabela 5. 34 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 7 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 61, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

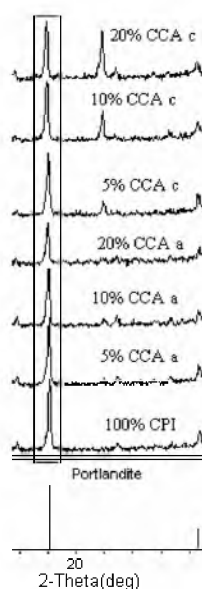


Figura 5. 61 - Detalhe do pico do Ca(OH)₂

Na Figura 5. 62, pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

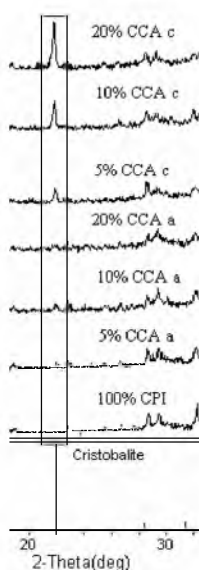


Figura 5. 62 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de 7 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 35.

Tabela 5. 35 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 7 dias de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	4,53	18,62	100	15,03	1,21
5%CCA a	3,73	15,33	82,34	15,01	1,50
10%CCA a	2,99	12,29	66,00	15,37	1,89
20% CCA a	2,10	8,63	46,35	14,35	2,33
5% CCA c	4,28	17,59	94,48	14,43	1,54
10%CCA c	3,49	14,34	77,04	14,42	2,23
20%CCA c	2,81	11,51	62,03	15,43	2,81

Foi constatado a mesma tendência de comportamento em relação ao T.CH e M.A com o aumento da substituição das CCAs amorfas e cristalina observadas nas pastas com 1 dia de hidratação. As pastas com CCA amorfa apresentaram uma diminuição do I.CH em relação às pastas com 1 dia, o que indica o efeito da reação pozolânica, diminuindo a formação do

hidróxido de cálcio. O mesmo comportamento foi observado para as pastas com a CCA cristalina.

a. 3) Pastas com 28 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a idade de 28 dias de hidratação são mostrados na Figura 5. 63.

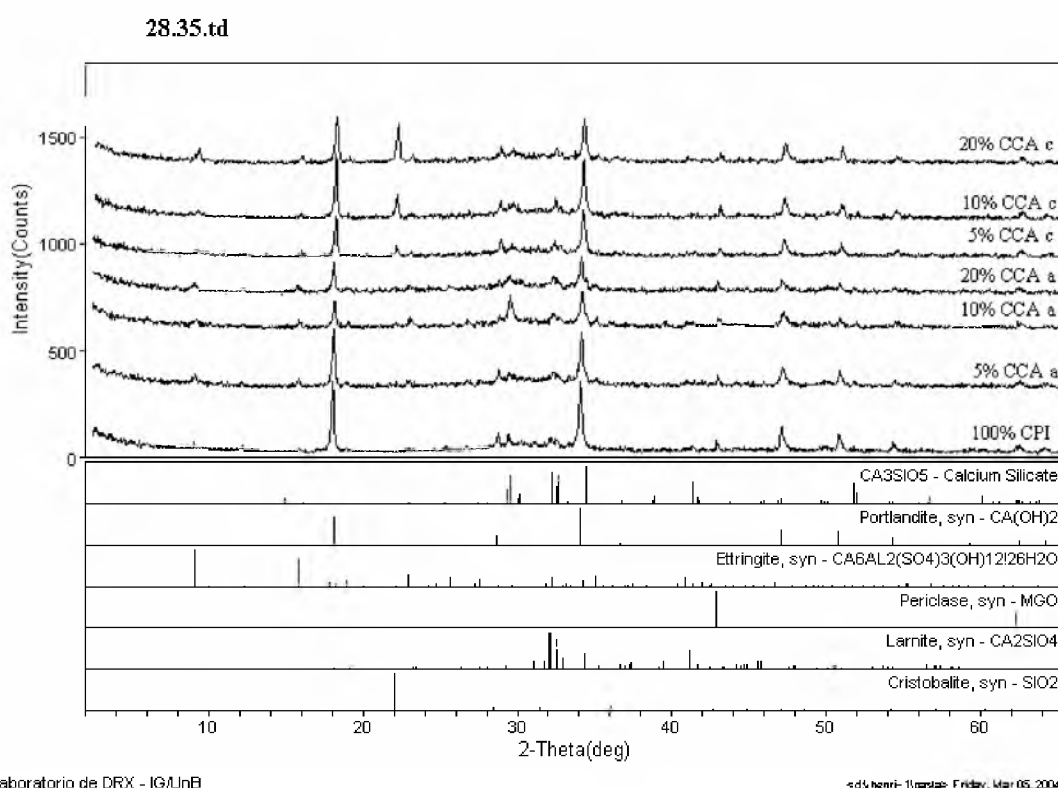


Figura 5. 63 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a 28 dias de hidratação

Os principais minerais detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são mostrados na Tabela 5. 36.

Tabela 5. 36 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 28 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como é mostrado na Figura 5. 64, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

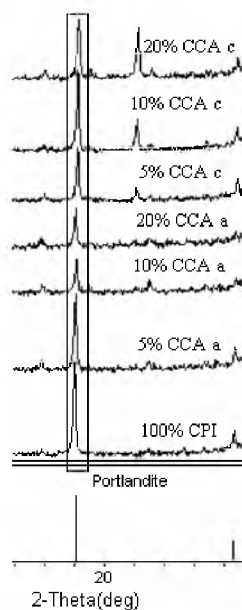


Figura 5. 64 - Detalhe do pico da Ca(OH)₂

A cristobalita é o principal constituinte da CCA cristalina. Na Figura 5. 65 pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina.

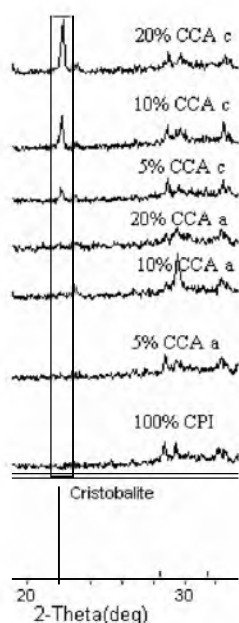


Figura 5. 65 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação $a/agl = 0,35$ e idade de 28 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 37.

Tabela 5. 37 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação $a/agl = 0,35$ e 28 dias de hidratação.

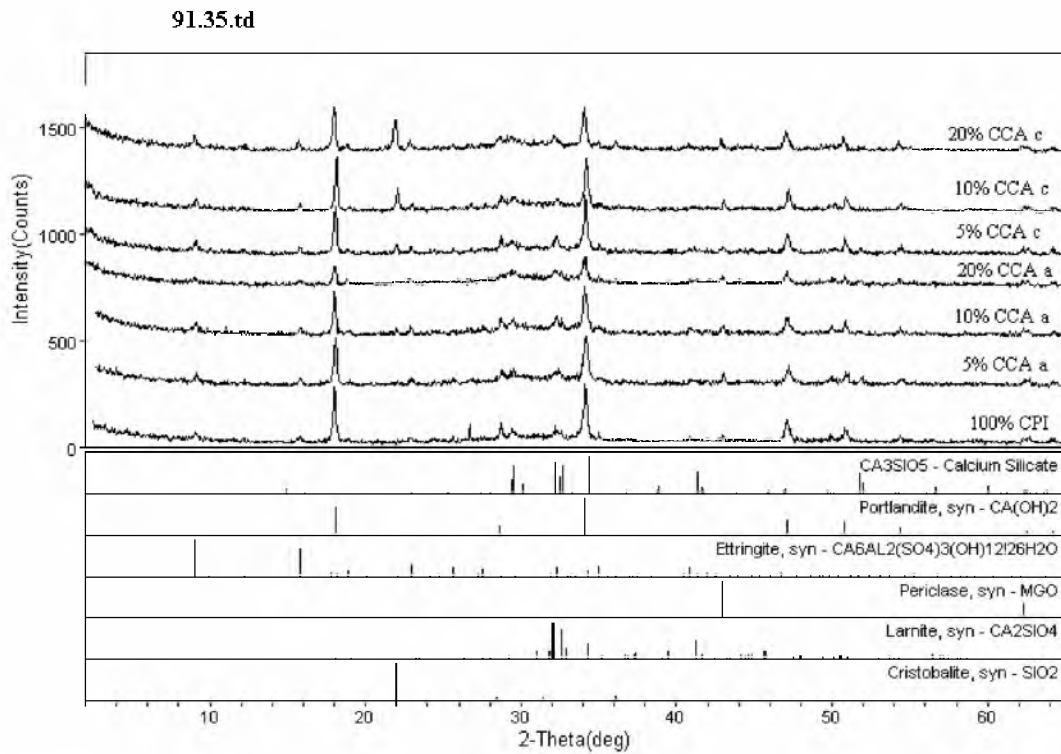
Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	4,92	20,22	100	16,02	1,55
5%CCA a	3,72	15,29	75,61	16,45	1,63
10%CCA a	2,91	11,96	59,14	16,24	1,90
20% CCA a	1,74	7,15	35,36	16,01	2,09
5% CCA c	4,39	18,05	89,22	16,26	1,47
10%CCA c	3,75	15,41	76,22	15,81	1,69
20%CCA c	2,86	11,75	58,13	18,27	2,15

Foi constatada mesma tendência de comportamento em relação ao T.CH e M.A com o aumento da substituição das CCAs amorfa e cristalina observada nas pastas com 1 e 7 dias de hidratação. As pastas com CCA amorfa apresentam uma diminuição do I.CH em relação a 7 dias de hidratação indicando o efeito da reação pozolânica sobre o consumo do hidróxido de cálcio. O mesmo comportamento foi observado para as pastas com CCA cristalina.

a. 4) Pastas com 91 dias de hidratação

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a idade de 91 dias de hidratação são mostrados na Figura 5. 66.



Laboratório de DRX - IGA/UnB

ed\henri-11\arquivos\Friday, Mar 05, 2004 16:10:17a

Figura 5. 66 - Difratogramas de raios-X das pastas dos 7 aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ e a 91 dias de hidratação

Os principais minerais detectados nas amostras das pastas dos 7 aglomerantes analisados são mostrados na Tabela 5. 38.

Tabela 5. 38 - Compostos identificados por DRX para as pastas dos 7 aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de hidratação de 91 dias.

Amostras		Compostos constituintes					
		Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
100% CPI		X	X	X	X	X	—
CCA amorfa	5%	X	X	X	X	X	—
	10%	X	X	X	X	X	—
	20%	X	X	X	X	X	—
CCA cristalina	5%	X	X	X	X	X	X
	10%	X	X	X	X	X	X
	20%	X	X	X	X	X	X

Foi constatada a presença de Hidróxido de cálcio em todas as pastas dos 7 aglomerantes analisados. Como mostrado no detalhe da Figura 5. 67, também foi constatado a diminuição da intensidade dos picos do Ca(OH)₂ com o aumento do teor de substituição do cimento CPI pelas CCAs amorfa e cristalina.

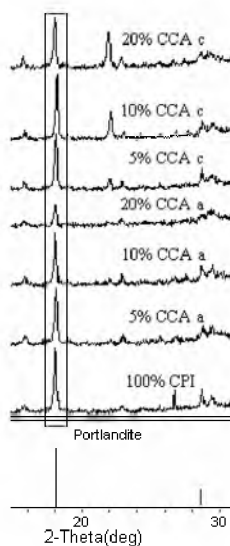


Figura 5. 67 - Detalhe do pico da portlandita

Também pode ser observado um aumento do pico da cristobalita nas pastas com o aumento da porcentagem de substituição do cimento pela CCA cristalina (Figura 5. 68)

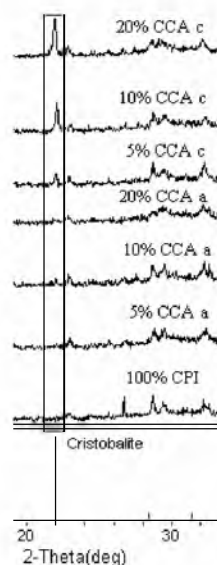


Figura 5. 68 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados obtidos pelos ensaios de TG-DTA das pastas de aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e idade de 91 dias de hidratação são dados na Tabela 5. 39.

Tabela 5. 39 - Resultados das análises de TG-DTA para os 7 aglomerantes, relação a/agl = 0,35 e 91 dias de hidratação.

Aglomerante	CH (%)	T.CH (%)	I. CH (%)	P.F (%)	M.A.(%)
100%CPI	5,19	21,33	100	18,36	1,09
5%CCA a	3,86	15,86	74,37	18,18	1,44
10%CCA a	3,03	12,45	58,38	18,16	1,72
20% CCA a	1,90	7,81	36,61	17,33	2,25
5% CCA c	4,08	16,67	78,61	18,32	1,84
10%CCA c	3,68	15,12	70,90	18,02	1,83
20%CCA c	2,39	9,80	46,05	19,36	3,20

Foi constatada a mesma tendência em relação ao T.CH e M.A com o aumento do teor de substituição das CCAs amorfa e cristalina observado nas pastas nas idades anteriores. As pastas com CCA amorfa apresenta uma tendência a estabilização do I.CH no período entre 28 e 91 dias, com a reação pozolânica consumindo o excedente de Ca(OH)_2 formado pela hidratação do cimento CP I. Já para as pastas com CCA cristalina ainda se observa a tendência a diminuição do I.CH em relação a idade de 28 dias, mostrando a sobreposição do efeito da reação pozolânica na formação do hidróxido de cálcio a maiores idades.

b) Análise da evolução da hidratação para cada aglomerante

b. 1) Pastas com 100% cimento CPI

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,35$ e 100% de cimento CPI para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 69.

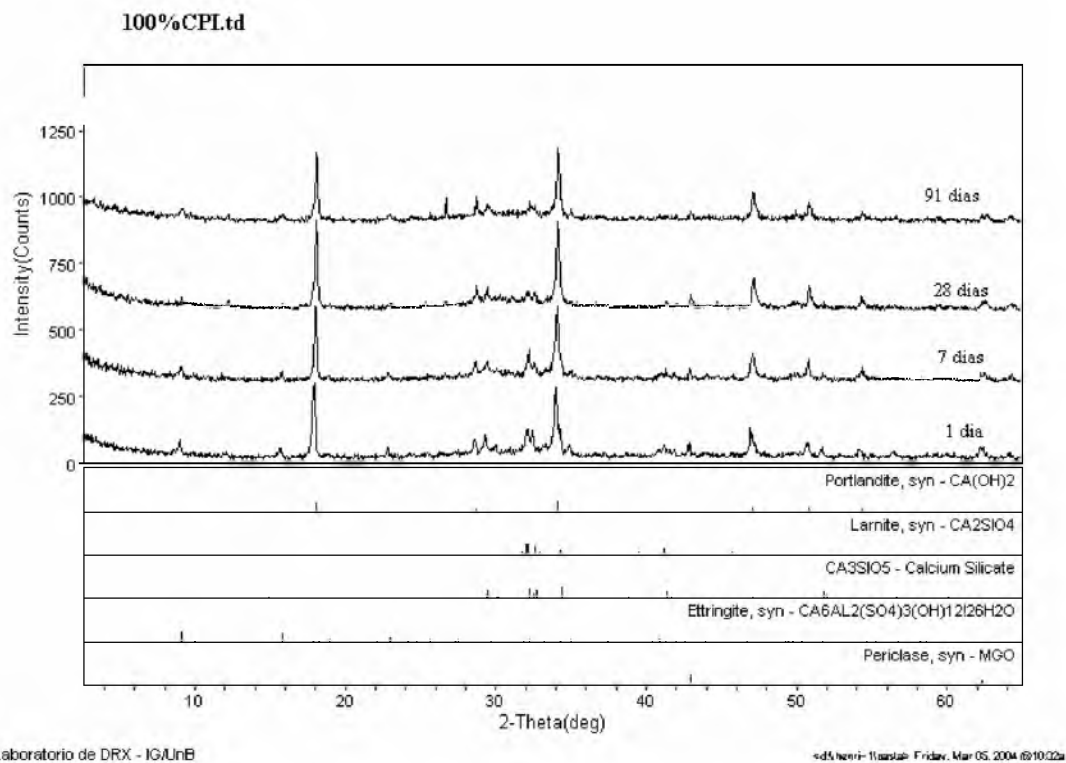


Figura 5. 69 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,35$ e 100% de cimento CPI para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,35$ e com 100% de cimento CPI são mostrados na Tabela 5. 40.

Tabela 5. 40 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,35.

100% cimento CPI	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Não foi possível verificar uma tendência marcante na intensidade dos picos do Ca(OH)₂ em nenhuma das idades analisadas. Observa-se uma diminuição significativa na intensidade dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer anidro no período de 1 a 7 dias. Esse efeito é minorado para as demais idades, indicando uma diminuição da reação do clínquer com a água com o avanço do período de hidratação (Figura 5. 70).

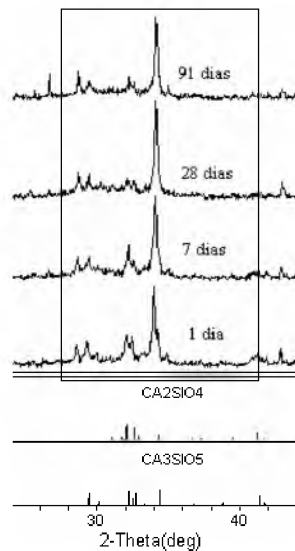


Figura 5. 70 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 100% de cimento CPI e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 41.

Tabela 5. 41 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 100% de cimento CP I, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

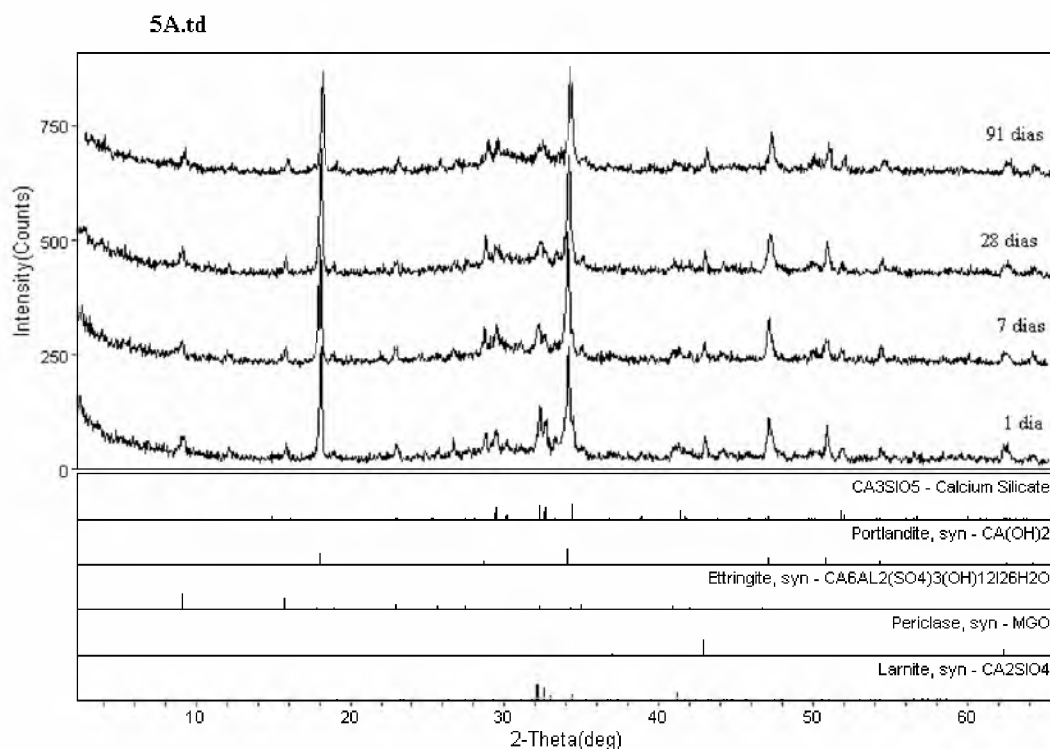
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,56	14,63	14,46
7 dias	4,53	18,62	15,03
28 dias	4,92	20,22	16,02
91 dias	5,19	21,33	18,36

Segundo os resultados de TG-DTA observa-se um aumento do T.CH com o avanço do período de hidratação, próprio da formação de Ca(OH)_2 pelas reações de hidratação do clínquer de cimento Portland. Também foi constatado o aumento da P.F com o avanço do período de hidratação até aos 91 dias, indicando a formação de produtos da hidratação desse aglomerante. Esse comportamento foi observado em todas as pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação a/agl = 0,35.

b. 2) Pastas com 5% CCA amorfa

Ensaio de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 71.



Laboratório de DRX - IG/UJNB

<dl>henri-110222> Friday, Mar 05, 2004 16:02:29a

Figura 5. 71 - Difratoformas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,35 e com 5% CCA amorfa são mostrados na Tabela 5. 42.

Tabela 5. 42 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35.

5% CCA amorfa	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Não foi possível detectar uma tendência significativa nos picos correspondentes ao Ca(OH)₂. As intensidades dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado diminuem no intervalo de 1 a 7 dias, sendo este efeito minorado nas idades posteriores, indicando uma maior hidratação do clínquer às idades iniciais (Figura 5. 72).

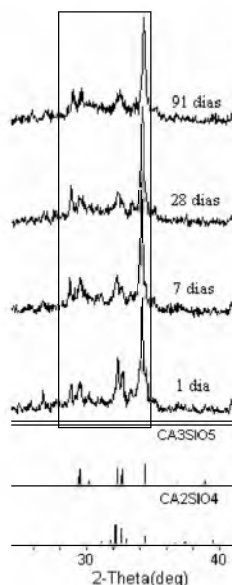


Figura 5. 72 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 5% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 43.

Tabela 5. 43 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

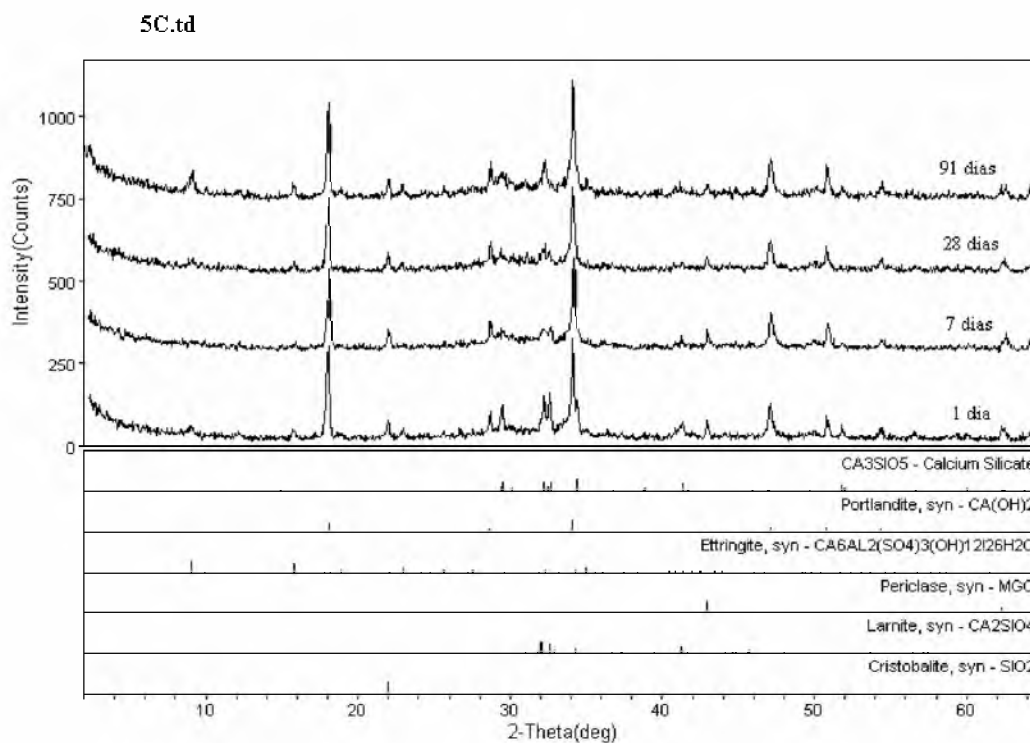
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,29	13,52	13,42
7 dias	3,73	15,33	15,01
28 dias	3,72	15,29	16,45
91 dias	3,74	15,37	18,18

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas analisadas ocorreu um aumento do T.CH de 1 para 7 dias. Após esse período, a pasta apresentou T.CH praticamente estável, indicando o consumo do Ca(OH)_2 formado pela hidratação do cimento CP I pela reação pozolânica da CCA amorfa.

b. 3) Pastas com 5% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 73.



Laboratório de DRX - IG/UnB

sd5henri-11mar2004 Friday, Mar 05, 2004 6:02:42a

Figura 5. 73 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 5% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,35 e com 5% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 44.

Tabela 5. 44 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 5% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.

5% CCA cristalina	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Pelo DRX não foi constatado nenhuma tendência significativa na intensidade do pico do Ca(OH)_2 com o aumento do tempo de hidratação até os 91 dias. Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 para 91 dias. Foi constatada a presença de cristobalita em todas as pastas analisadas, próprio da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do tempo de hidratação, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filer (Figura 5. 74).



Figura 5. 74 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 5% de CCA cristalina e relação $a/agl = 0,35$, são dados na Tabela 5. 45.

Tabela 5. 45 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 5% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

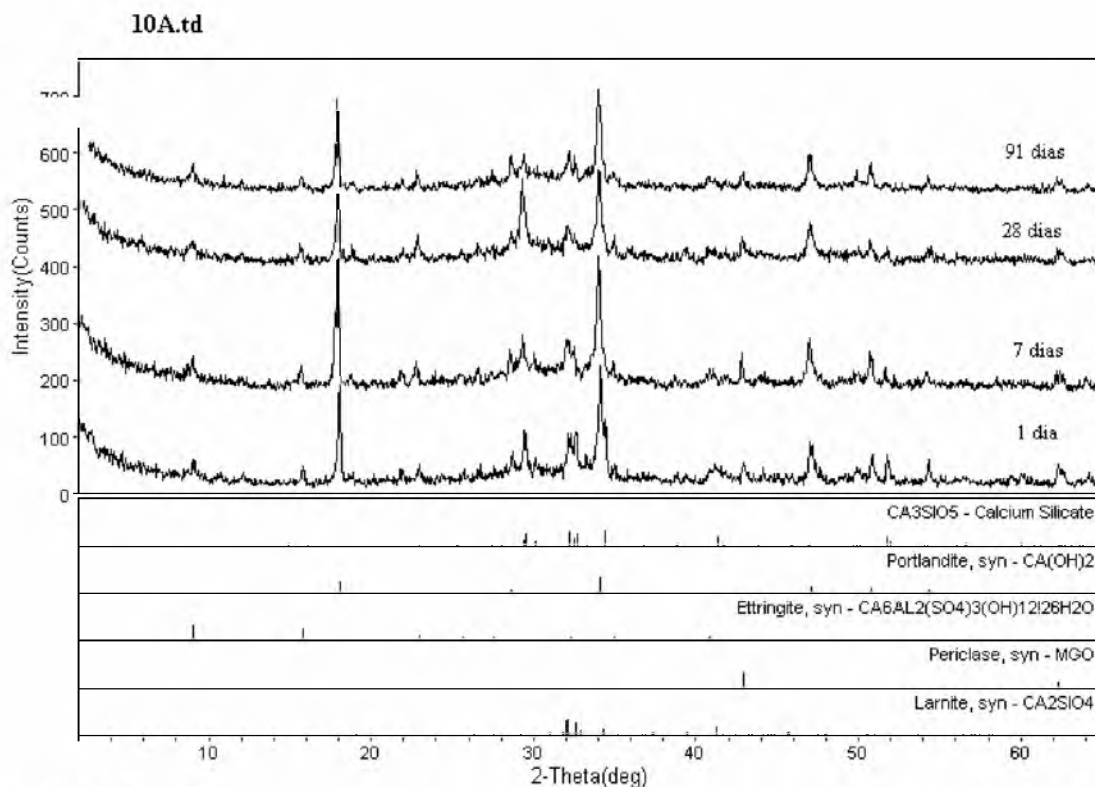
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,51	14,80	12,43
7 dias	4,28	16,97	14,43
28 dias	4,39	17,71	16,26
91 dias	4,08	16,67	18,32

Foi constatado um aumento do T.CH com o tempo de hidratação até aos 28 dias. Provavelmente a quantidade de sílica amorfa presente na CCA cristalina não seja suficiente para consumir o excedente de Ca(OH)_2 formado pelas reações de hidratação do clínquer do cimento CPI até 28 dias. A partir dessa idade, com a diminuição do efeito da hidratação do clínquer ocorre um consumo de Ca(OH)_2 pela reação pozolânica da sílica amorfa presente na CCA cristalina.

b. 4) Pastas com 10% CCA amorfa

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,35 e 10% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 75.



Laboratorio de DRX - IG/UnB

rd/henri-florian- Friday, Mar 05, 2004 16:02:32s

Figura 5. 75 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 10% CCA amorfa para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,35 e com 10% CCA amorfa são mostrados na Tabela 5. 46.

Tabela 5. 46 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35.

10% CCA amorfa	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	—
7 dias	X	X	X	X	X	—
28 dias	X	X	X	X	X	—
91 dias	X	X	X	X	X	—

Não foi possível constatar uma tendência significativa em relação ao pico do Ca(OH)₂. As intensidades dos picos referentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado diminuem no intervalo de 1 a 7 dias. Observa-se o aumento substancial do pico 3,05^Å, correspondente à calcita (CaCO₃), nas pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl =

0,35 e idade de 28 dias. Esse efeito é provavelmente a ocorrência da carbonatação da pasta, não completamente impedida durante a preparação da amostra, transformando parte do Ca(OH)_2 em calcita (Figura 5. 76). Observa-se o mesmo comportamento nas pastas com 10% de CCA amorfa, rel. a/agl = 0,50 e idade de 28 dias que foram preparados no mesmo dia, reforçando a suspeita anterior.

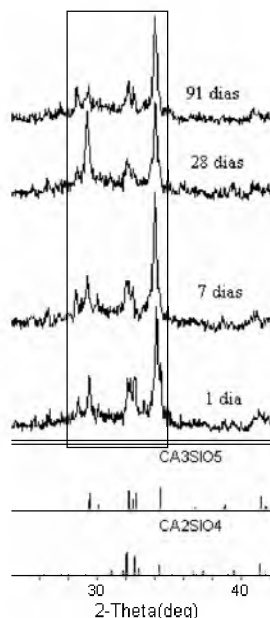


Figura 5.76 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 10% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 47.

Tabela 5. 47 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	2,50	10,27	12,42
7 dias	2,99	12,29	15,37
28 dias	2,95	12,12	16,24
91 dias	2,98	12,25	18,16

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas analisadas, ocorreu um aumento do T.CH de 1 para 7 dias. Já para as idades posteriores praticamente ocorreu uma estabilização do T.CH. Esses resultados, como no caso das pastas com 5 % de CCA amorfa, indicam o consumo de Ca(OH)_2 pelo efeito da reação pozolânica no período de 7 a 91 dias. Cabe salientar que os resultados da análise de DRX indicam a formação de calcita substituindo parte do Ca(OH)_2 nas pastas com 28 dias.

b. 5) Pastas com 10% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação $a/agl = 0,35$ e 10% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 77.

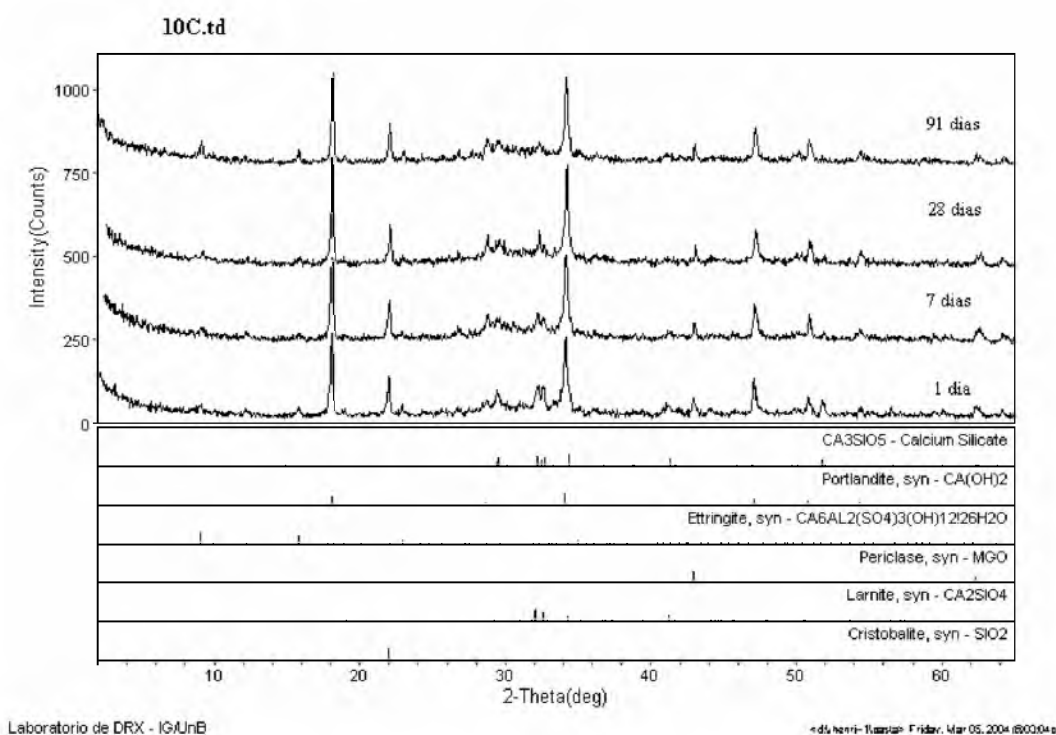


Figura 5. 77 - Difratogramas de raios-X das pastas com relação $a/agl = 0,35$ e 10% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. $a/agl = 0,35$ e com 10% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 48.

Tabela 5. 48 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.

10% CCA cristalina	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Pelo DRX foi constatada uma tendência ao aumento da deflexão referente ao pico do Ca(OH)₂ até aos 28 dias e uma tendência a diminuição aos 91 dias. Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado durante o período de 7 e 91 dias. Foi constatada a presença de cristobalita em todas as pastas analisadas, próprio da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do tempo de hidratação, como indicado na Figura 5. 78, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filler.

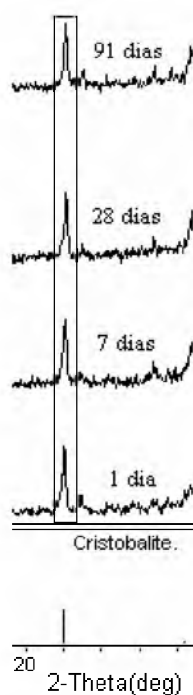


Figura 5. 78 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 10% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 49.

Tabela 5. 49 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 10% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	3,24	13,32	13,38
7 dias	3,49	14,34	14,42
28 dias	3,75	15,41	15,81
91 dias	3,68	15,12	18,02

Foi constatado um aumento do T.CH com a idade de hidratação até aos 28 dias. Provavelmente a quantidade de sílica amorfa presente na CCA cristalina não seja suficiente para consumir o excedente de Ca(OH)_2 formado pelas reações de hidratação do clínquer do cimento CP I até 28 dias. Já aos 91 dias foi constatado um consumo do T.CH, indicando a sobreposição do efeito da reação pozolânica na formação do Ca(OH)_2 . Quando comparada às pastas com 5 % de CCA cristalina, observa-se que o efeito da reação pozolânica começa a se sobrepor ao efeito da hidratação do cimento CP I em idades menores. No caso, o aumento do teor de substituição do cimento pela CCA cristalina faz com que a oferta de sílica amorfa seja maior, levando à aceleração do efeito da reação pozolânica sobre o consumo de hidróxido de cálcio.

b. 6) Pastas com 20% CCA amorfa

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,35 e 20% da CCA amorfa para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 79.

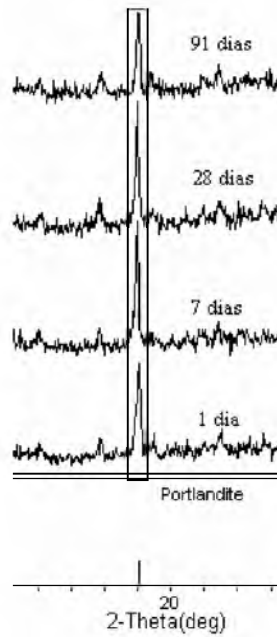


Figura 5. 80 - Detalhes dos picos da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Também foi constatada a diminuição dos picos inerentes às fases silicatos presentes no clínquer não hidratado. Essa diminuição foi mais significativa entre as idades de 1 a 7 dias (Figura 5. 81).

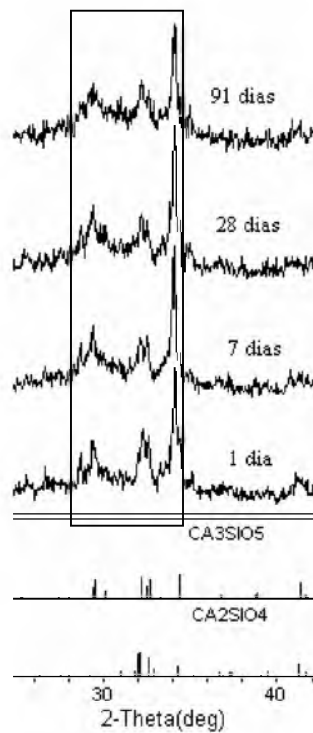


Figura 5. 81 - Detalhe dos picos das fases silicatos

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 20% de CCA amorfa e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 51.

Tabela 5. 51 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA amorfa, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

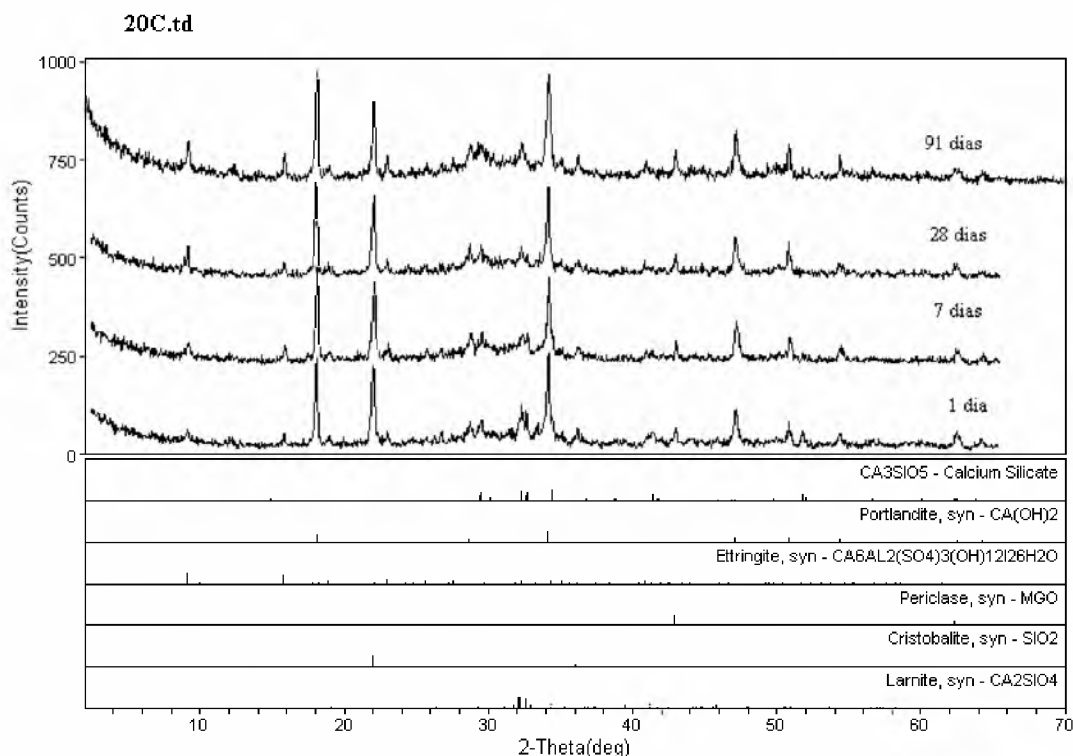
Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	1,96	8,05	13,32
7 dias	2,10	8,63	14,35
28 dias	1,74	7,15	16,01
91 dias	1,71	7,03	17,33

Segundo os resultados de TG-DTA das pastas analisadas, os valores de T.CH são extremamente baixos para todas as idades, ocorrendo um leve aumento do T.CH de 1 para 7 dias. A partir desse período ocorre um forte consumo do Ca(OH)_2 pela reação pozolânica, o mesmo acontecendo entre o período de 28 para 91 dias. Esse comportamento, também observado nas pastas com 5 e 10% de CCA amorfa, confirma a alta reatividade dessa CCA pelo consumo do Ca(OH)_2 para realização das reações pozolânicas.

b. 7) Pastas com 20% CCA cristalina

Análise de DRX

Os difratogramas das pastas com relação a/agl = 0,35 e 20% da CCA cristalina para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são mostrados na Figura 5. 82.



Laboratorio de DRX - IG/UnB

<div>henri-11> Friday, Mar 05, 2004 16:00:20</div>

Figura 5. 82 - Difratomogramas de raios-X das pastas com relação a/agl = 0,35 e 20% CCA cristalina para as idades, de baixo para cima, de 1, 7, 28 e 91 dias

Os principais compostos detectados nas amostras das pastas com rel. a/agl = 0,35 e com 20% CCA cristalina são mostrados na Tabela 5. 52.

Tabela 5. 52 - Compostos identificados por DRX para as pastas com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35.

20% CCA cristalina	Compostos					
	Etringita	Portlandita	C ₃ S	Larnita	Periclásio	Cristobalita
1 dia	X	X	X	X	X	X
7 dias	X	X	X	X	X	X
28 dias	X	X	X	X	X	X
91 dias	X	X	X	X	X	X

Pela DRX não foi constatada nenhuma tendência significativa nas intensidades dos picos do Ca(OH)₂ entre os períodos analisados. Os picos referentes às fases silicatos presente no clínquer de cimento Portland não hidratado apresentam diminuição acentuada da intensidade no período de 1 para 7 dias, sendo esse efeito minorado para os períodos posteriores. Foi constatada a presença de cristobalita em todas as pastas analisadas, próprio

da substituição do cimento pela CCA cristalina. Através de uma análise analítica da intensidade dos picos através do software Jade 3.0, não foi detectada uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento do tempo de hidratação, o que indica que a sílica cristalina não reage durante a hidratação da pasta, atuando somente como filler (Figura 5. 83).

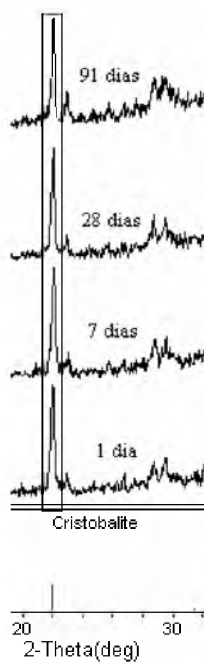


Figura 5. 75 - Detalhe do pico da cristobalita

Ensaio de TG-DTA

Os resultados do CH, T. CH e P.F, obtidos pela curva TG-DTA das pastas de cimento com 20% de CCA cristalina e relação a/agl = 0,35, são dados na Tabela 5. 53.

Tabela 5. 53 - Valores de CH, T. CH e P.F para as pastas com 20% de CCA cristalina, relação a/agl = 0,35 e idades de 1, 7, 28 e 91 dias

Idade	CH(%)	T.CH (%)	P.F (%)
1 dia	2,59	10,64	13,02
7 dias	2,81	11,55	15,43
28 dias	2,86	11,75	18,27
91 dias	2,39	9,82	19,36

O T.CH na pasta com 20% de CCA cristalina aumentou de 1 até 7 dias e durante o período de 7 para 28 dias ocorreu estabilização desse teor. No período entre 28 e 91 se observa uma

diminuição do T.CH em relação a 28 dias. Dessa forma o consumo de Ca(OH)_2 pela reação pozolânica começa a superar a formação do Ca(OH)_2 pela hidratação do clínquer a partir do sétimo dia. Quando comparadas as pastas com 5 e 10% de CCA cristalina, observa-se uma aceleração da sobreposição do efeito da reação pozolânica sobre a hidratação do cimento CP I, próprio da maior disponibilidade de sílica amorfa para a reação pozolânica.

5.3.3 - Análise estatística do teor de CH (T.CH) nas pastas

Os resultados de teor de CH (T.CH) nas pastas dos 7 aglomerantes para as relações a/agl = 0,35 e 0,50 e para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias são apresentados na Tabela 5. 54.

Tabela 5. 54 - Teor de CH nas pastas dos 7 aglomerantes para as relações a/agl = 0,35 e 0,50 e para as idades de 1, 7, 28 e 91 dias.

Relação a/agl	Aglomerantes	Idade			
		1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
0,35	100% CP I	14,63	18,62	20,22	21,33
	5% CCA a	13,52	15,33	15,29	15,86
	5% CCA c	14,42	17,59	18,05	16,67
	10% CCA a	10,27	12,29	11,96	12,45
	10% CCA c	13,33	14,34	15,41	15,12
	20% CCA a	8,05	8,63	7,15	7,81
	20% CCA c	10,64	11,51	11,75	9,80
0,50	100% CP I	16,76	19,60	22,32	22,97
	5% CCA a	15,17	15,90	16,23	17,14
	5% CCA c	15,33	19,03	17,92	17,92
	10% CCA a	13,03	12,62	12,62	13,44
	10% CCA c	13,81	16,07	16,23	15,58
	20% CCA a	9,82	8,34	8,34	7,77
	20% CCA c	11,79	11,55	10,48	10,27

Buscando uma melhor interpretação dos resultados, os valores do teor de CH (T.CH) obtidos através dos ensaios de TG-DTA foram submetidos à análise estatística. A forma de abordagem utilizada foi através de uma análise estatística de efeitos principais, com 3 (três) fatores em níveis fixos quais sejam: tipo de aglomerante, relação a/agl e idade. Os testes de significância destes projetos foram realizados por Análise de Variância (ANOVA) através do Programa Statistica 6.0 da StarSoft®. A Tabela 5. 55 apresenta os resultados obtidos na ANOVA, onde os valores de “Fcalculados” (F_{cal}) foram comparados com os valores de “Ftabelados” (F_{tab}) para um nível de significância de 95%. O valor de F_{tab} é igual a $F_{\alpha=0,05}(v1, v2)$, sendo $v1$ e $v2$ os graus de liberdade do efeito avaliado e do resíduo, respectivamente.

Tabela 5. 55 - Resultados da análise de variância realizada com os dados individuais de Teor de CH (T.CH), para os fatores considerados no modelo estatístico.

Efeito	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	Resultado
Modelo	751,90	10	75,19	53,81	2,05	Significativo
Erro (resíduo)	62,88	45	1,40			
Total	814,78	55	76,59			
Aglomerante	712,09	6	118,68	84,93	2,31	Significativo
Relação a/agl	12,09	1	12,09	8,65	4,06	Significativo
Idade	27,72	3	9,24	6,61	2,81	Significativo
Erro (resíduo)	62,88	45	1,40			
$R_{mod} = 0,96$ e $R^2_{mod} = 0,92$						

Onde:

GL = grau de liberdade; SQ = soma dos quadrados; MQ = média dos quadrados

F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos;

R^2_{mod} = coeficiente de determinação do modelo ($1 - SQ_{erro}/SQ_{total}$)

R_{mod} = coeficiente de correlação do modelo

Esta análise mostrou que o modelo de efeitos principais adotado é significativo, uma vez que o valor de F_{cal} é bem maior do que o F_{tab} ($53,81 \gg 2,05$). Outro ponto relevante é o alto valor do coeficiente de determinação (R^2_{mod}), igual a 0,92, o que significa que 92% da variação total dos dados pode ser explicada por este modelo.

A ANOVA também mostrou que os efeitos individuais dos fatores analisados (tipo de aglomerantes, relação a/agl e idade) são estatisticamente significativos para um nível de significância de 95%. Portanto, cada uma das variáveis tomadas isoladamente exerce influência no T.CH das pastas dos aglomerantes. Quanto maior a relação F_{cal}/F_{tab} maior a significância do fator em relação ao T.CH na amostra. Os valores dessa relação para cada variável são dados na Tabela 5. 56.

Tabela 5. 56 - Relação F_{cal}/F_{Tab} de cada variável analisada

Variável	F_{cal}/F_{Tab}
Aglomerante	36,76
Relação A/agl	2,13
Idade	2,35

Os resultados de F_{cal}/F_{Tab} indicam o tipo de aglomerante como o fator que mais tem influência sobre o T.CH nas amostras com o valor de 36,76. Já a relação a/agl e a idade, com valores próximos de F_{cal}/F_{Tab} de 2,13 e 2,35, respectivamente, tem menor influência, apesar de significativa, em relação ao T.CH nas amostras.

Tendo em vista que as variáveis mostraram-se significativas, realizou-se a comparação múltipla de médias pelo método de Duncan, com o objetivo de agrupar as médias que não diferem significativamente entre si. As Figuras 5. 84, 5. 85 e 5. 86 apresentam as estimativas da média global, tomados os fatores principais.

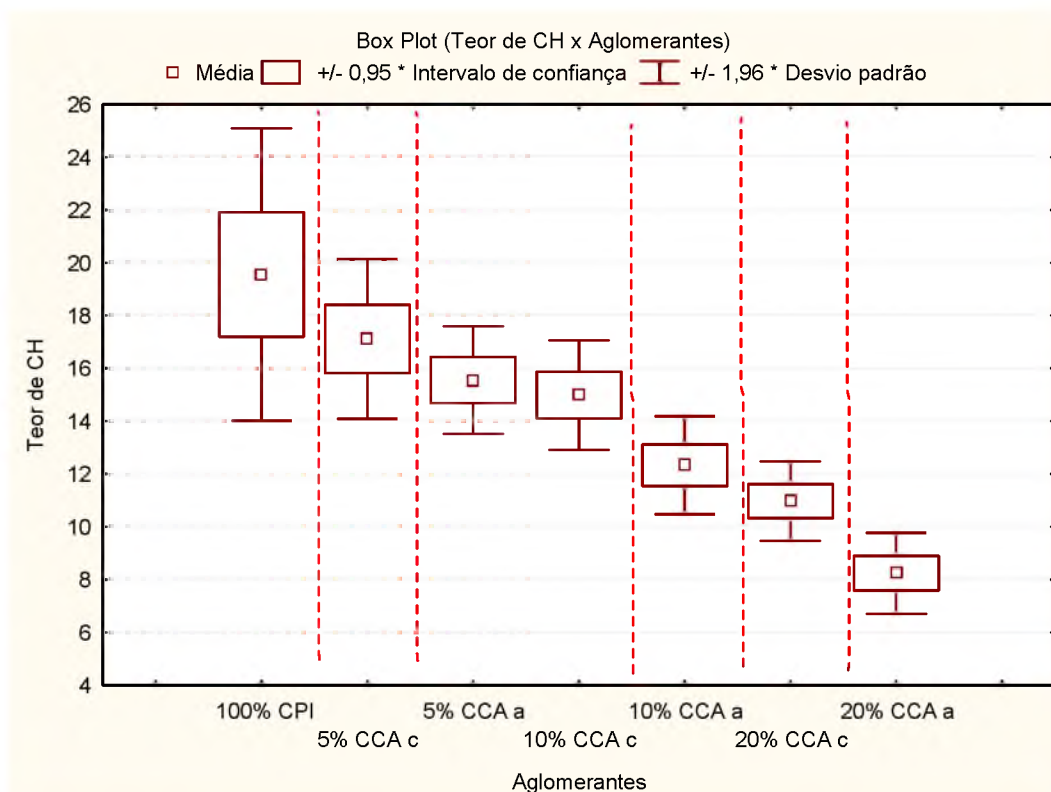


Figura 5. 84 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e 1,96*desvio padrão para cada tipo de aglomerante utilizado na produção das pastas. As linhas tracejadas verticais definem os grupos.

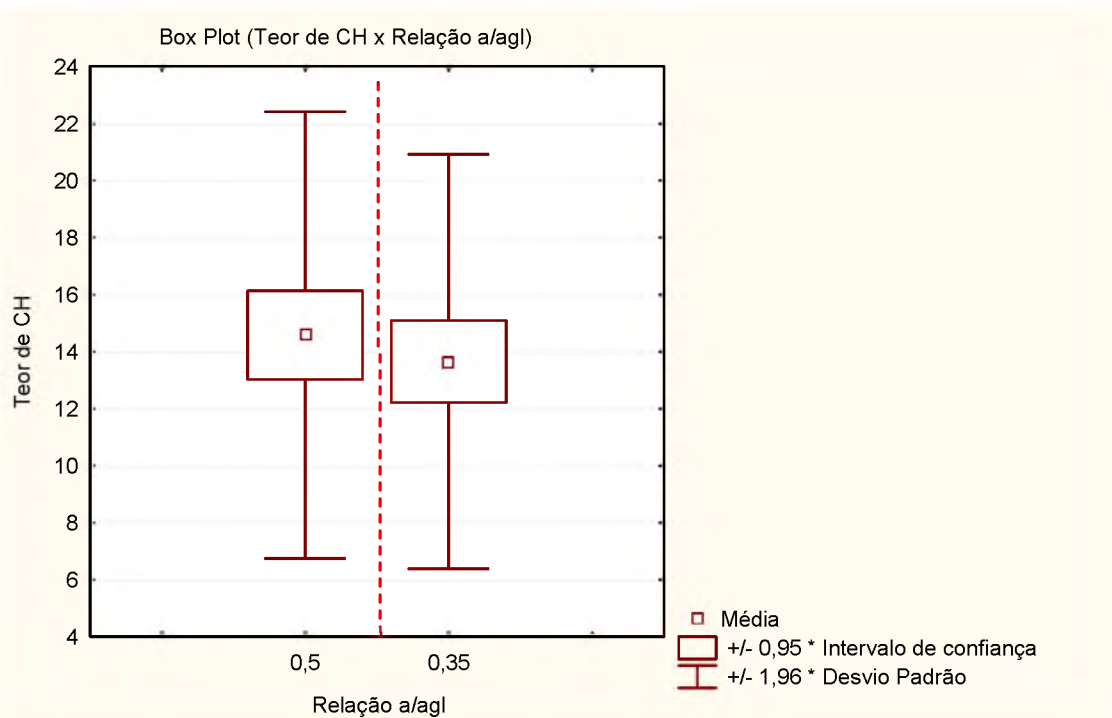


Figura 5. 85 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e $1,96 \times$ desvio padrão para cada relação a/agl utilizada na produção das pastas.

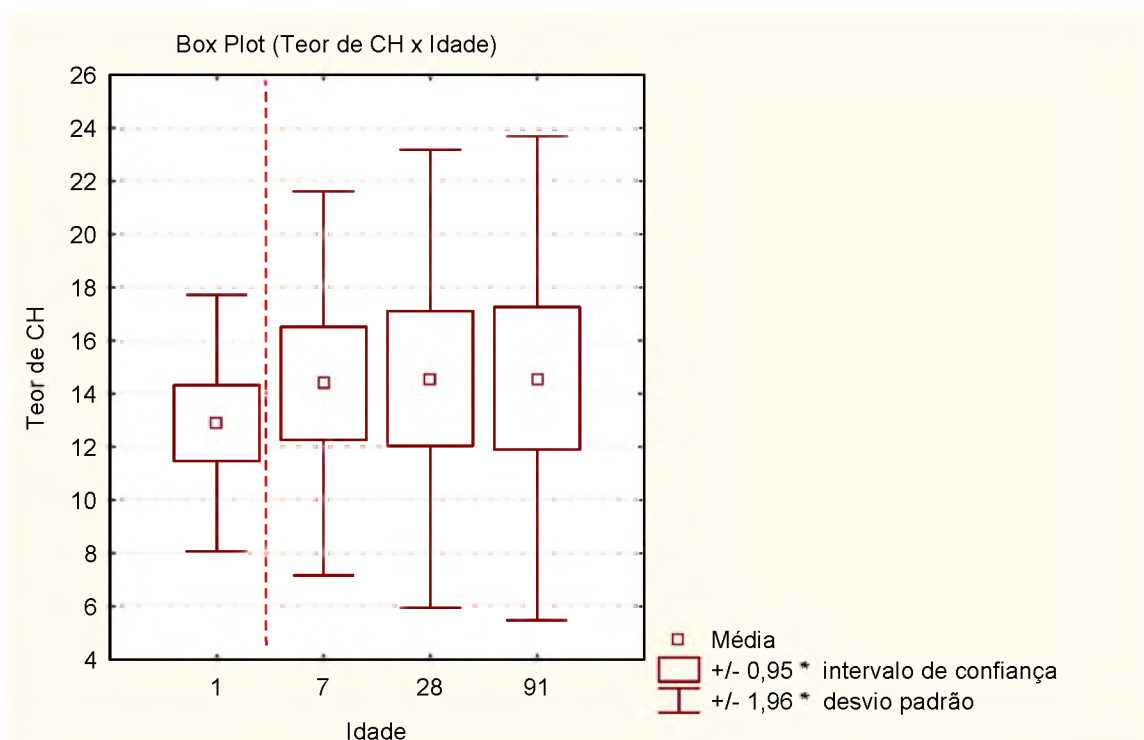


Figura 5. 86 - Estimativa da média global dos valores de T.CH, com intervalo de confiança de 95% e $1,96 \times$ desvio padrão para cada idade utilizada na produção das pastas.

Para o agrupamento de médias realizado para o tipo de aglomerante, exibido na Figura 5. 76, observa-se a existência de 6 grupos, dos quais somente 1 (um) engloba dois tipos de

aglomerantes (5% CCA amorfa e 10% CCA cristalina) enquanto os demais grupos englobam apenas 1(um) aglomerante. Também se pode observar uma diminuição no intervalo de confiança de 95% e do intervalo de $1,96 \cdot \text{desvio padrão}$ à medida que aumenta a substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfa e cristalina. Esse comportamento indica uma menor variação do T.CH nas pastas dos aglomerantes, analisando cada relação a/agl e idade isoladamente, à medida que aumenta essa substituição. O consumo de Ca(OH)_2 pela reação pozolânica com as CCAs amorfa e cristalina é, provavelmente, a razão desse comportamento.

No agrupamento de médias realizado para relação a/agl exibido na Figura 5. 77, observa-se a existência de dois grupos, um para cada relação a/agl, indicando a influência dessa variável no T.CH. As pastas com relação a/agl = 0,50 apresentaram, em média, um maior T.CH do que as pastas com relação a/agl = 0,35. Provavelmente este efeito ocorre devido à maior quantidade de água nas pastas com relação a/agl = 0,50 para a hidratação do cimento CP I, como confirmado segundo NISHIKAWA e SUZUKI (1994).

Para o agrupamento de médias para a variável idade, apresentado na Figura 5. 78, observa-se 2 grupos. Esse resultado indica que para as idades de 7, 28 e 91 dias, o T.CH médio para cada idade não varia significativamente. Entretanto, observa-se o aumento do intervalo de confiança de 95% e do intervalo de $1,96 \cdot \text{desvio padrão}$ à medida que aumenta a idade de hidratação. Esse comportamento indica uma maior variação do T.CH, analisando cada tipo de aglomerante e relação a/agl isoladamente, com o aumento da idade de hidratação.

Na Figura 5. 87 está representado o gráfico teor de CH x aglomerante das pastas com relação a/agl = 0,35.

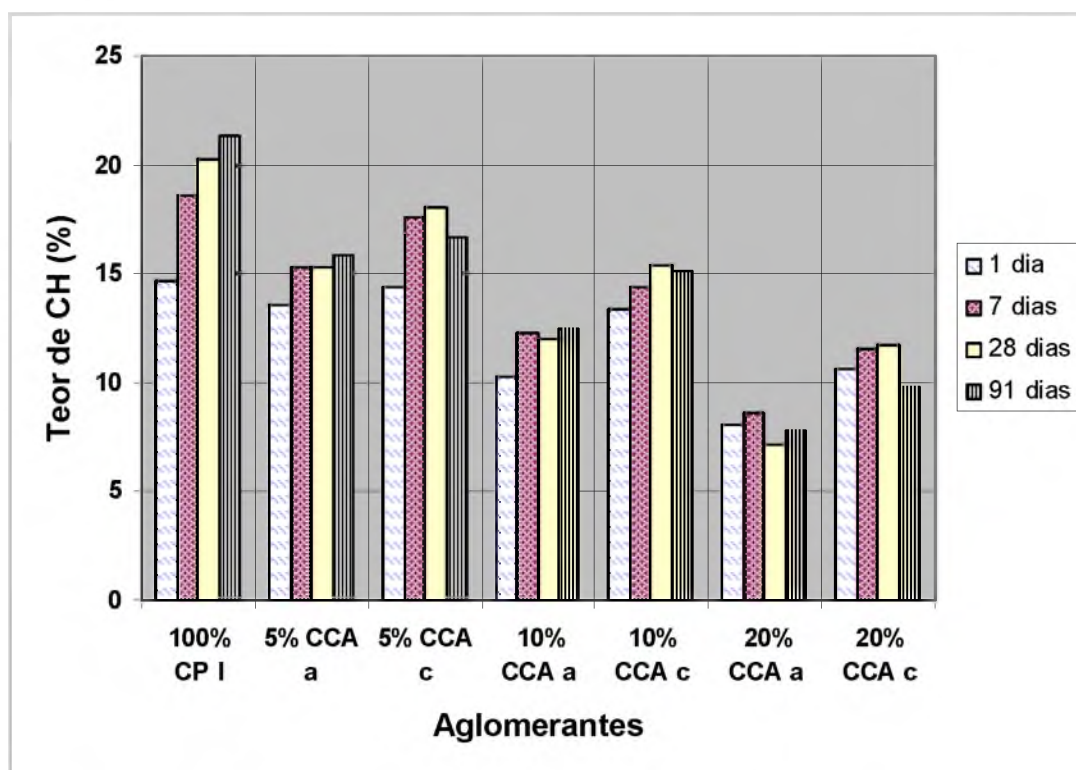


Figura 5. 87 - Teor de CH x Aglomerante (relação a/agl = 0,35)

Para a relação $a/agl = 0,35$, as pastas com 100% de cimento CP I apresentam o aumento progressivo do T.CH até aos 91 dias de hidratação. À medida que ocorre a substituição do cimento CP I pelas CCAs, ocorre uma diminuição do T.CH das pastas dos aglomerantes, sendo este efeito mais pronunciado para a CCA amorfa, indicando a maior reatividade desse tipo de CCA quando comparada à CCA cristalina.

Os aglomerantes com a substituição do cimento CP I pela CCA amorfa apresentam um aumento do T.CH no período de 1 a 7 dias e a partir dessa idade uma tendência à estabilização de um patamar com um T.CH determinado. No caso da CCA cristalina ocorre um aumento do T.CH até aos 28 dias e uma diminuição dos 28 aos 91 dias.

Estes resultados indicam que a CCA amorfa atua já nas idades iniciais, reduzindo o T.CH da pasta. À medida que vai sendo formado $Ca(OH)_2$ pela hidratação do cimento CP I ocorre o seu consumo pela reação pozolânica com a CCA amorfa. Já a CCA cristalina, apesar de reagir com o $Ca(OH)_2$, o seu efeito no consumo de $Ca(OH)_2$ não se sobrepõe ao efeito da hidratação do cimento CP I, como é indicado pelo aumento do T.CH até aos 28 dias. Entre o período de 28 e 91 dias ocorre a diminuição do T.CH nas pastas com a CCA

cristalina, indicando a supremacia da reação pozolânica da CCA cristalina sobre a hidratação do cimento CP I nesse período.

Na Figura 5. 88 está representado o gráfico teor de CH x aglomerante das pastas com relação $a/agl = 0,50$.

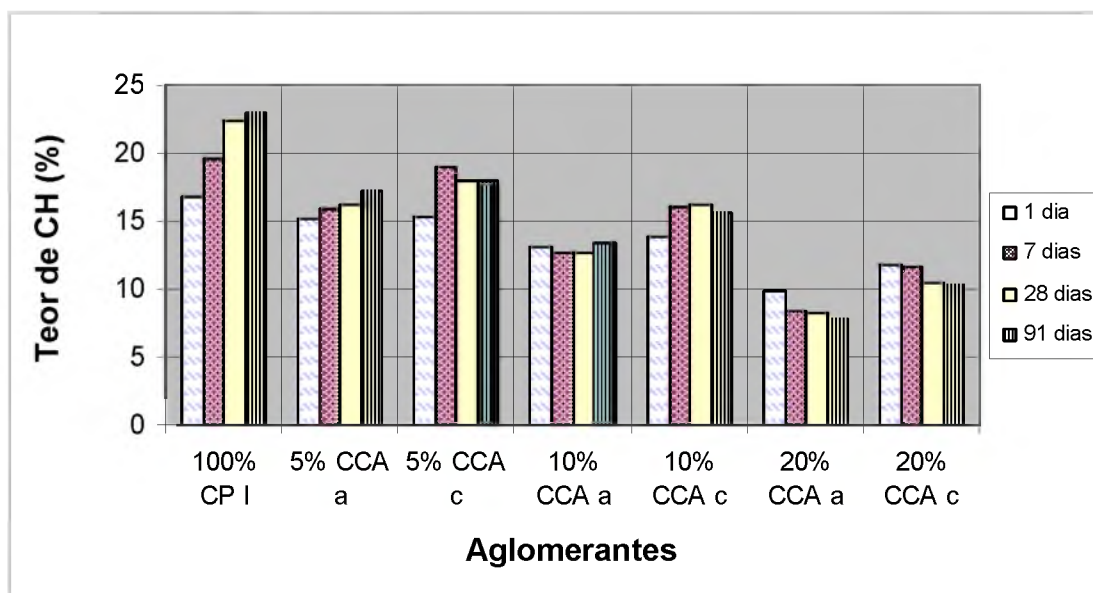


Figura 5. 88 - Teor de CH x Aglomerante (relação $a/agl = 0,50$)

As pastas com relação $a/agl = 0,50$, como comentado anteriormente, apresentam um leve aumento no T.CH quando comparada às pastas com relação $a/agl = 0,35$, indicando uma maior atuação da hidratação do cimento CP I pela maior quantidade de água presente na pasta. O comportamento das pastas de determinado aglomerante com relação $a/agl = 0,50$ é bastante similar ao das pastas com relação $a/agl = 0,35$, sendo que as discrepâncias encontradas podem ser justificadas pela maior taxa de hidratação do cimento CP I. As pastas com 100% de cimento CP I apresentam o aumento progressivo do T.CH até aos 91 dias de hidratação. À medida que ocorre a substituição do cimento CP I pelas CCAs, ocorre uma diminuição do T.CH das pastas dos aglomerantes, sendo este efeito mais pronunciado para a CCA amorfa, indicando a maior reatividade desse tipo de CCA.

Com o aumento da substituição do cimento CP I pela CCA amorfa, observa-se uma mudança no comportamento das pastas em relação ao T.CH. Com 5% de substituição ocorre um leve aumento no T.CH com o aumento da idade de hidratação. Esse comportamento é justificado pelo fato que a pequena quantidade de CCA amorfa utilizada

(5%) não seja o suficiente para consumir a grande quantidade de Ca(OH)_2 formado, pela hidratação do cimento CP I. Com 10% de substituição ocorre uma tendência à formação de um patamar de T.CH determinado até aos 91 dias e com 20% de substituição ocorre uma diminuição gradual do T.CH com o aumento da idade de hidratação. Com a utilização da CCA cristalina, observa-se uma tendência à formação de um patamar de T.CH determinado a partir dos 28 dias. Esses resultados comprovam o comportamento das CCAs amorfa e cristalina como justificado para as pastas com relação $a/agl = 0,35$.

Para facilitar a visualização dos resultados foi estipulado um índice chamado Índice de CH (I.CH). O I.CH foi conseguido pela divisão do T.CH de uma determinada pasta de aglomerante a uma idade e relação a/agl pelo respectivo valor de T.CH das pastas com 100% de cimento CP I na mesma idade e relação a/agl . O objetivo foi obter a porcentagem de Ca(OH)_2 em cada pasta tendo como referência a pasta com 100% de cimento CP I. Os valores do Índice de CH (I. CH) para as pastas dos 7 (sete) aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação $a/ag = 0,50$ são apresentadas na Tabela 5. 57. A Figura 5. 81 apresenta o gráfico que mostra o I.CH para os sete aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ versus as idades de 1, 7, 28 e 91 dias de forma a facilitar a visualização das alterações produzidas.

Tabela 5. 57 - Índice de CH para as pastas dos sete aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação $a/ag = 0,50$

Aglomerantes	Índice de CH (I.CH) (%)			
	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
100% CP I	100	100	100	100
5 % CCA amorfa	90,66	84,70	72,74	74,60
10% CCA amorfa	77,88	64,36	56,17	58,49
20% CCA amorfa	58,72	42,55	37,36	33,81
5% CCA cristalina	91,65	93,71	80,29	78,00
10% CCA cristalina	82,55	85,74	72,74	67,80
20% CCA cristalina	68,80	65,83	46,96	44,72

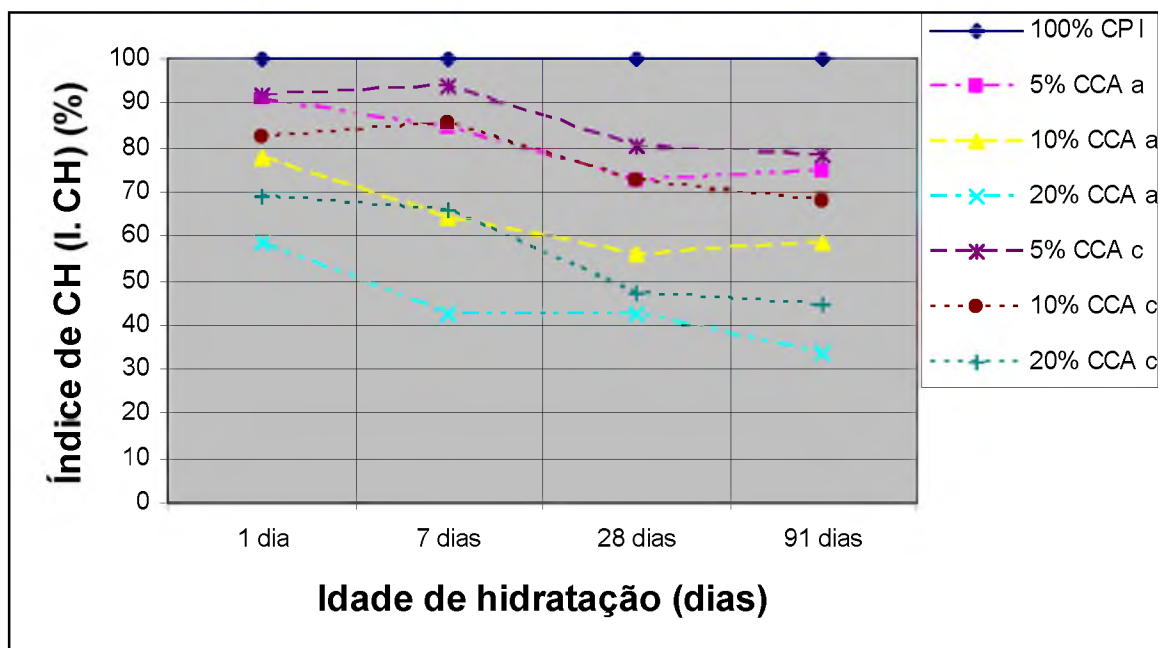


Figura 5. 89 - Índice de CH x Idades (Relação a/agl = 0,50)

Observa-se que à medida que aumentou a substituição o cimento CP I pelas CCAs ocorreu uma diminuição significativa do I. CH das pastas. Essa diminuição foi mais significativa para a substituição da CCA amorfa, indicando a maior reatividade desse tipo de CCA. Com 5 e 10% de CCA amorfa observa-se uma diminuição do I.CH de 1 dia até os 28 dias, indicando que a reação pozolânica está ocorrendo juntamente com a a hidratação do cimento CP I nesse período. Já no período entre 28 e 91 dias observa-se uma tendência à estabilização do I.CH, indicando uma diminuição da atividade da reação pozolânica. Com 20% de CCA amorfa ocorreu a diminuição do I.CH dos 1 aos 91 dias, indicando que a reação pozolânica ocorre juntamente com a hidratação do cimento Portland até essa idade. No caso da substituição por CCA cristalina, observa-se a tendência à estabilização do I. CH para todos os teores de substituição de 1 ao 7 dia. Do sétimo dia ao vigésimo oitavo ocorre uma diminuição do I.CH, indicando a ocorrência da reação pozolânica. Esse efeito, embora minimizado, também é observado do 28 ao 91 dias.

Os valores do Índice de CH (I. CH) para as pastas dos 7 aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação a/ag = 0,35 são apresentadas na Tabela 5. 58 . A Figura 5. 90 apresenta o gráfico que mostra o I.CH para os sete aglomerantes analisados com relação a/agl = 0,35 versus as idades de 1, 7 28 e 91 dias de forma a facilitar a visualização das alterações produzidas.

Tabela 5. 58 - Índice de CH para as pastas dos sete aglomerantes às idades de 1, 7, 28 e 91 dias com relação a/ag = 0,35

Aglomerantes	Índice de CH (I.CH) (%)			
	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
100% CP I	100	100	100	100
5 % CCA amorfa	92,41	82,34	75,61	74,37
10% CCA amorfa	70,22	66,00	59,14	58,38
20% CCA amorfa	55,05	46,35	35,36	36,61
5% CCA cristalina	98,59	94,48	89,22	78,61
10% CCA cristalina	91,01	77,04	76,22	70,90
20% CCA cristalina	72,75	62,03	58,13	46,05

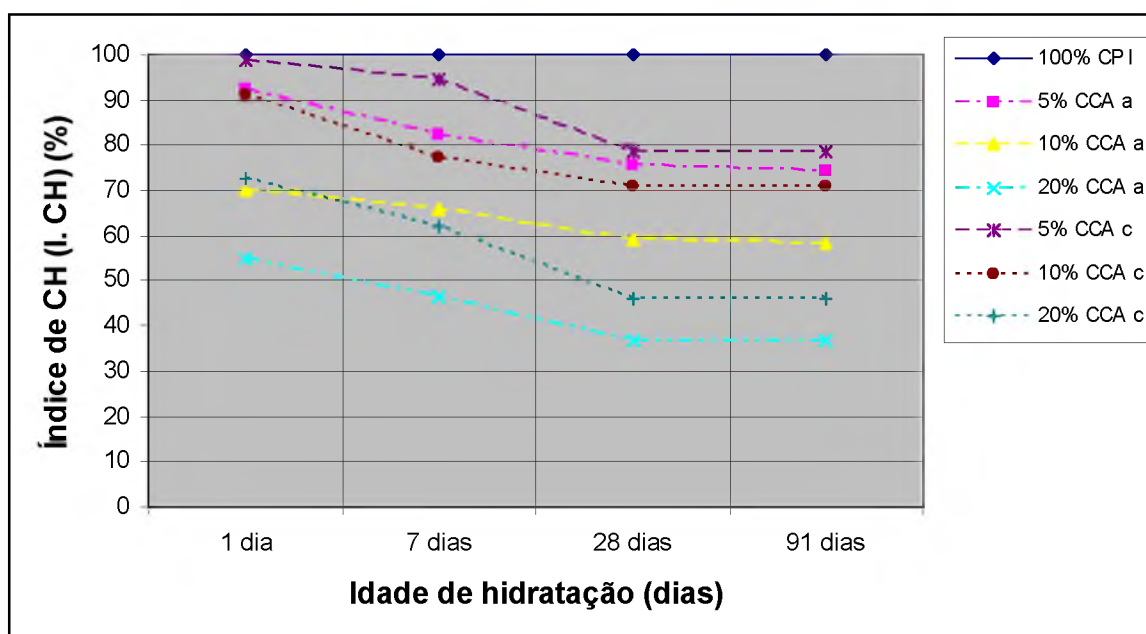


Figura 5. 90 - Índice de CH x Idade (Relação a/agl = 0,35)

Observa-se que à medida que aumentou a substituição o cimento CP I pelas CCAs ocorreu uma diminuição significativa do I. CH das pastas. Essa diminuição foi mais significativa para a substituição da CCA amorfa, indicando a maior reatividade desse tipo de CCA. Para todos os teores de substituição do cimento CP I pela CCA amorfa, observa-se uma diminuição do I. CH de 1 dia até os 28 dias, indicando que a reação pozolânica ocorre juntamente com a hidratação do cimento Portland CP I nesse período. Já no período entre

28 e 91 dias observa-se uma tendência à estabilização do I. CH, indicando o equilíbrio entre a reação pozolânica e a hidratação do cimento CP I na formação do Ca(OH)_2 na pasta. Para as pastas com 5, 10 e 20% de CCA cristalina, observa-se uma diminuição gradual do I.CH entre o período de 1 a 91 dias, indicando o efeito da reação pozolânica no consumo do Ca(OH)_2 das pastas.

O consumo de Ca(OH)_2 pela sílica amorfa presente na CCA para formação de C-S-H tem sido observado por diversos autores como JAMES e RAO (1986), RAHMAT e KUTTY (1992), ZHANG et al. (1996), YU et al. (1999). Isso justifica a elevada reatividade da CCA totalmente amorfa. Dentre todos os trabalhos analisados somente o de YU et al. (1999) constatou a presença de cristobalita, proveniente de CCAs não completamente amorfas, como produto da reação. Pelos resultados de DRX dessa pesquisa constatou-se a presença de cristobalita nas pastas com a CCA cristalina. Também observou-se, pelos resultados de DRX, que não ocorre o consumo de cristobalita para realização da reação pozolânica. Como o índice de amorfismo (I.A) da CCA cristalina é de 6,35%, tem-se que cerca de 93,65% da CCA cristalina substituída por cimento é composta por cristobalita que não tem propriedades aglomerantes, funcionando apenas como filler no processo de hidratação.

5.3.4 - Análise semiquantitativa da relação C/S do C-S-H nas pastas

Para investigar as modificações na relação C/S do C-S-H nas pastas sem e com a substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfa e cristalina foram realizados ensaios de MEV com microanálise de raios-X das pastas com 100% de cimento CPI e 20% de substituição das CCAs amorfa e cristalina com relação $a/agl = 0,50$ e 91 dias de hidratação. Os histogramas frequência x relação C/S das 3 pastas analisadas são mostrados nas Figuras 5. 91, 5. 92 e 5. 93. Os resultados de relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação são dados na Tabela 5. 59.

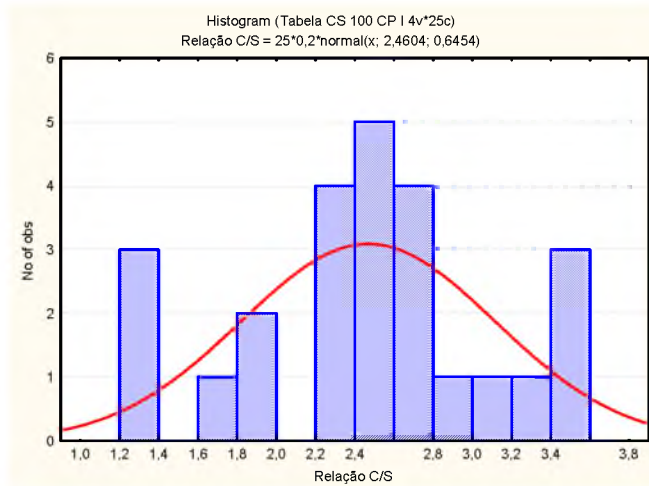


Figura 5. 91 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 100% de cimento CP I

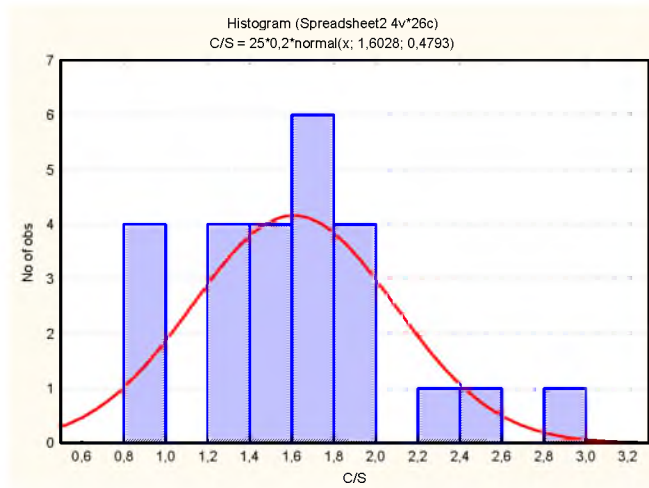


Figura 5. 92 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 20% de CCA amorfa

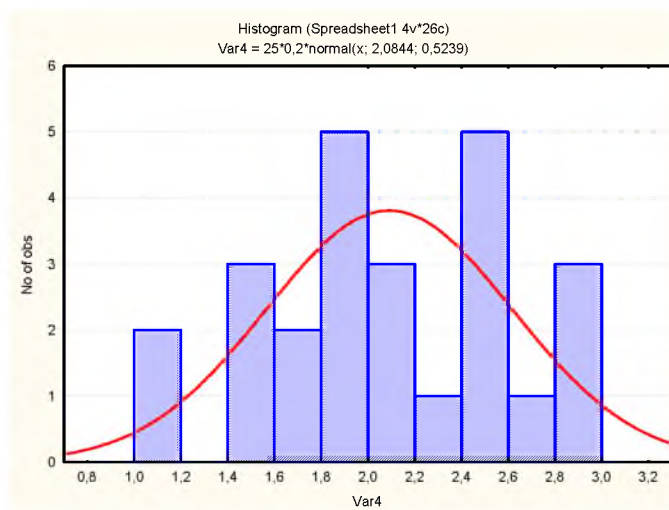


Figura 5. 93 - Histograma frequência x relação C/S do C-S-H nas pasta com 20% de CCA cristalina.

Tabela 5. 59 - Relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação das pastas de aglomerantes.

Aglomerante	Relação C/S média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
100% cimento CP I	2,46	0,64	0,26
20% CCA amorfa	1,60	0,48	0,30
20% CCA cristalina	2,08	0,52	0,25

Observa-se que as pastas com 100% de cimento CP I foram as que apresentaram o maior valor de relação C/S média (2,46) e um maior desvio padrão. Nestas pastas onde não ocorre a adição de sílica pela substituição do cimento CP I pelas CCAs, a formação do C-S-H se dá somente pela hidratação do cimento CP I. Como a oferta de sílica é menor, conseqüentemente, ocorre a formação de C-S-H com maiores relações C/S. A Figura 5.94 ilustra uma microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta de cimento com 100% de cimento CP I, indicando o ponto para determinação da microanálise de raios-X do C-S-H. A Figura 5. 95 mostra a microanálise de raios-X do C-S-H do ponto indicado na Figura anterior.

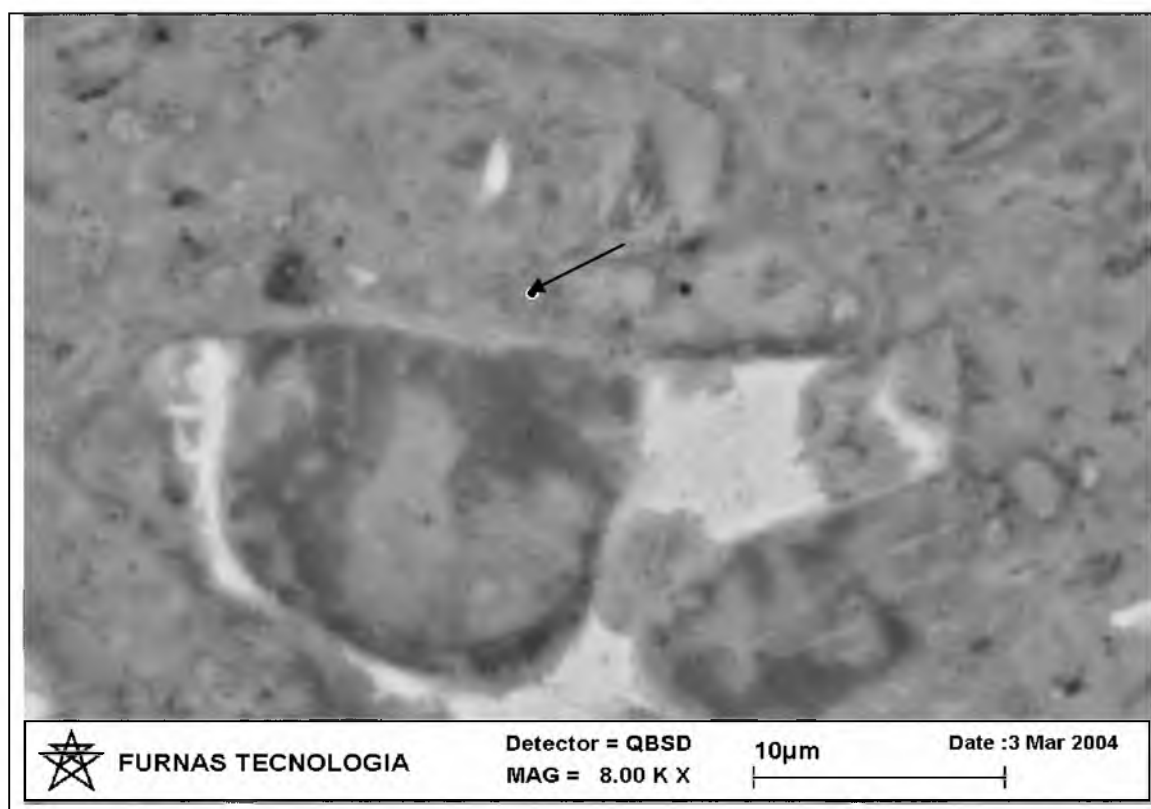


Figura 5. 94 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta com 100% de cimento CP I. A seta indica o ponto para realização da microanálise de raios-X do C-S-H.

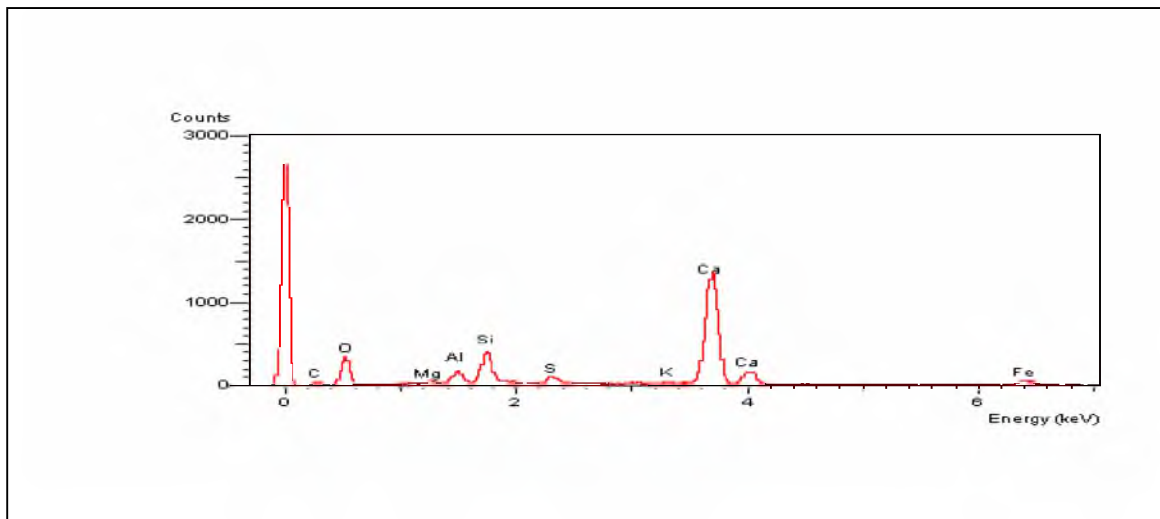


Figura 5. 95 - Microanálise raios-X do C-S-H da pasta com 100% de cimento CP I no ponto indicado na Figura anterior.

Já nas pastas com 20% de CCA amorfa, ocorre uma grande oferta de sílica reativa, diminuindo bastante a relação C/S média para cerca de 1,60. A CCA amorfa apresenta 100% de sua sílica no estado amorfo e, portanto, mais reativo. Observa-se também uma diminuição do desvio padrão em relação às pastas com 100% de cimento CP I. KHAN et al (1986), UCHIKAWA (1986) e YU et al (1999) também indicam a diminuição da relação C/S do C-S-H com a substituição do cimento pela CCA amorfa. Como mostrado na Figura 5. 96, durante a realização das microanálises foi possível detectar a presença de partículas de CCA não reagidas funcionando somente como filer, indicando que a reação pozolânica não leva ao consumo de toda a sílica amorfa presente na CCA amorfa. A Figura 5. 97 mostra a microanálise de raios-X das regiões indicadas com setas. Essas microanálises indicam a presença de sílica, no caso a CCA amorfa.

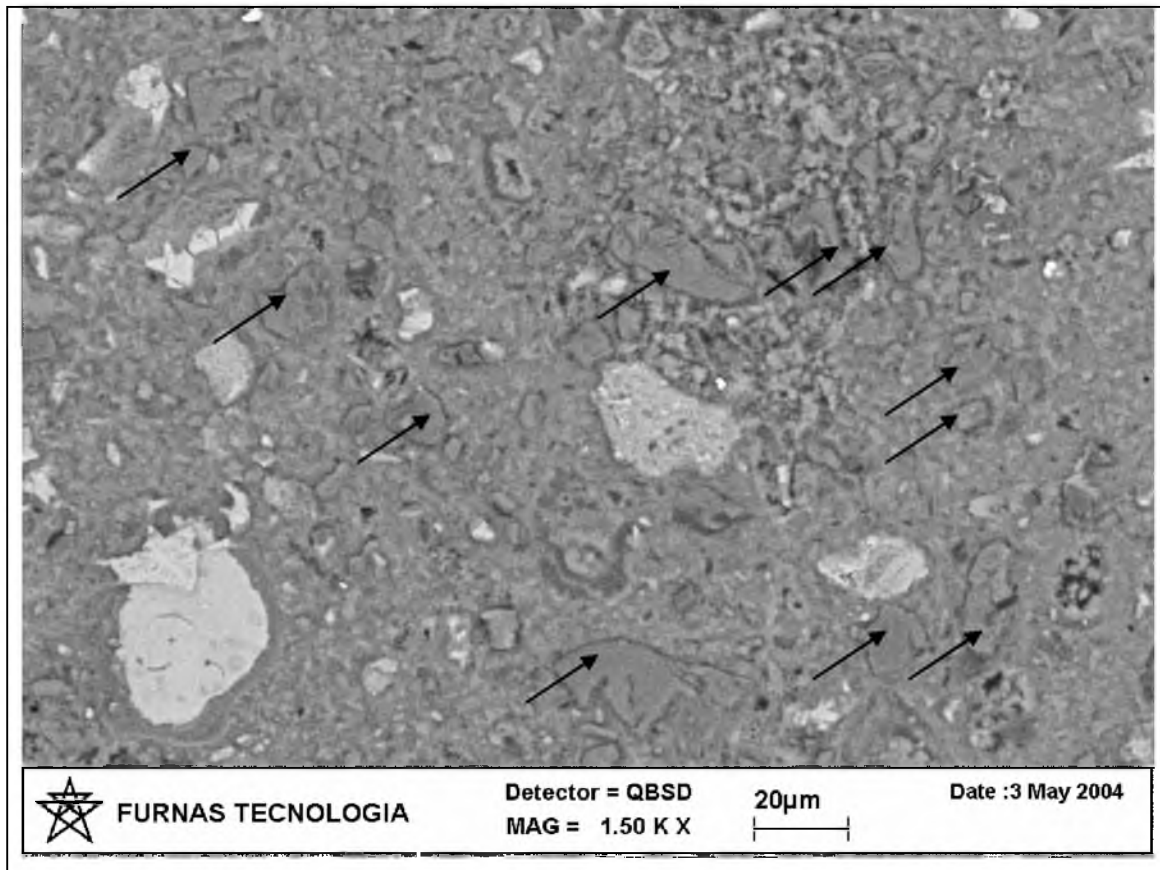


Figura 5. 96 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta com 20% de CCA amorfa. As setas indicam regiões com presença de grãos de CCA amorfa não reagidas.

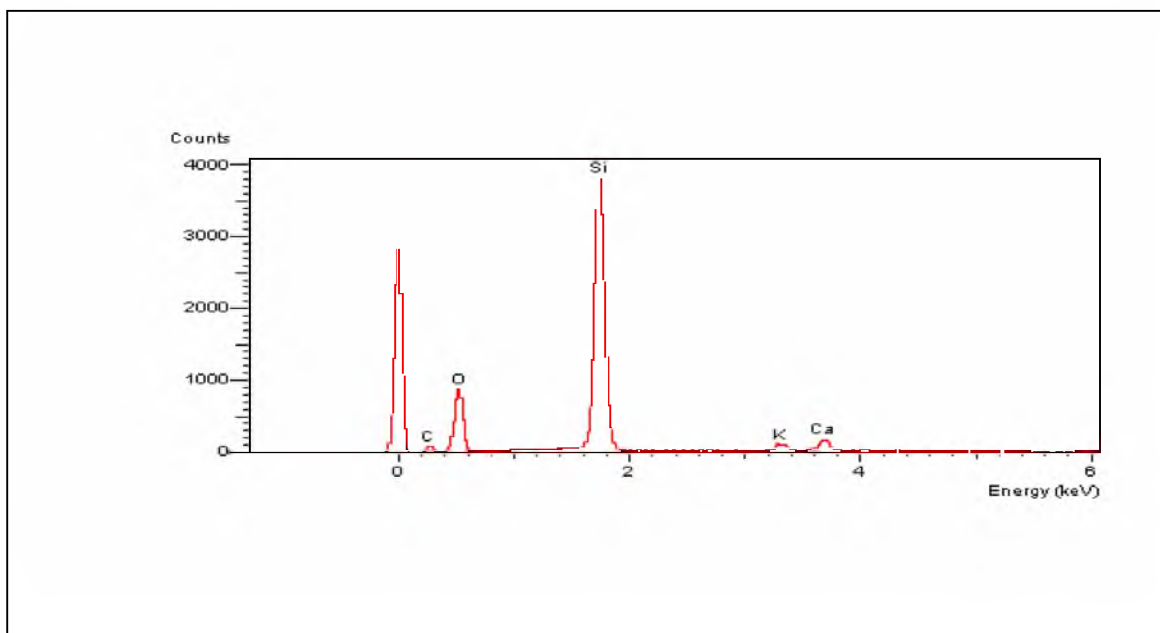


Figura 5. 97 - Microanálise de raios-X das regiões indicadas por setas na Figura anterior, indicando a presença de CCA amorfa não reagida.

Nas pastas com 20% de CCA cristalina, observa-se a formação de C-S-H com relação C/S intermediária (2,08) entre as pastas com 100% de cimento CP I (2,46) e as pastas com 20% de CCA amorfa (1,60). Esse comportamento é justificado pela menor oferta de sílica reativa para a formação de C-S-H em relação à CCA amorfa. A CCA cristalina tem somente 6,35% de seu material com estrutura amorfa segundo a determinação do índice de amorfismo. O restante de seu material tem estrutura cristalina que como constatado pelos ensaios de DRX não reage com o Ca(OH)_2 . Dessa forma, a menor oferta de sílica amorfa aumenta a relação C/S quando comparadas às pastas com 20% de CCA amorfa. Constatase também um desvio padrão intermediário entre as pastas com 100% de cimento CP I e as pastas com 20% de CCA amorfa. Durante as microanálises foi possível detectar a presença de partículas de CCA não reagida funcionando somente como filer como mostrado na Figura 5. 98. Neste caso grande parte dessa sílica está na forma cristalina (critobalita) que não reage para a realização da reação pozolânica. A Figura 5.99 mostra a microanálise de raios-X das regiões indicadas por setas indicando a presença de CCA não reagida.

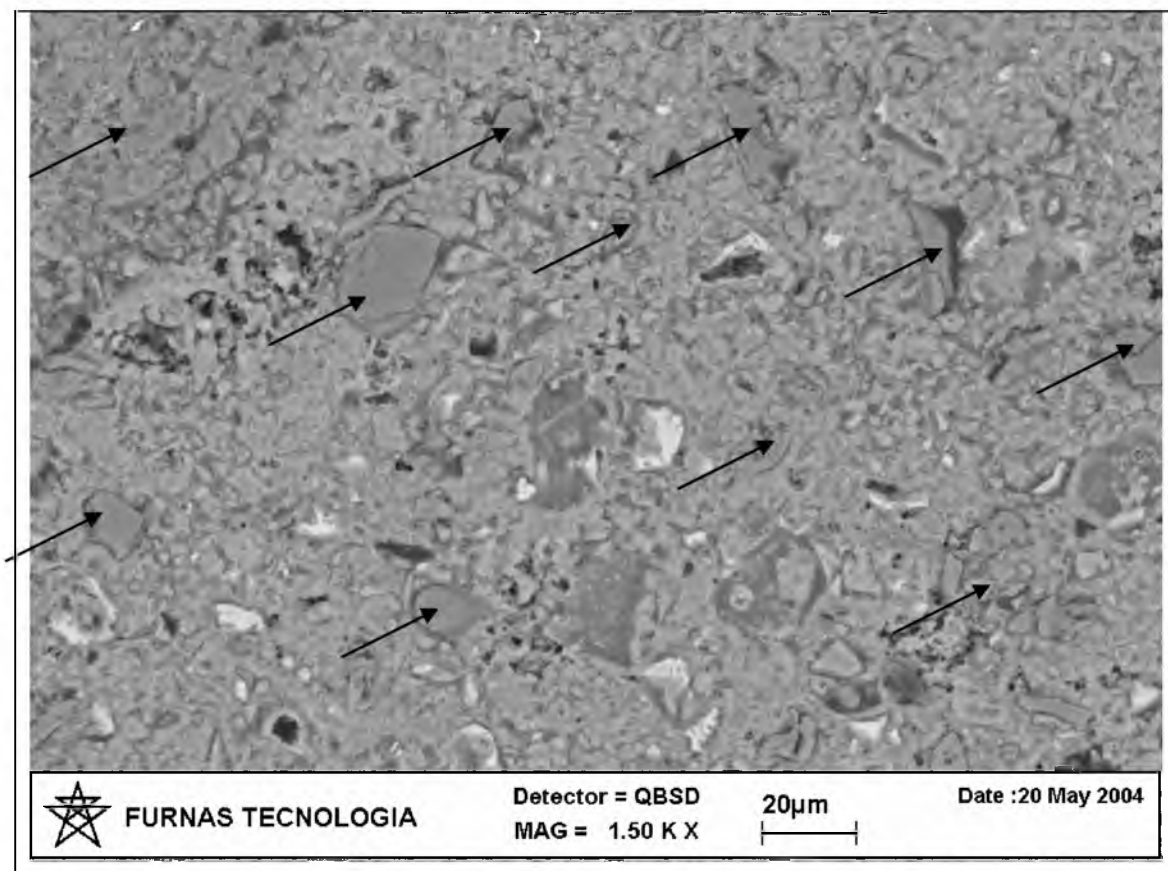


Figura 5. 98 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da pasta com 20% de CCA cristalina. As setas indicam regiões com presença de grãos de CCA não reagidas.

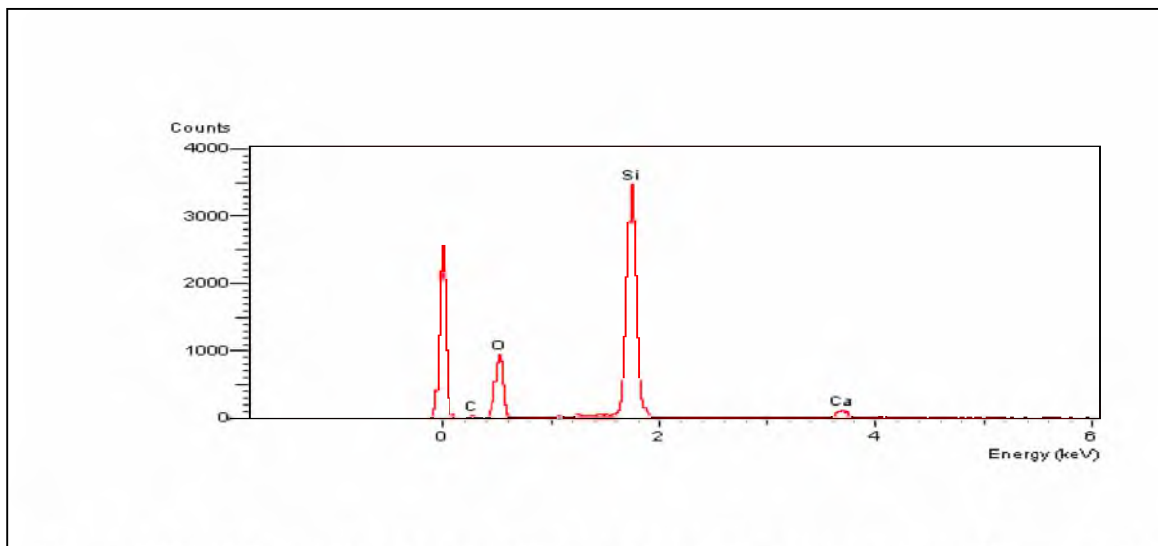


Figura 5. 99 - Microanálise de raios-X das regiões indicadas por setas na Figura anterior, indicando a presença de CCA cristalina não reagida.

Pelos histogramas frequência x relação C/S e pelos valores da relação C/S média, desvio padrão e coeficiente de variação do C-S-H nas pastas com 100% de cimento CP I e das pastas com 20% das CCAs amorfa e cristalina aos 91 dias de hidratação com relação a/agl = 0,50, pode-se chegar à conclusão que os resultados da relação C/S das pastas analisadas justificam o comportamento das pastas apresentados pelos ensaios de DRX e TG-DTA. Como comentado anteriormente, as pastas com 20% de CCA amorfa apresentaram um grande consumo de Ca(OH)_2 como pode ser observado pelo I.CH de 33% nas pastas com 91 dias de hidratação. Dessa maneira o consumo de Ca(OH)_2 pela sílica amorfa reduz a relação C/S do C-S-H formado (1,60) quando comparado a pasta com 100% de cimento CP I (2,46). Nas pastas com 20% de CCA cristalina também foi observado um grande consumo de Ca(OH)_2 , como pode ser observado pelo I.CH de 44% nas pastas com 91 dias de hidratação. Como existe menos sílica amorfa disponível para a reação pozolânica, o C-S-H formado tem maior relação C/S do que as pastas com 20% de CCA amorfa. Este comportamento poderia justificar o alto consumo de Ca(OH)_2 mesmo com a pequena quantidade de sílica reativa presente na CCA cristalina. A diferença básica no produto da reação pozolânica nas pastas com as CCAs amorfa e cristalina está na relação C/S do C-S-H formado. Vale a pena chamar a atenção para o fato que da mesma forma que foi detectada cristobalita não reagida nas pastas com 20% de CCA cristalina, como mostrado na Figura 5.90, a reação pozolânica não consegue consumir grande parte da sílica amorfa nas pastas com 20% de CCA amorfa (Figura 5.88), atuando também somente como filer da mesma forma que a cristobalita. Este comportamento na pasta mostra a importância da

determinação do parâmetro “índice de amorfismo” (I.A) de uma CCA. Apesar de apresentar um efeito menor do que a diminuição do diâmetro médio das partículas das CCAs no aumento da atividade pozolânica das mesmas, talvez não seja necessária uma cinza totalmente amorfa para que se obtenha CCAs com características de superpozolanas, já que com valores tão extremos de “índice de amorfismo” (I.A) como os utilizados na pesquisa, 100% e 6,35% respectivamente, para as CCAs amorfa e cristalina, foram consumidos valores altos de Ca(OH)_2 pela reação pozolânica de ambos materiais.

5.3.5 - Resultados de resistência à compressão das pastas e argamassas.

Para a realização dos ensaios de resistência à compressão das pastas e argamassas foram confeccionados corpos-de-prova 10x5 cm de ambos materiais cimentícios. A Figura 5. 100 ilustra os corpos-de-prova das argamassas para cada um dos 7 (sete) aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$. Observa-se uma tendência ao escurecimento dos cps com o aumento da substituição do cimento Portland por ambas CCAs.



Figura 5. 100 - Corpos de Prova de argamassa com relação $a/agl = 0,50$ para os 7 (sete) aglomerantes analisados. Da esquerda para a direita: (1) 100% CP I; (2) 5% CCA amorfa; (3) 10% CCA amorfa; (4) 20% CCA amorfa; (5) 5% CCA cristalina; (6) 10% CCA cristalina; (7) 20% CCA cristalina.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão das pastas e argamassas confeccionados com os 7 (sete) aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,50$ são dados na Tabela 5. 60. Os resultados individuais da resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas e argamassas são apresentados no APÊNDICE E. As Figuras 5. 101 e 5. 102 mostram, respectivamente, o desenvolvimento da resistência à compressão das pastas e argamassas dos 7 (sete) aglomerantes com a idade de hidratação.

Tabela 5. 60 - Resistência à compressão das pastas e argamassas com relação a/agl = 0,50

Composição	Resistência à compressão (MPa)							
	Pasta				Argamassa			
	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
100% CP I	19,90	41,00	46,80	53,00	22,90	40,70	43,30	53,60
5% CCA a	17,70	40,60	44,60	45,10	24,60	43,00	47,50	57,40
10% CCA a	19,20	39,40	43,70	51,10	23,90	44,50	49,50	60,50
20% CCA a	20,00	45,80	53,40	53,30	21,30	45,70	49,80	62,60
5% CCA c	17,90	40,60	45,20	46,50	19,60	38,90	43,90	54,10
10% CCA c	17,20	35,10	44,00	45,20	17,20	36,20	41,10	52,60
20% CCA c	16,50	31,80	42,50	44,00	16,80	32,40	40,40	53,10

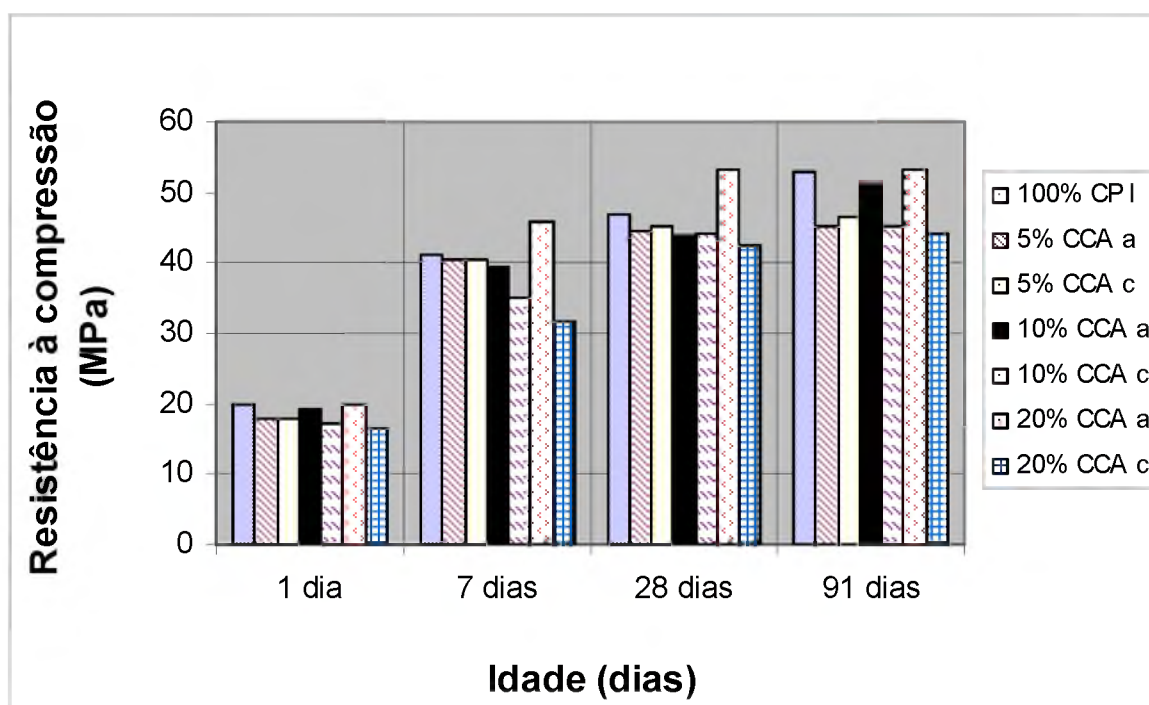


Figura 5. 101 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,50 (Pastas)

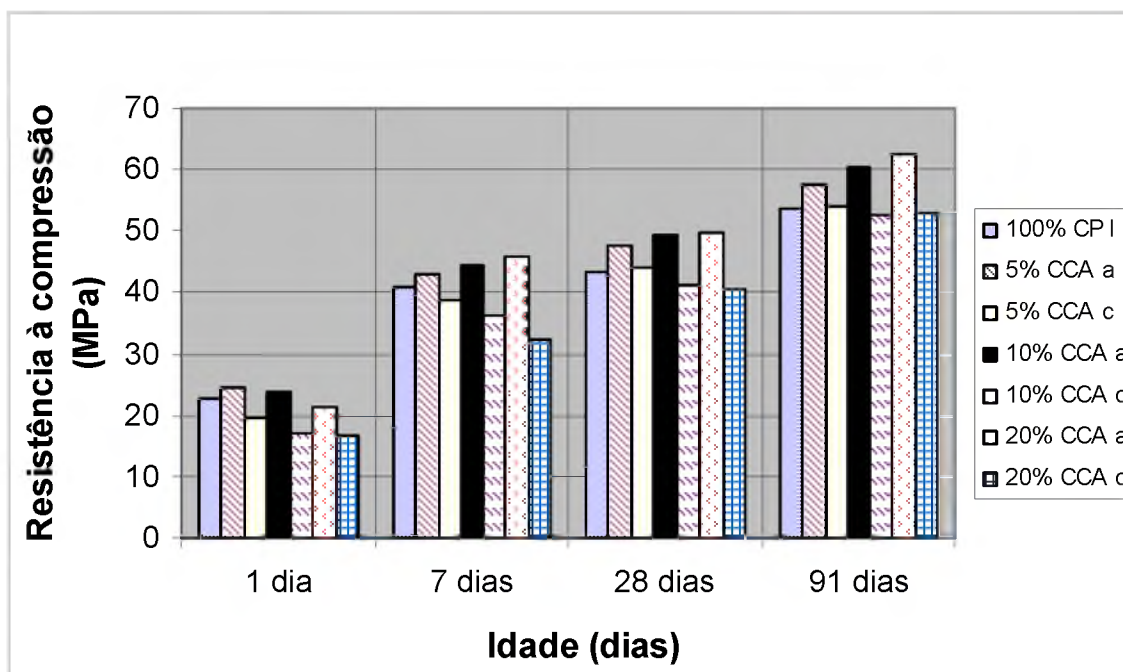


Figura 5. 102 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,50 (Argamassa)

O efeito da substituição de ambas CCAs foi maior na resistência à compressão (R.C) das argamassas do que na resistência à compressão das pastas, provavelmente devido à ação da reação pozolânica da CCA na zona de transição entre a pasta e o agregado miúdo da argamassa. Nas pastas com relação a/agl = 0,50 geralmente ocorre a diminuição da R.C com a substituição do cimento CP I pela CCA cristalina e esse efeito ficou mais evidente com o aumento do teor de substituição mesmo a idades mais avançadas. Com a substituição do cimento CP I pela CCA amorfa, ocorre o efeito inverso. A R.C aumenta com o aumento do teor de substituição. Com 20% de substituição, geralmente, a R.C é ligeiramente superior à da pasta de referência (100% CP I). Nas argamassas com relação a/agl = 0,50, existe a mesma tendência de diminuição da R.C com o aumento da substituição do cimento CP I pela CCA cristalina e de aumento da R.C com o aumento da substituição do cimento CP I pela CCA amorfa, como mostrado nas pastas analisadas. As argamassas com CCA amorfa apresentaram R.C maiores do que a argamassa de referência a partir dos 7 dias, com esse efeito aumentando até os 91 dias. Já nas argamassas com a CCA cristalina, apesar de apresentarem R.C menores que a referência até os 28 dias, aos 91 dias apresentaram R.C similares às argamassas de referência. Esse comportamento com a CCA amorfa é justificado pela sua alta reatividade com o Ca(OH)_2 para a formação de C-S-H, principal composto responsável pela resistência das pastas e argamassas. Já com a CCA cristalina, apesar da ocorrência da reação pozolânica como demonstrado pelos

ensaios de TG-DTA, existe uma grande quantidade de sílica cristalina inerte (cristobalita) agindo somente como filler. À medida que a proporção desse material cresce, o efeito da reação pozolânica não consegue aglomerar a grande quantidade de material inerte, diminuindo a R.C das pastas e argamassas. Esse efeito foi observado por PERA et al. (1999), AL-WAKEEL et al. (1999) e ISAIA (2003), segundo os quais com teores entre 10 e 15% da substituição do cimento por material inerte (filler) ocorre uma substancial queda da resistência à compressão das pastas. No caso das pastas com 20% de CCA cristalina tem-se aproximadamente 19% de cristobalita inerte, justificando sua menor resistência.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão das pastas e argamassas confeccionados com os 7 (sete) aglomerantes analisados com relação $a/agl = 0,35$ são dados na Tabela 5. 61. As Figuras 5. 103 e 5. 104 mostram, respectivamente, o desenvolvimento da resistência à compressão das pastas e argamassas dos 7 (sete) aglomerantes com a idade de hidratação.

Tabela 5. 61 - Resistência à compressão das pastas e argamassas com relação $a/agl = 0,35$

Composição	Resistência à compressão (MPa)							
	Pasta				Argamassa			
	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias	1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
100% CP I	46,00	64,20	75,80	82,00	41,40	57,00	64,80	71,40
5% CCA a	41,70	64,80	77,90	79,20	43,10	58,80	66,10	74,40
10% CCA a	40,90	64,50	68,10	74,60	41,80	57,10	63,80	74,40
20% CCA a	37,70	64,50	65,80	70,00	34,60	45,30	51,30	58,10
5% CCA c	39,50	65,10	77,30	75,10	41,60	56,80	58,00	78,10
10% CCA c	39,70	63,20	70,20	65,60	41,80	55,20	63,60	79,00
20 % CCA c	36,50	53,90	57,50	58,70	36,80	50,70	59,00	75,50

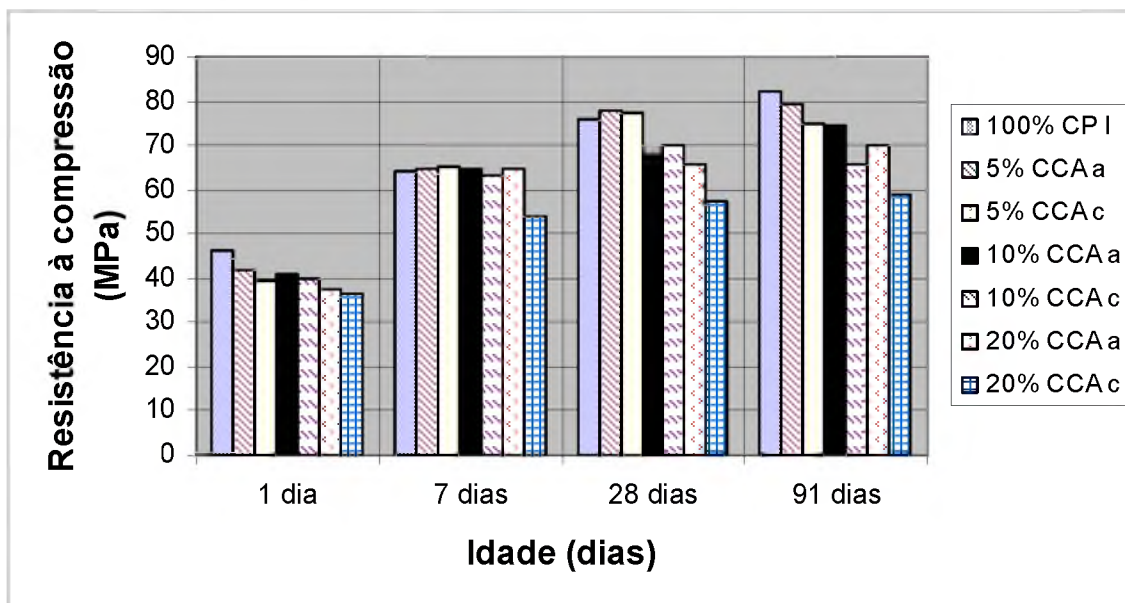


Figura 5. 103 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,35 (Pastas)

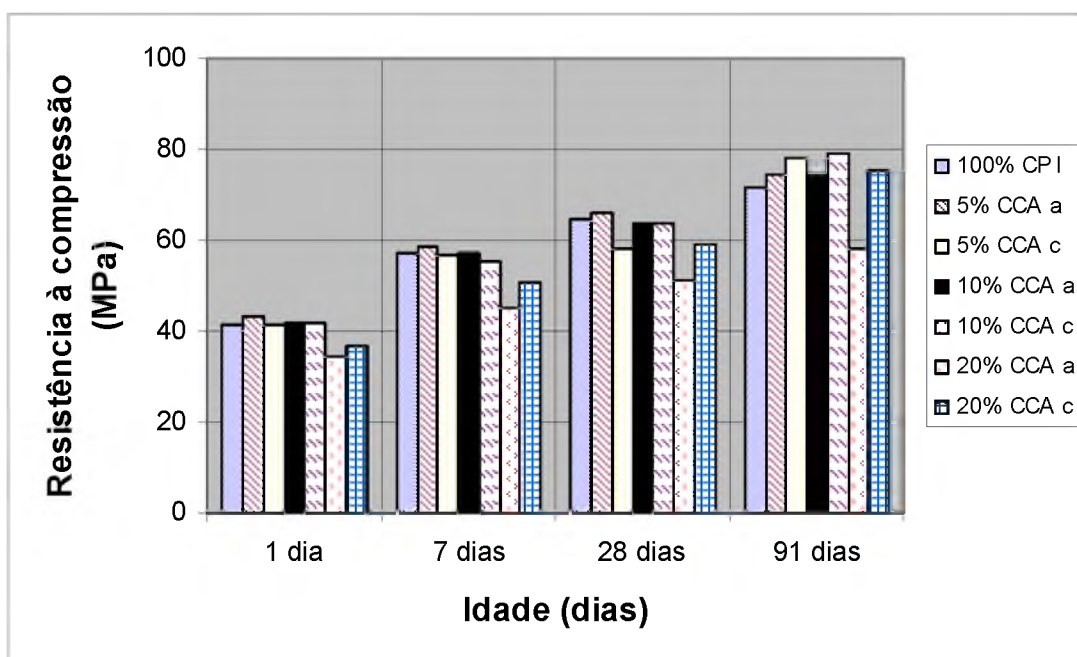


Figura 5. 104 - Resistência à compressão x Idade - relação a/agl = 0,35 (Argamassa)

As pastas com relação a/agl = 0,35 apresentaram, de um modo geral, diminuição da R.C em relação a referência com a substituição do cimento CP I por ambas CCAs. Essa diminuição foi maior à medida que se aumentava o teor de substituição, sendo que as pastas com CCA amorfa apresentaram maiores R.C quando comparadas às pastas com CCA cristalina, inclusive com as pastas com 5% de CCA amorfa nas idades de 7 e 28 dias apresentando R.C maiores que a pasta de referência. Também pôde ser observado uma diminuição do R.C entre as idades de 28 e 91 dias nas pastas com 5 e 10% da CCA

cristalina. Nas argamassas com relação $a/agl = 0,35$, o efeito da substituição do cimento CP I pelas CCAs na R.C foi mais pronunciado quando comparado às pastas, fazendo com que algumas argamassas apresentem R.C maiores que a referência. Também foi constatado a diminuição da R.C com o aumento do teor de substituição de ambas CCAs. A idade parece ter influência significativa no desenvolvimento da R.C das argamassas com as CCAs amorfa e cristalina, tendo em vista que quase todas as argamassas com 91 dias apresentaram R.C maiores que a referência. Exceção se faz para a argamassa com 20% de CCA amorfa que apresentou R.C muito abaixo da referência, provavelmente pela maior dificuldade no adensamento dessas pastas nas formas durante a realização do ensaio.

O comportamento apresentado pelos ensaios de R.C das pastas e argamassas com relação $a/agl = 0,35$ difere do comportamento das pastas e argamassas com relação $a/agl = 0,50$ e pode se justificado por duas razões: (1) Como mostrado pelos ensaios de TG-DTA observou-se uma menor quantidade de produtos de hidratação com a relação $a/agl = 0,35$ em comparação a relação $a/agl = 0,50$. A menor quantidade de produtos de hidratação indica maior quantidade de clínquer de cimento anidro que funciona somente como filer. Segundo NISHIKAWA e SUZUKI (1994), com a diminuição da relação a/agl são encontrados maiores quantidades de clínquer não reagido na pasta de cimento. À medida que se aumenta a substituição da CCA ao cimento aumenta-se a quantidade de material funcionando somente como filer já que nem toda a CCA é consumida pela reação pozolânica, fazendo com que os produtos de hidratação do cimento CP I e da reação pozolânica tenham menos eficiência em aglomerar os materiais, diminuindo sua R.C; (2) Como comprovado experimentalmente, com o aumento da substituição do cimento CP I pelas CCAs aumenta-se muito a coesão das pastas e argamassas. Durante a confecção dos corpos-de-prova com relação $a/agl = 0,35$ observou-se uma maior dificuldade no adensamento das pastas e argamassas nos corpos-de-prova com o aumento da substituição do cimento CP I pelas CCAs, o que pode levar à diminuição da resistência à compressão. Esse efeito foi mais forte com a CCA amorfa como pôde ser observado pelo ensaio de água de consistência do aglomerante. Esse problema pode ser combatido através da utilização de aditivos superplastificantes na dosagem dos materiais cimentícios.

6 - CONCLUSÕES

Tendo como base os resultados do programa experimental desenvolvido e as análises feitas são apresentadas a seguir as conclusões que, em princípio, são válidas para os materiais e condições experimentais realizadas, mas que são um estímulo a que se realizem novos estudos no futuro para possibilitar o uso das cinzas de casca de arroz na produção de cimentos e concretos.

6.1 - FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS CCAS RESIDUAIS

De acordo com os ensaios de caracterização realizados para as 10 cinzas de casca de arroz residuais na primeira fase do programa, pôde-se observar que:

- As CCAs residuais apresentaram massa específica entre 2,10 e 2,30g/cm³;
- A perda ao fogo, que evidencia principalmente a eficiência do processo de queima das CCAs residuais foi, em geral, menor do que 15%;
- O teor de sílica ficou em torno de 80 e 90%;
- A maior impureza detectada foi o óxido de potássio com valores menores que 2%;
- Quando moída em um moinho de bolas (Abrasão Los Angeles) por 5 horas as CCAs apresentaram diâmetro médio entre 12 e 17µm, maiores do que o indicado pela bibliografia consultada como o ideal para a utilização da CCA como adição mineral (10µm).
- Mesmo com diâmetros médios maiores do que o recomendado pela bibliografia, as CCAs residuais apresentaram resultados de IAP com cimento e IAP com a cal que as qualificam para a utilização como adição mineral. Observa-se a maior reatividade da CCA 10 amorfa.
- As CCAs apresentaram áreas específicas bastante diferentes de acordo com o ensaio de superfície específica B.E.T;
- As CCAs residuais apresentaram presença de sílica cristalina (cristobalita) como indicado pelos ensaios de DRX, exceto a CCA 10 que teve o procedimento de queima controlado e apresentou a estrutura amorfa;

6. 2 - FASE 2 - REAÇÃO POZOLÂNICA DAS CCAS CRISTALINA E AMORFA.

Segundo os resultados de análise física das CCAs amorfa e cristalina escolhida entre as 10 cinzas analisadas com tempos de moagem diferentes pôde-se observar:

- A massa específica da CCA amorfa manteve-se estável em $2,12\text{g/cm}^3$ enquanto a CCA cristalina variou a massa específica com o aumento do tempo de moagem;
- As CCAs amorfa e cristalina apresentaram valores de perda ao fogo, respectivamente, de 5,10% e 8,00%. Ambas CCAs apresentaram teor de sílica próximos em torno de 87%;
- A determinação do índice de amorfismo (I.A) mostra a grande diferença na estrutura das CCAs, com a CCA amorfa com 100% de material amorfo e a CCA cristalina somente com 6,35% de material amorfo;
- Como era esperado, ocorreu uma diminuição do diâmetro médio das CCAs com o aumento do tempo de moagem. A CCA cristalina mostrou-se mais friável alcançando $7,01\mu\text{m}$ de diâmetro médio enquanto a CCA amorfa apresentou diâmetro médio de $10,66\mu\text{m}$ quando moídas por 20 horas;
- O procedimento de queima tem influência marcante na área específica das CCAs, e parece influir significativamente na diminuição do diâmetro médio das partículas.

Tendo em vista os resultados dos ensaios para avaliação da atividade pozolânica das CCAs amorfa e cristalina com diferentes tempos de moagem pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Ambas CCAs apresentaram aumento do IAP com o cimento e com a cal com a diminuição do diâmetro médio das partículas. Quando finamente divididas tanto a CCA amorfa quanto a CCA cristalina mostraram-se altamente pozolânicas em relação a esses ensaios;
- A finura parece não ter influência significativa no consumo do Ca(OH)_2 da CCA amorfa, enquanto apresenta-se como um fator determinante no consumo de Ca(OH)_2 da CCA cristalina como constatado pelos ensaios Fratini e Chapelle;
- O grau de finura parece ter uma maior influência na atividade pozolânica das CCAs do que o índice de amorfismo, tendo em vista os bons resultados obtidos pela CCA

cristalina quando finamente dividida sendo qualificada, em todos os ensaios realizados, como material pozolânico;

6.3 - FASE 3 - MICROESTRUTURA DAS PASTAS DE CIMENTOS COMPOSTOS COM AS CCAS CRISTALINA E AMORFA

6.3.1 - Fase 3.1 - Caracterização dos aglomerantes

Todos os resultados dos ensaios de caracterização física e química qualificam os aglomerantes formados pela substituição de parte do cimento CPI pelas CCAs cristalina e amorfa com os respectivos tipos de cimentos denominados pela norma brasileira.

Em relação aos ensaios de caracterização física dos aglomerantes pôde-se observar:

- Todos os 7 aglomerantes apresentaram resultados satisfatórios em relação à finura e área específica de acordo com a norma brasileira;
- Foi constatado um leve aumento dos tempos de início e fim de pega com o aumento do teor de substituição do cimento CP I por ambas CCAs;
- Observou-se um significativo aumento da água de consistência com o aumento da substituição do cimento CP I pelas CCAs, sendo este efeito mais pronunciado para a CCA amorfa;
- Os 7 (sete) aglomerantes apresentaram expansão em autoclave abaixo do estipulado pela norma brasileira;
- Diminuição da massa específica do aglomerante à medida que aumenta o teor de substituição;
- Aumento da resistência à compressão a partir dos 28 dias dos aglomerantes com ambas CCAs em relação ao aglomerante de referência (100% CP I). Este efeito foi mais pronunciado para a CCAs amorfa;

Pelos resultados dos ensaios de caracterização química pôde-se observar que todos os 7 (sete) aglomerantes analisados apresentaram valores de perda ao fogo, resíduo insolúvel,

CaO, SiO₂, MgO e equivalente alcalino que os qualificam como os respectivos tipos de cimento determinados pela norma brasileira.

Segundo os ensaios de Pozolanicidade Fratini, os aglomerantes com 10% de substituição do cimento CP I por ambas CCAs já podem ser classificados como pozolânicos, sendo o efeito mais pronunciado para a CCA amorfa.

Observou-se pelo ensaio de calor de hidratação (Garrafa de Langavant) uma diminuição do calor de hidratação à medida que aumenta a substituição do cimento CP I por ambas CCAs.

Através dos resultados dos ensaios de caracterização dos aglomerantes com as CCAs amorfa e cristalina, comprova-se a viabilidade da utilização de ambas CCAs como adição mineral ao cimento na formação de diferentes tipos de cimento, inclusive com aumento da resistência à compressão.

6.3.2 - Fase 3.2 - DRX e TG-DTA das pastas dos aglomerantes

6.3.2.1 - DRX

Pelos resultados de DRX das pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação a/agl = 0,35 e 0,50 às idades de 1, 7, 28 e 91 dias pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Os principais compostos identificados pela DRX no cimento CP I anidro foram: silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), a alita (Ca₅Si₁₆O₉₀A₁₂Mg), a larnita (Ca₂SiO₄), o óxido de magnésio (MgO) e a bronmillerita (Ca₂(Al,Fe)₂O₅);
- A CCA cristalina apresentou a presença de picos no difratograma de raios-X constatando a presença da cristobalita, enquanto a CCA amorfa não apresentou esses picos, caracterizando sua estrutura amorfa;
- As pastas com relação a/agl = 0,50 e 0,35 apresentaram comportamentos bastante similares em relação ao DRX;
- Os principais compostos identificáveis pela DRX nas pastas dos aglomerantes com 100% de cimento CP I e com a substituição da CCA amorfa foram: a etringita

($C_6AS^*_3H_{32}$), a portlandita ($Ca(OH)_2$), o silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), a larnita (Ca_2SiO_4) e o óxido de magnésio (MgO). A etringita é o produto da hidratação das fases aluminatos do cimento CP I anidro, e a portlandita ($Ca(OH)_2$) é um dos produtos da hidratação das fases silicatos, juntamente com o C-S-H amorfo que não é detectado pela DRX. Observa-se uma tendência à diminuição dos picos do $Ca(OH)_2$ com o aumento da substituição do cimento CP I pela CCA amorfa assim como pelo aumento do tempo de hidratação;

- Já para as pastas com a substituição do cimento CP I pelas CCAs cristalina, observa-se além da presença dos mesmos compostos identificados para as demais pastas, a presença de cristobalita proveniente da sílica cristalina. O pico referente à cristobalita aumenta com o aumento do teor de substituição. Também pôde-se observar que não existe uma tendência à diminuição do pico da cristobalita com o aumento da idade de hidratação, indicando que a cristobalita não reage o $Ca(OH)_2$ pela reação pozolânica, atuando somente como filer. Os picos referentes ao $Ca(OH)_2$ apresentam uma tendência à diminuição com o aumento da substituição do cimento CP I pela CCA cristalina;
- Apesar da diminuição dos picos referentes às fases silicatos com o aumento do tempo de hidratação, este comportamento mostra-se mais atuante no período de 1 a 7 dias. Essa diminuição está relacionada à hidratação do cimento CP I, com a formação do $Ca(OH)_2$ e do C-S-H amorfo;

6.3.2.2 - TG-DTA

Pelos resultados dos ensaios de TG-DTA das pastas dos 7 (sete) aglomerantes com relação $a/agl = 0,35$ e $0,50$ às idades de 1, 7, 28 e 91 dias pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Houve uma diminuição do T.CH com o aumento do teor de substituição de ambas CCAs quando comparadas às pastas com 100% de cimento CP I para uma mesma idade sendo o efeito mais significativo para a CCA amorfa, mostrando a maior reatividade desse tipo de CCA;

- Observa-se um leve aumento, embora significativo estatisticamente, do T.CH nas pastas com rel. a/agl = 0,50 em comparação a rel. a/agl = 0,35, provavelmente devido a maior quantidade de água para as reações de hidratação do cimento CP I;
- Para as pastas com 100% de cimento CP I há um aumento do T.CH com o aumento da idade de hidratação.
- Nas pastas com a CCA amorfa há uma forte atuação da reação pozolânica já nas idades iniciais fazendo com que ocorra uma tendência à estabilização de um patamar para o T.CH.
- No caso das pastas com a substituição do cimento CP I pelas CCAs cristalina, o efeito da reação pozolânica demora mais a sobrepor o efeito da hidratação do cimento CP I. O efeito da reação pozolânica torna-se preponderante no período entre 28 e 91 dias de hidratação. Isso pode ser constatado pela tendência à diminuição do T.CH dos 28 aos 91 dias. Esse comportamento torna-se mais evidente com o aumento do teor de substituição do cimento CP I pela CCA cristalina;
- Há uma maior diminuição do T.CH com a substituição do Cimento CP I pela CCA amorfa em relação à CCA cristalina. Apesar desse comportamento, observa-se uma significativa diminuição do T.CH nas pastas com a CCA cristalina com o aumento da idade de hidratação, indicando a existência da reação pozolânica. Como grande parte da sílica presente na CCA cristalina está na forma de cristobalita, que como comprovado pelos ensaios de DRX não reage com o Ca(OH)_2 , a reação pozolânica, provavelmente, se dá entre os 6,35% de sílica amorfa, obtido através da determinação do índice de amorfismo (I.A), existente na CCA cristalina;
- Foi constatado um aumento do teor de M.A (Materiais anidros) com o aumento da substituição do cimento CP I por ambas CCAs. Esse resultado indica o aumento da quantidade de CCA não reagida, o que aumenta a quantidade de sílica atuando somente como filler;
- Pelos resultados de P.F (perda ao fogo) das pastas com os 7 (sete) aglomerantes pode-se concluir que todas as pastas tiveram um aumento da P.F com o aumento da idade de hidratação. Esse comportamento indica o aumento da formação dos produtos resultantes da sinergia entre hidratação do cimento CP I e reação pozolânica com as CCAs até aos 91 dias. Observa-se também maiores valores de P.F para as pastas com rel. a/agl = 0,50 quando comparadas as pastas com rel. a/agl = 0,35.

6.3.3 - Relação C/S do C-S-H nas pastas

A relação C/S do C-S-H das pastas com relação a/agl = 0,50 e 100% de cimento CP I foi de 2,46, maior do que a relação C/S do C-S-H das pastas com 20% das CCAs amorfa e cristalina com a mesma relação a/agl. As pastas com CCA amorfa apresentaram a menor relação C/S do C-S-H de 1,60, devido a maior quantidade de sílica amorfa reativa para formação do C-S-H durante a reação pozolânica. As pastas com CCA cristalina apresentaram relação C/S do C-S-H de 2,08, intermediária entre 100% CP I e 20% de CCA amorfa.

6.3.4 - Resistência à compressão de pastas e argamassas

O efeito da substituição do cimento CP I por ambas CCAs foi maior nas argamassas do que nas pastas, provavelmente devido a ação da reação pozolânica das CCAs na zona de transição entre a pasta e o agregado miúdo presente na argamassa. Os materiais cimentícios com substituição do cimento CP I pelas CCAs amorfas geralmente apresentaram maiores resistência à compressão do que os materiais cimentícios com a CCA cristalina. A reação pozolânica das CCAs amorfa e cristalina mostraram-se fortemente influenciada pelo aumento da idade de hidratação, já que aos 91 dias geralmente as argamassas com ambas CCAs apresentaram R.C maiores que a argamassa de referência.

6.4 - CONCLUSÕES FINAIS

Como conclusão geral da presente pesquisa, constatou-se a viabilidade da utilização tanto da CCA amorfa quanto da CCA cristalina quando finamente divididas como adição mineral ao cimento, e a maior influência da finura em relação ao índice de amorfismo. A CCA totalmente amorfa, como esperado, apresentou uma maior intensidade de reações pozolânicas. Já as CCAs cristalinas, mesmo as de maior predomínio de estruturas cristalinas, apresentaram uma porcentagem de sílica com estrutura amorfa que reagiu com o Ca(OH)_2 nas pastas, realizando a reação pozolânica. O restante do material com estrutura cristalina (cristobalita) não reage, atuando somente como filer e provavelmente como efeito nucleador. Os resultados coincidiram com o de outros pesquisadores, indicando que quando essa quantidade de filer é maior que 10% nas pastas há um empobrecimento das propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios, o que indica um teor

máximo de substituição da CCA cristalina. Constatou-se também que quanto maior a porcentagem de material com estrutura amorfa, maior a disponibilidade de sílica para a reação pozolânica, o que leva a uma diminuição da relação C/S do C-S-H nas pastas.

6.5 - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de complementar o presente trabalho e continuar no desenvolvimento da temática abordada, são feitas algumas propostas de trabalhos para futuras pesquisas:

- Estudos do processo de beneficiamento e da viabilidade econômica da utilização da CCA residual como adição mineral ao cimento, objetivando a minimização do custo de produção para utilização do resíduo como adição mineral;
- Estudos relacionados ao potencial eletrostático (potencial zeta) das CCAs amorfa e cristalina, que pode influir nos efeitos físicos (microfiller e pontos de nucleação) de ambas CCAs nas pastas;
- Estudos relacionados à variação do índice de amorfismo (I.A) nas propriedades pozolânicas das CCAs;
- Acompanhamento da resistência à compressão das pastas, argamassas e concretos com substituição do cimento Portland pelas CCAs amorfa e cristalina a idades superiores a 91 dias;
- Avaliação do comportamento reológico dos aglomerantes com diferentes teores de substituição das CCAs amorfas e cristalinas, inclusive com a observação do comportamento reológico com a utilização de superplastificantes;
- Análise da microestrutura das pastas dos aglomerantes com as CCAs amorfa e cristalina para relações a/agl superiores a 0,50;
- Estudo da durabilidade dos concretos com as CCAs amorfa e cristalina: reação álcali-agregado, corrosão de armaduras (carbonatação e cloretos), ataques ácidos;

- Análise da microestrutura das pastas dos aglomerantes com as CCAs amorfa e cristalina por outras técnicas como porosimetria por intrusão de mercúrio, análise da fase aquosa dos poros da pasta e ressonância magnética nuclear (RMN).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AITCIN, P.C. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 9, 2000, pp. 1349-1359.
- AL-KHALAF, M.; YOUSIFT, H. A. Use of rice husk ash in concrete. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, v. 6, n. 4, november, 1984.
- AL-WAKEEL, E. I.; EL-KORASHY, S. A.; EL-HEMALY, S.A.; UOSSEF, N. Promotion effect of C-S-H-phase nuclei on building calcium silicate hydrate phases. Cement and Concrete Composites. v. 21, p.173-180. 1999.
- ALVES, J. D.; GOULART, B. C. Atividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 1981, São Paulo. Anais...São Paulo, 1981. p. M7-1-M7-2.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards. Standard specification for Fly ash and raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. ASTM C 618. Philadelphia, 1978.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concentrate. ASTM C 311. Philadelphia, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – Especificação – (CPV-ARI). NBR 5733. Rio de Janeiro. 1996
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland Composto – Especificação (CP II, CP II-E, CII- F, CP II-Z). NBR 11578. Rio de Janeiro. 1991
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland de alto Forno – Especificação - (CP III). NBR 5735. Rio de Janeiro. 1991
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland Pozolânico – Especificação – (CP IV). NBR 5736. Rio de Janeiro. 1991
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – determinação de atividade Pozolânica – Índice de atividade Pozolânica com cal. NBR 05751. Rio de Janeiro, 1992
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – determinação de atividade Pozolânica – Índice de atividade Pozolânica com cimento Portland. NBR 05752. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimentos – método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. NBR 5753, Rio de Janeiro, 1980

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland-Determinação de resistência à compressão. NBR 7215. Rio de Janeiro. 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação do Calor de Hidratação pelo Método da Garrafa de Langavant. NBR 12006. Rio de Janeiro. 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais Pozolânicos – Especificações. NBR 12653. Rio de Janeiro, 1992.
- ATLASSI, E. H. Nonevaporable water and degree of cement hydration in silica fume-cement systems. In: Proceedings Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete. Vol. 2. Fifth International Conference. Milwaukee, USA, 1995. pp. 703-717.
- BARTHA, P.; HUPPERTZ, E. A. Structure and Crystallization of Silica in Rice Husk. In: International Conference on the Utilization of Rice By-Products, Valência, Spain, 1974. Proceedings... Valência: IATA, 1977, p.89-98.
- BOATENING, A. A.; SKEETE, D. A. Incineration of rice husk hull for use as a cementitious material: The Guyana experience. Cement and Concrete Research. V. 20, pp 795-802, 1990. Pergamon Press, Ltda.
- BROWN, M.E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Chapman and Hall Ltd, New York, 1988.
- CARNEIRO, A.P.S.; ALGRANTI, E. Exposição à sílica e a silicose. 2000. http://www.fundacentro.gov.br/SES/silica_base_3.asp.
- CHATTERJEE, A. K. X-ray Diffraction. In: Handbook of Analytical Techniques in Concret Science and Technology. Editores: RAMACHANDRAN, V.S. BEAUDOIN, J. Buiding Material series. 2001. pp. 275-332.
- CIRNE, F. J. S; BARROS, A.B; BERNARDES, M.C. Tratamento eletroquímicos de efluentes por eletrólise de águas residuais e esgotos sanitários. www.clubedeengenharia.org.br/Anais/trabalho018. 2004
- COOK, D. J.; PAMA, R. P.; DAMER, S. A. The behaviour of concrete and cement paste containing rice husk ash. Proceedings: Conference on Hydraulic Cement Pastes. Cement and Concrete Association., London, 1976. p.268-282.
- COOK, D. J. Rice Husk ash. In: SWAMY, R. (ed) Cement replacements Materials. Concrete technology and Design. Glasgow: Surrey University Press, 1986, 3v. V.3, p.171-196.
- COOK, D. J. Production of Cements based on rice husk ash. International Conference on Development Low-Cost and Energy saving Construction Materials and Applications. Rio de Janeiro, July, 1984.

- COOK, D. J. A discussion of the paper “Reaction product of lime and silica from rice husk ash” by . James and Subba Rao. Cement and Concrete Research, v. 17, p. 685-686, 1987.
- DAFICO, D.A. Estudo das relações entre microestrutura e propriedades do concreto de alto desempenho dosado com misturas de cinza volante e cinza de casca de arroz ou sílica ativa – Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – UFSC – 2001.
- DASS, A. Pozzolanicity of rice husk ash. In: The 9th CIB Congress, Stocholm – CIB-83. To builod and take care of what we have built with limited resources. Building Materials and Components, 1984, v. 4, p. 85-96.
- DEHAYES, M. Hydraulic Cement – Chemical Properties. In: Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-making Materials. Editores: KLIEGER, M.; LAMOND, J.F. ASTM STP 169C. P.462-472. 1994.
- DUSCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M.A. Effect of Supplementary Cementing Materials on the Composition of Cement Hydration Products. Advanced Cement based Materials. v.2, 1995,p. 43-52
- EFEI ENERGY NEWS. Ano 1, n. 24, Edição 991006 – Outubro de 1999, Jan. 2001. www.energynews.efei.br/anterior/EEN-991006.htm
- ESCALANTE-GARCIA. J. L; SHARP,J.H . The chemical composition and microestruuture of hydration products in blended cements. Cement and Concrete Composites. 2004.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2004. <http://www.fao.org/rice2004/en/aboutivr.htm>
- FARIAS, J. S.A. Cimento para alvenaria utilizando cinza de casca de arroz. In: XXV Jornadas Sul-Americanas de Engenharia Estrutural. 11 a 15 de novembro de 1991 – Porto Alegre, RS, Brasil, Dpto Engenharia Civil – CPGEC. V. IV, p.243-253.
- FENG. H.Q.; YAMAMICHI. M.; SUGITA,S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research. v.34, p.521-526. 2004. Pergamon Press, Ltda.
- GAVA, G.P. Estudo comparative de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica. Florianópolis, 1999. 118p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.
- GOLDMAN, A; BENTUR,A. The influence of microfillers on enhacement of concrete strength. Cement and concrete Research, v. 23, 1993, p. 962-972.

- GUEDERT, L O . Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica do Aproveitamento da Cinza de Casca de Arroz como Material Pozolânico. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós graduação em Engenharia de produção e sistemas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
- HANIFI, S.; ABO-EL-ENEIN, S.A. Surface Properties of Silicas produced by Thermal Treatment of Rice-Husk Ash. *Thermochimica Acta*, Vol.37, p. 137-143, 1980.
- HARA, N. et al. Hydrothermal Reactivity of Rice Husk Ash and its Use for Calcium Silicate Products. In: *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete*, 1989, Trondheim, Normay. *Proceedings...CAMMET, ACI SP-114*, 1989, p. 499-516.
- HASPARIK; N. P. Investigação dos Mecanismos da reação Álcali-Agregado - Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa. Goiânia. CMEC/UFG, 1999, 257p. Dissertação de Mestrado.
- HOUSTON, D. F. Rice Hulls. *Rice Chemistry and Technology*. Am. ASS. Cereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, 1972, p. 301-350.
- HWANG, L., WU, S. Properties of cement paste containing rice husk ash. In: *Fly Ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, 1989, Trondheim, Normay. *Proceedings... CANMET, ACI SP-114*, 1989, p. 733-762.
- IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Julho/2002.
- ISAIA, G. C. Efeito de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- ISAIA, G. C. Entraves e Perspectivas para uso de elevados teores de cinza volante e cinza de casca de arroz em concreto estrutural. In: *Workshop - Reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil*. 1996. Anais...São Paulo. EPUSP - ANTAC. v.1. p. 39 - 44.
- ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. ; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high- performance concrete. *Cement and Concrete Composites*. v. 25, p.69-76. 2003.
- JAMES, J.; RAO, M.; Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research: Pergamon Press, Ltd.*, v. 16, p. 296-302, 1986.
- KHAN, M.H.; MOHAN, K.; TAYLOR, H. F.W. Pastes of Tricalcium Silicate with rice husk ash. *Cement and Concrete research*, vol. 15, p. 89-92, 1985.

- KURTIS, K. E.; RODRIGUES, F.A. Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft x-ray microscopy. Cement and Concrete Research. v. 33, p.509-515. 2003. Pergamon Press, Ltda.
- LUXAN, M. P. Rapide evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. Cement and Concrete Research, v.19, 1989, p. 63-68.
- MALHOTRA, V. M. Fly ash, slag fume and rice-husk ash in concrete: a review. Concrete International, p. 23-28, Abril, 1993.
- MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology. vol. 1, Gordon and Breach Publishers, Canadá, 1996.
- MASSAZA, F. Pozzolanic cements. Cement and Concrete Composites, v.15, 1993, p. 185-214.
- MENG, B; WIENS, U; SCHIESSL, P. Significance of type of cement on the reaction mechanisms of pozzolans. In: Proceedings Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete. Vol. 2. Sixth International Conference. Bangkok, Thailand, 1998. pp. 109-128.
- MEHTA, P. K. , MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Ed. Pini, 1ª. edição, São Paulo, Brasil, 1994.
- MEHTA, P. K. Mineral Admixtures for Concrete – An overview of recent developments. In: Engineering Foundation Conference, Durham, NH, 1994. Proceedings... De, Michael W. Grutzeck and Shondeep L. Sarkar, 1994, p. 243-255.
- MEHTA, P. K. Highly durable cement products containing siliceous ashes. United States Patent Number 5,346,548. Sep.13, 1994, 15p.
- MEHTA, P. K. Rice husk-ash – A unique supplementary cementing material. Advances in Concrete Technology, 1992. CANMET – Canada Centre for Mineral Energy Technology. P. 407-431.
- MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by-products as mineral admixtures for concrete. A critical review. In: MALHOTRA, V. M. (ed.) International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, 1 st, Montebello, 1983. Proceedings. Detroit: American Concrete Institute, 1983, 2 v. V. 1, p. 1-46. (SP-79).
- MEHTA, P. K. Durability of concrete in marine environment: A review. ACI SP-65, Performance of Concrete in Marine Environment, Detroit, p. 1-15, 1990. Editor: V. M. Malhotra.
- MEHTA, P.K., AITCIN, P.C. Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high strength concrete. In: International Symposium on Applications on High strength Concrete, 2., 1990, Berkeley. Proceedings... Detroit: American Concrete Institute, 1990, p. 265-286.

- MEHTA, P. K ; PITT, N. A new process of rice husk utilization. In: International Conference on the Utilization of Rice By-Products. Valência, Spain, 1974. Proceedings... Valencia: IATA, 1977, p. 45-58.
- NEVILLE, A. M. Concrete in the year 2000. In: MALHOTRA, V.M. (ed) Advances in Concrete Technology. Ottawa, 1992, p. 21-78.
- NIELSEN, U., SANDBERG, P., FOLLIARD, K. Influence of Mineral Admixtures on the Transition Zone in Concrete. In: RILEM International Conference on Interfaces in Cementitious Composites. Toulouse, 1992. Proceedings...London, E&FN SPON, 1993, p. 65-70 (Proceedings 18).
- NISHIKAWA,T.; SUZUKI, K. Chemical conversion of C-S-H in concrete. Cement and Concrete Research. Vol. 24, Issue 1, p. 176-182. 1994.
- PAULON, V. A. Estudos da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1991.
- PAYA, J.; BORRACHERO, M.V.; MELLADO, A., ORDÓÑEZ.L.M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. Cement and Concrete Research. v. 31, p.227-231. 2001. Pergamon Press, Ltda.
- PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B. Influence of finely ground limestone on the cement hydration. Cement and Concrete composites. v. 21, p.99-105. 1999.
- PRUDÊNCIO, J. R., SANTOS, S. Influência do grau de moagem na pozolanicidade da cinza da casca de arroz. In: Reciclagem e Reutilização de Resíduos como materiais de construção, Workshop, USP – São Paulo, SP, Nov, 1996, p.53-62.
- RAHMAT, P. R. K.; KUTTY, K. G. J. Kinetic study of the hydrothermal reaction between lime and rice-husk-as silica. Cement and Concrete Research. v. 22, p.577-588. 1992. Pergamon Press, Ltda.
- RAMACHANDRAN, V. S. Thermal analysis. In: Handbook of Analytical Techniques in Concret Science and Technology. Editores: RAMACHANDRAN, V.S. BEAUDOIN; J. Buiding Material series. 2001. pp. 127-173.
- RAVERDY, M; BRIVOT, F; PAILLERE, A. M; DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. In: 7° International Congress on the Chemistry of Cement. v. 3. p.36-41. 1980. Paris. França.
- REGO, J. H. S. Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento. Goiânia. CMEC/UFG, 2001, 200p. Dissertação de Mestrado.
- RICHARDSON. I. G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. Cement and Concrete Composites. v. 22, p.97-113. 2000.

- RILEM TECHNICAL REPORTS. Final report: Siliceous by-products for use in concrete. Materials and structures, vol. 21, n° 121, p. 69-80, 1988.
- RODRIGUEZ, G., DAL MOLIN, D.C.C. Estudio sobre la influencia de la incorporation de ceniza de cascara de arroz en la resistència a compresi3n del hormigon a deferentes edades. In: 1st International Congress of Concrete Technology, Buenos Aires, Argentina, jun. 1998, p. 365-378.
- SANTAMARIA, F. S. Las Puzolanas y el ahorro energetico en los materiales de construccion. Materiales de Construccion, N° 190 –191, 1983, p. 69 – 84.
- SANTOS, S. Estudo da viabilidade de utiliza3o de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos. Florianopolis, 1997, 133p. Disserta3o (Mestrado). Escola de Engenharia. Curso de P3s-gradua3o em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.
- SARKAR, S. L.; AIMIN; X; JANA; D. Scanning Electron Microscopy. X-Ray Microanalysis of concretes. In: Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Editores: RAMACHANDRAN, V.S. BEAUDOIN; J. Building Material series. 2001. pp. 231-274.
- SATO, N. M. N. An3lise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos. Tese (Doutorado). Escola Polit3cnica da Universidade de S3o Paulo. S3o Paulo. 1998.
- SENSALE; G. R. B. Estudo Comparativo entre as Propriedades Mec4nicas dos Concretos de Alta Resist4ncia e Convencionais com Cinza de casca de arroz. Tese (Doutorado). UFRGS, Brasil, 182p., 2000.
- SENSALE, G. R.; DAL MOLIN, D. C. C. Estudio sobre la influencia de la incorporacion de puzolanas altamente reactivas em las propiedades del hormigon. In: 5^o Congreso iberoamericano de patologia de las construcciones - 7^o Congreso de control de calidad. 1999. Anais... MONTEVIDEO. CIB W 86Building Patology - CIB TG 40 Informal Settlement. v.1. p. 433 - 441.
- SILVA, M. R. Estudo de la degradacion del hormigon atraves de su microestructura. Materiales de Construcci3n, vol. 43, n. 230. 1992.
- SILVEIRA, A . A . A Utiliza3o de Cinza de casca de Arroz com Vistas a Durabilidade de Concretos: Estudo do ataque por Sulfatos. Disserta3o (Mestrado). UFRGS, Brasil, 139p., 1996.
- SILVEIRA, A . DAL MOLIN, D. Adi3o de micros3lica e cinza de casca de arroz com vistas 3 durabilidade de concretos. In: XII Reuni3o T3cnica Dra. Haydee V. Amandola. Proceedings... Association Argentina de Tecnologia del Hormigon, Argentina, 1996, p. 221-228.
- SINGH. N. B.;BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A. K. Hydration of Portland blended cement. Cement and Concrete Research. v. 25, n°5, p.1023-1030. 1995. Pergamon Press, Ltda.

- SINGH, N. B.; SINGH, V.D.; RAI, S.; CHATURVEDI, S. Effect of lignoulfonate. calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended Portland cement. Cement and Concrete Research. v. 32, p.387-392. 2002. Pergamon Press, Ltda.
- SMITH, R. G.; KAMWANJA, G. A. The use of rice husks for making a cementitious material. IN: SYMPOSIUM ON THE USE OF VEGETABLES PLANTS AND FIBERS AS BUILDING MATERIALS, Bagdá. Proceedings...Bagdá: RILEM/CIB/NCCL, 1986. p. E85-E94.
- STRUBLE, L.; HAWKINS, P. Hydraulic Cement – Physical Properties. In: Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-making Materials. Editores: KLIEGER, M.; LAMOND, J.F. ASTM STP 169C. P.449-461. 1994.
- SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. Evaluation of pozzolaic activity of rice husk ash. In: 4th International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, 1992. Proceedings. Detroit: American Institute, 1993, 2v., v.1. SP 132-28, p. 495-511.
- SUGITA, S.; SHOYA, M.; TSUKINAGA, Y.; ISOJIMA, Y. The resistance of rice husk ash concrete to carbonation, acid attack and Chloride ion penetration. In: HIGH PERFORMANCE CONCRETE: Design and materials and recent advances in concrete technology, Proceedings...Third CANMET/ACI International Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 1997. Edit V.M. Malhotra. ACI SP-172, p. 29-35.
- SWANY, R. N. Fly ash and slag. standarts and specifications – help or hidrance? Materials and Structure, RILEM 26200-613, 1993, p. 600-613.
- TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. Academic Express Limited. San Diego, 1992.
- TEZUKA, Y; MARTINS, J. M: Influência na cinética da hidratação do cimento Portland com adição de filler calcário. In: 3º Congresso Brasileiro do cimento. Anais. Vol. 2. 1995.
- UCHIKAWA, H. Effect of Blending Componentes on Hydration and Structure Formation In: 8º Congresso Internacional de Química do Cimento, v.1, 1986. Rio de Janeiro. p.249-280.
- VASCONCELOS, P. H. C. O; GONTIJO, A. E. L. Análise da microestrutura do concreto. Trabalho disciplina: Tecnologia avançada do concreto. UnB. Mestrado em Estruturas. Brasília. 1997.
- YU, Q.; SAWAYAMA, K.; SUGITA, S. ISOJIMA, Y. The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product. Cement and concrete Research. v. 29, p. 37-49. 1999. Pergamon Press, Ltda.
- ZAMPIERE, V. A. Determinação da atividade Pozolânica: Avaliação crítica e proposição de uma metodologia alternativa. In: 3º Congresso Brasileiro do Cimento. Anais ... Vol.1. 1993.

ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research*. v. 26, n. 6, p. 963-977, 1996. Pergamon Press, Ltda.

APÊNDICES

APÊNDICES A - Listagem das 50 indústrias produtoras do resíduo CCA, submetidas à avaliação do processo de queima durante fase 1 do programa experimental

Tabela A.1 - Listagem das 50 indústrias produtoras do resíduo CCA

Numeração	Indústria beneficiadora de arroz	Localização
01	ALFREDO A. TREICHEL & CIA LTDA	CACHOEIRA DO SUL - RS
02	BELMUT TESSMAN ALIMENTOS LTDA	CAMAQUÃ - RS
03	NELSON WENDT & CIA LTDA	PELOTAS - RS
04	JOSAPAR S/A	PELOTAS - RS
05	EFTEN BRASIL INC. & CIA	ELDORADO DO SUL - RS
06	INDÚSTRIA DE ALIMENTOS BERLEZE LTDA.	SANTA MARIA - RS
07	COOPERATIVA ARROZEIRA EXTREMO SUL LTDA.	PELOTAS - RS
08	SANTALUCIA ALIMENTOS LTDA.	CAMAQUÃ - RS
09	AGROPARR LTDA.	TAPES - RS
10	SAMAN INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE CEREAIS LTDA.	PELOTAS - RS
11	INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ARROZ FUMACENSE LTDA.	MORRO DA FUMAÇA - RS
12	CAMIL ALIMENTOS S/A.	ITAQUI - RS
13	INBRACEL LTDA.	TAPES - RS
14	COTRISEL LTDA.	SÃO SEPE - RS
15	CAMAL LTDA.	CAMAQUÃ - RS
16	CEREALISTA MEDEIROS LTDA.	GOIÂNIA - GO
17	CEREALISTA LUCE LTDA.	ANAPOLIS - GO
18	CEREALISTA ITAÚBA LTDA.	GOIÂNIA - GO
19	ALIMENTOS URBANO LTDA. (MATRIZ)	JARAGUÁ DO SUL -SC
20	ALIMENTOS URBANO LTDA. (FILIAL)	SÃO GABRIEL - RS
21	BK ENERGIA LTDA.	URUGUAIANA - RS
22	ARROZ DANIELA LTDA.	JATAÍ - GO
23	ARROZ SANDRA LTDA.	JATAÍ - GO
24	CARPA LTDA.	GOIÂNIA - GO
25	CEREALISTA TUPÃ LTDA.	BURITI ALEGRE -GO
26	CEREALISTA SÃO PATRÍCIO LTDA.	CERES - GO
27	CEREALISTA CANABRAVA LTDA	PORANGATU - GO
28	CEREAIS HABKA LTDA.	CERES - GO
29	ARROZ CRISTAL LTDA.	GOIÂNIA - GO
30	ARROZEIRA BRASIL LTDA.	GOIÂNIA - GO
31	ARROZEIRA GOIATUBA LTDA.	GOIÂNIA - GO
32	CEREAIS CAIAPO LTDA.	GOIÂNIA - GO
33	CEREAIS ARAGUAIA LTDA.	ANAPOLIS - GO
34	CEREALISTA ESTRELA LTDA.	ANAPOLIS - GO
35	CEREALISTA GOIÁS LTDA.	ANAPOLIS - GO
36	CEREALISTA LACERDA LTDA	GOIÂNIA - GO

37	CEREALISTA LAGOINHA LTDA.	GOIÂNIA - GO
38	CEREALISTA MENDONÇA LTDA.	GOIÂNIA - GO
39	CEREALISTA RIO VERMELHO LTDA.	GOIÂNIA - GO
40	CEREALISTA MIL LTDA.	GOIÂNIA - GO
41	CEREALISTASÃO FRANCISCO LTDA.	ANAPOLIS - GO
42	CEREALISTA TREVO NORTE LTDA.	PORANGATU - GO
43	CEREALISTA TUPÁ LTDA.	BURITI ALEGRE - GO
44	CEREFROM LTDA.	PORANGATU - GO
45	COMERCIAL RAMOS GENEROS ALIMENTÍCIOS LTDA.	FIRMINOPOLIS - GO
46	DICEL LTDA.	ANAPOLIS - GO
47	GRÃO DOURADO LTDA.	PIRACANJUBA - GO
48	INDUSTRIA E COMERCIO DE CEREAIS HABKA LTDA.	CERES - GO
49	IRMÃOS VIDIGAL LTDA.	CERES -GO
50	TIO JORGE INDUSTRIA E COMERCIO DE CEREAIS LTDA.	APARECIDA DE GOIÂNIA - GO

APÊNDICES B - Difratomogramas de raio-X das amostras de CCAs residuais

Durante a Fase 1 do Programa Experimental foi realizado os ensaios de DRX das 10 (dez) amostras de CCAs residuais. Esses difratogramas de raios X são apresentados a seguir.

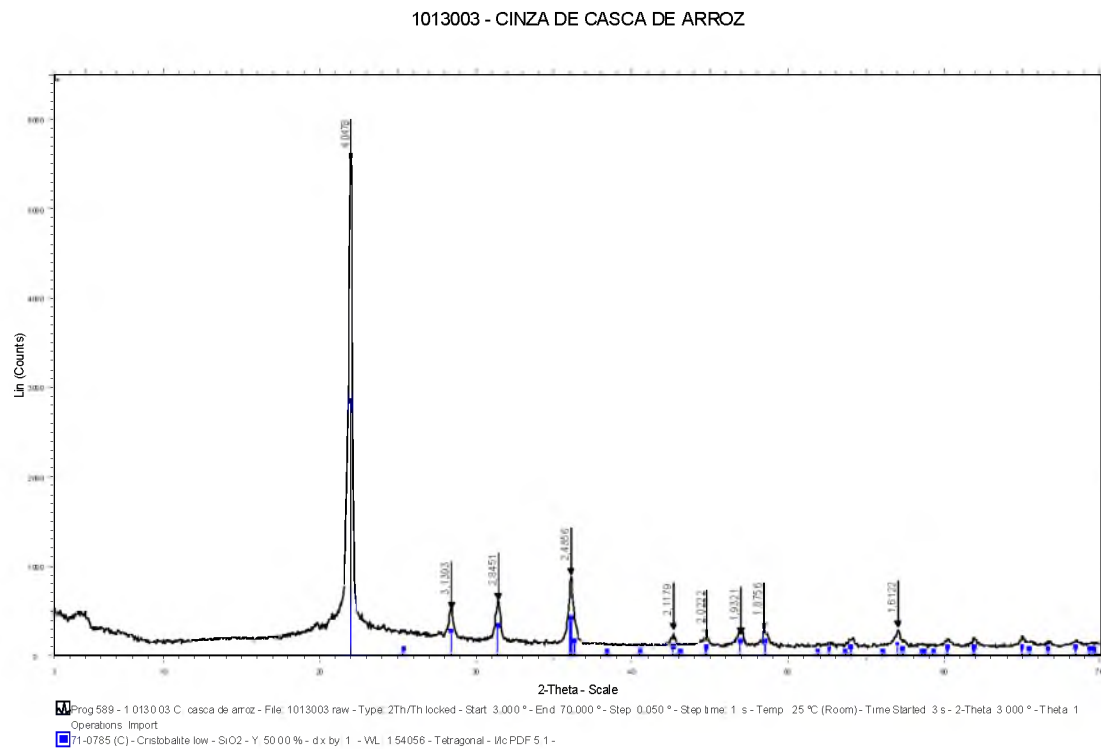


Figura B.1 - Difrátograma de raios-X da CCA residual 1

1013103 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

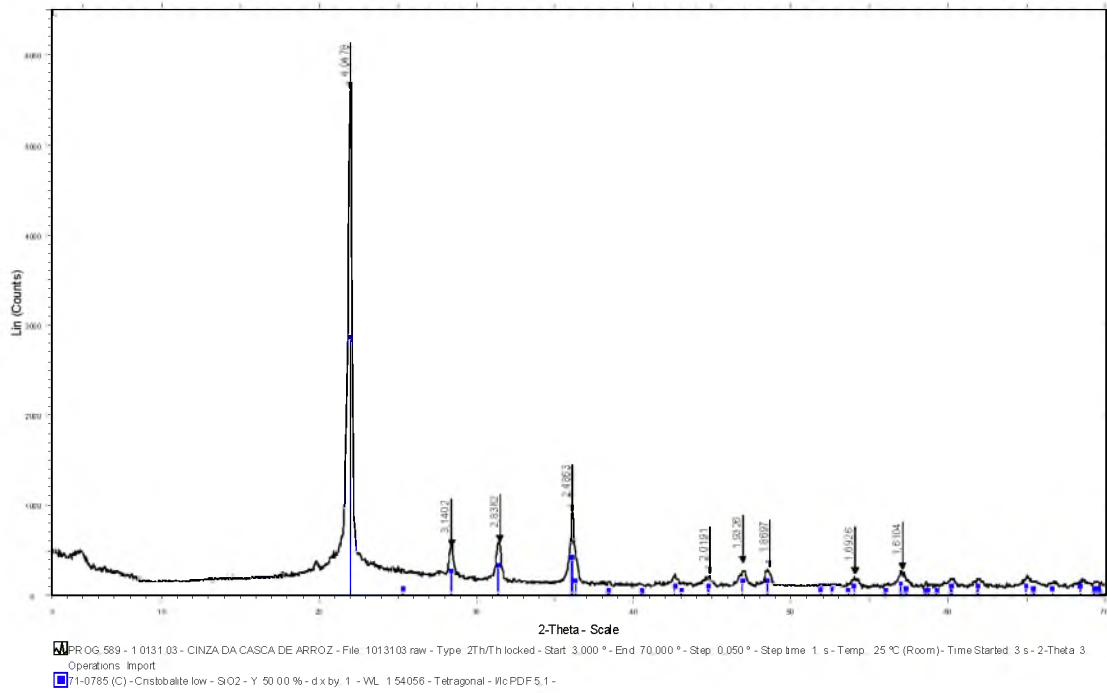


Figura B.2 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 2

1013203 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

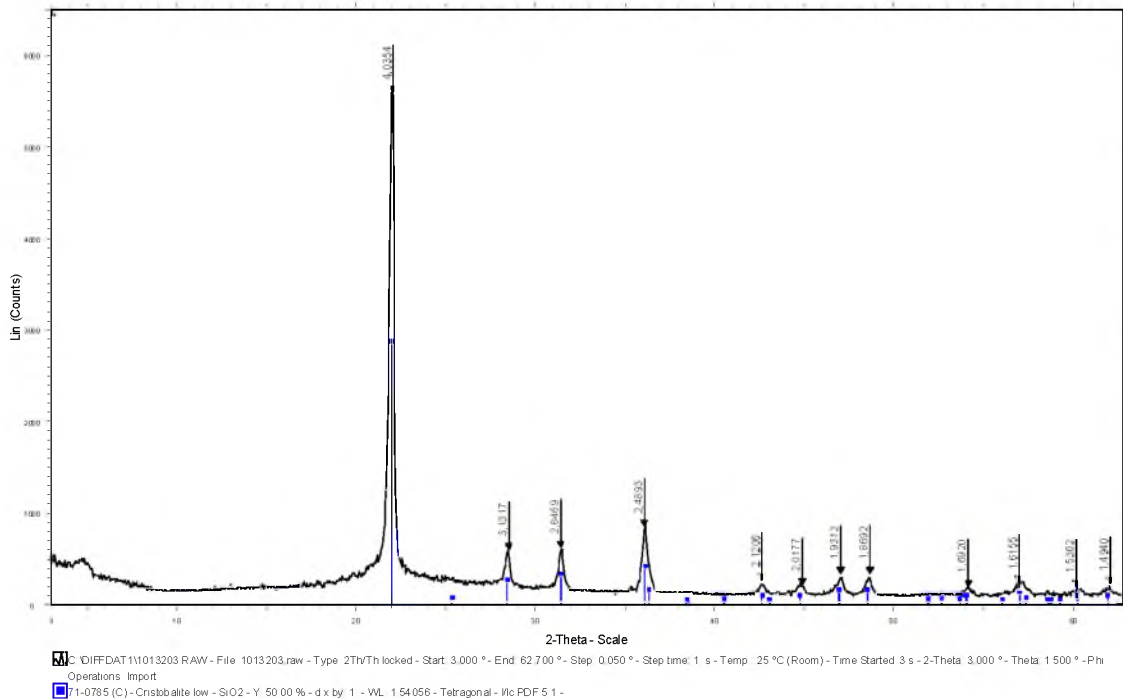


Figura B.3 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 3

1269702 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

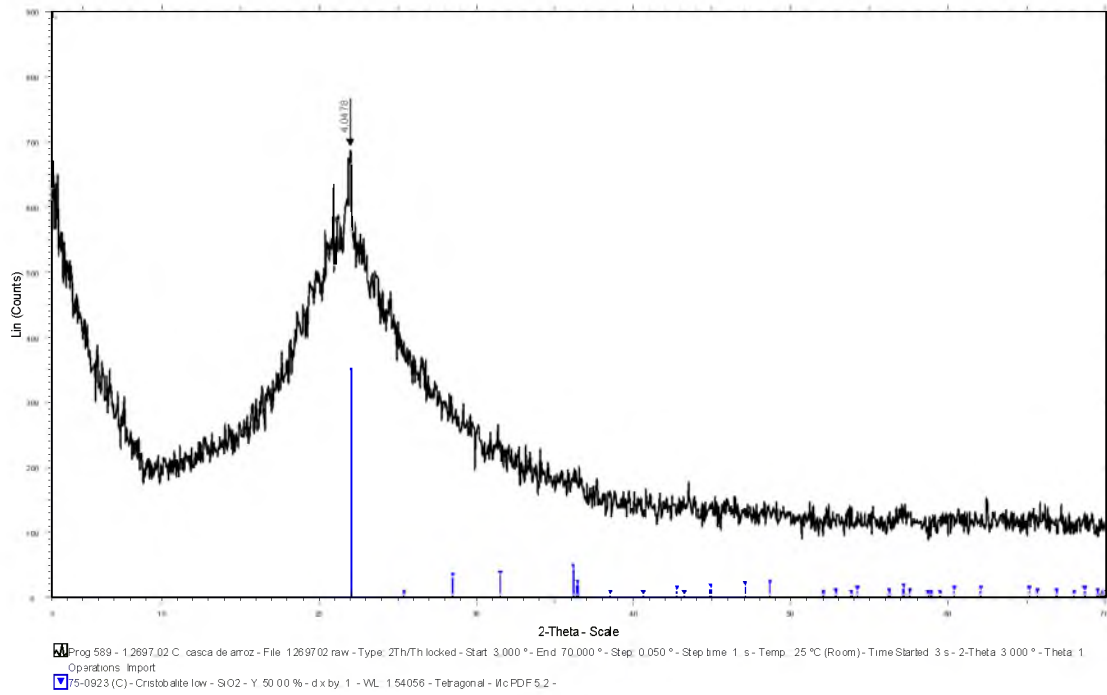


Figura B.4 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 4

1013403 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

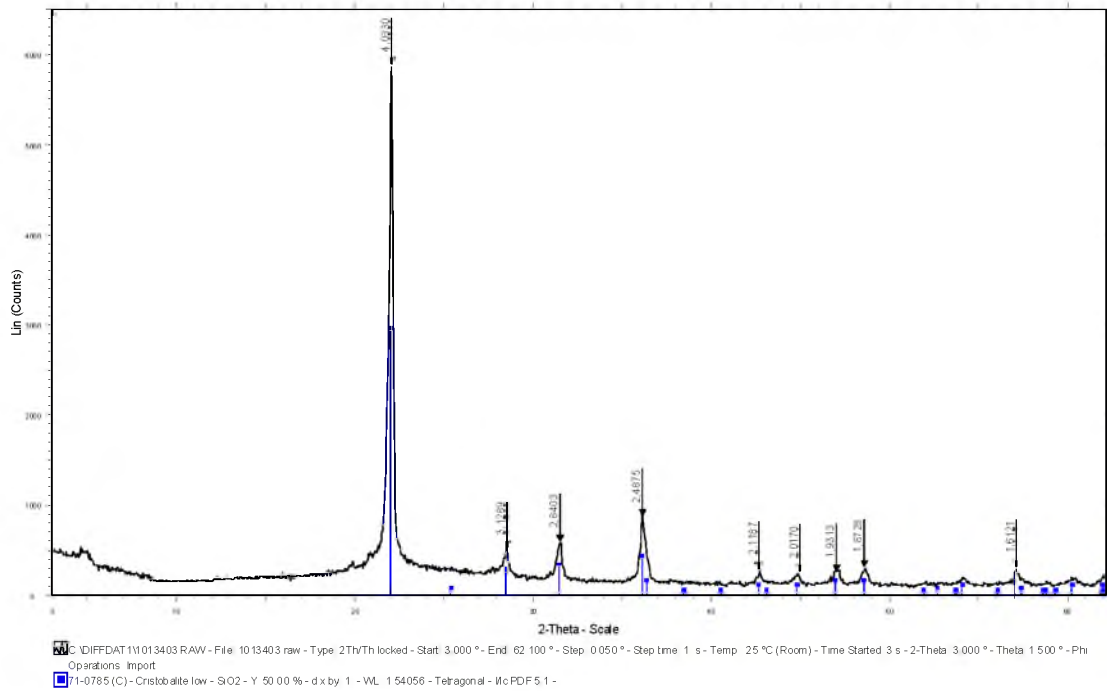


Figura B.5 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 5

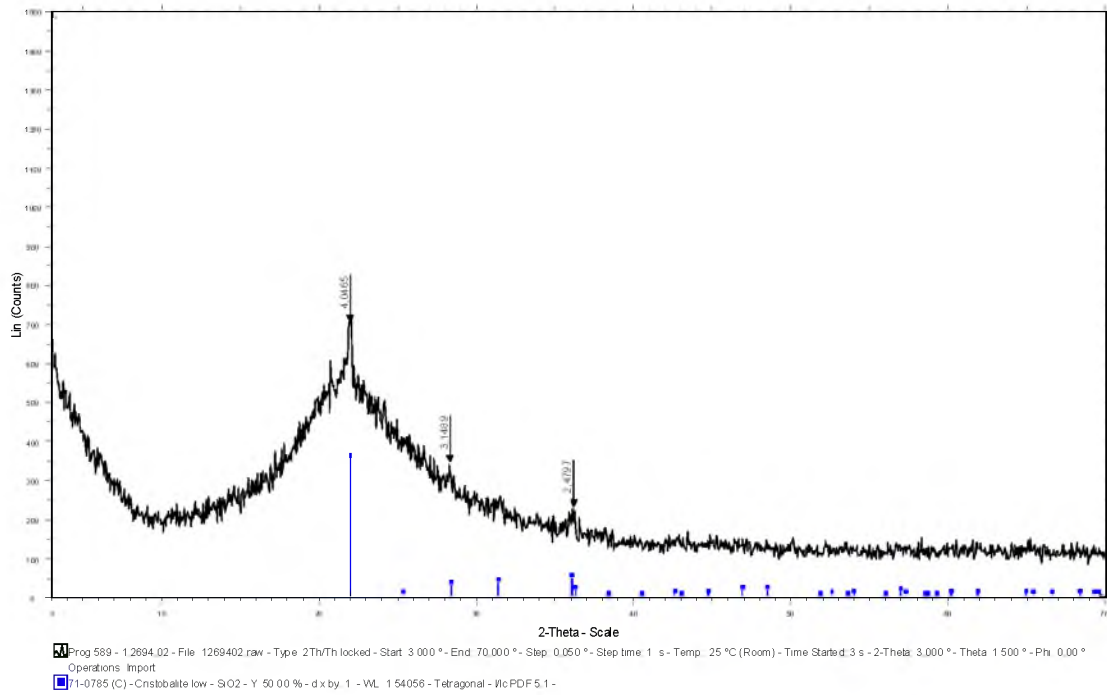


Figura B.6 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 6

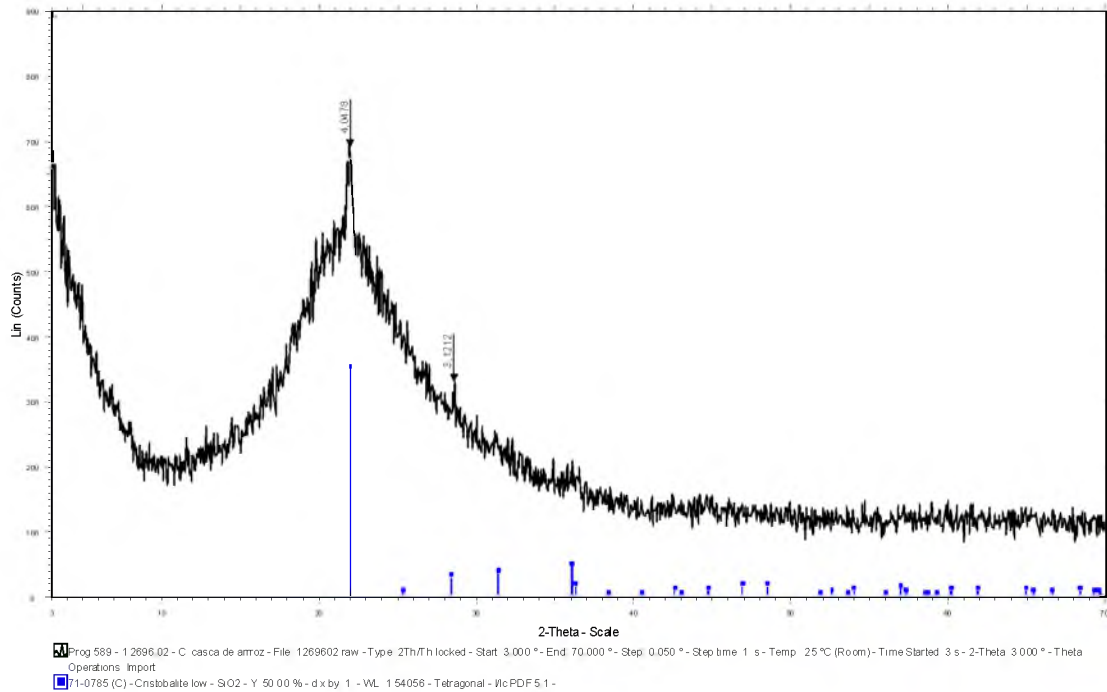


Figura B.7 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 7

1013203 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

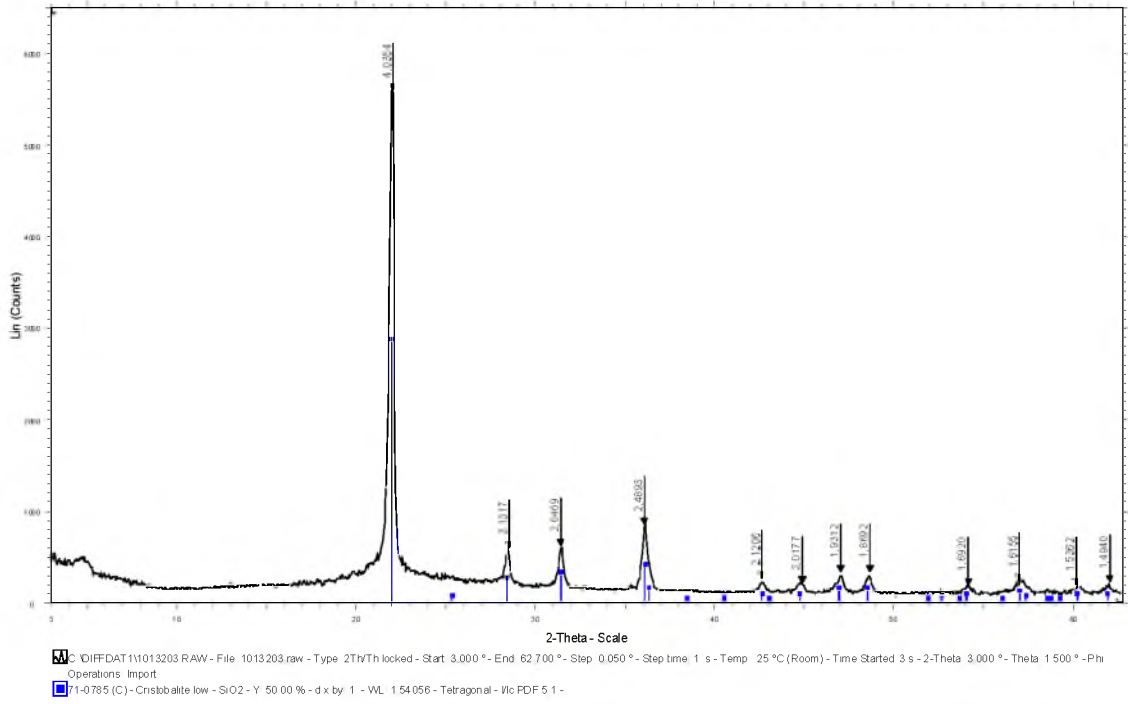


Figura B.8 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 8

1013303 - CINZA DE CASCA DE ARROZ

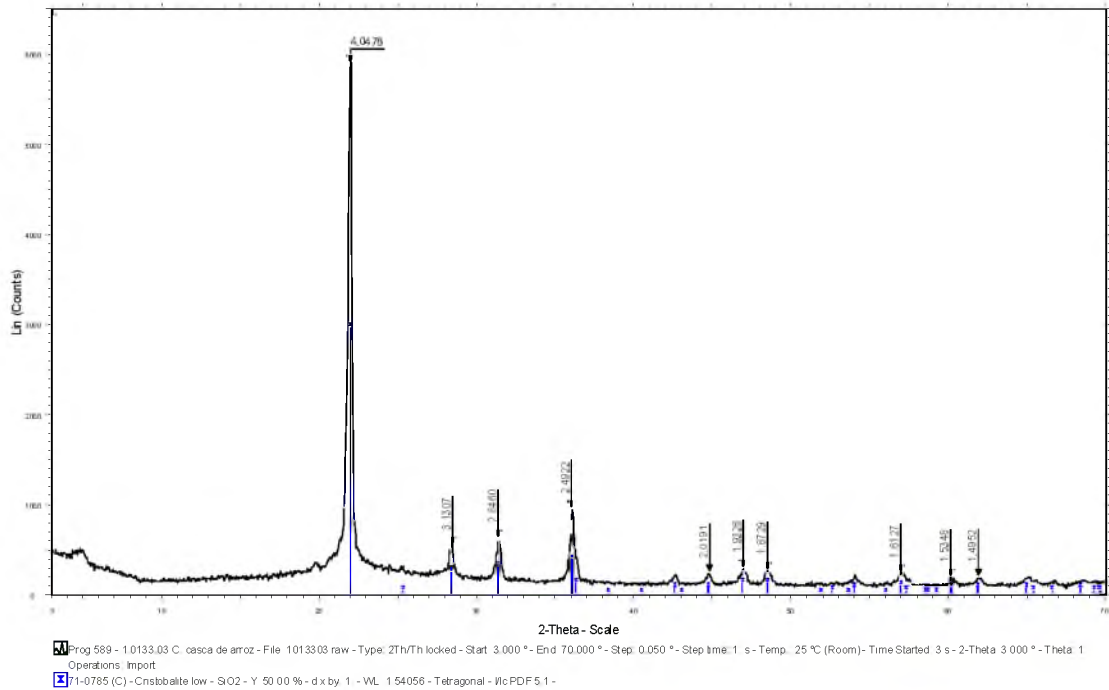


Figura B.9 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 9

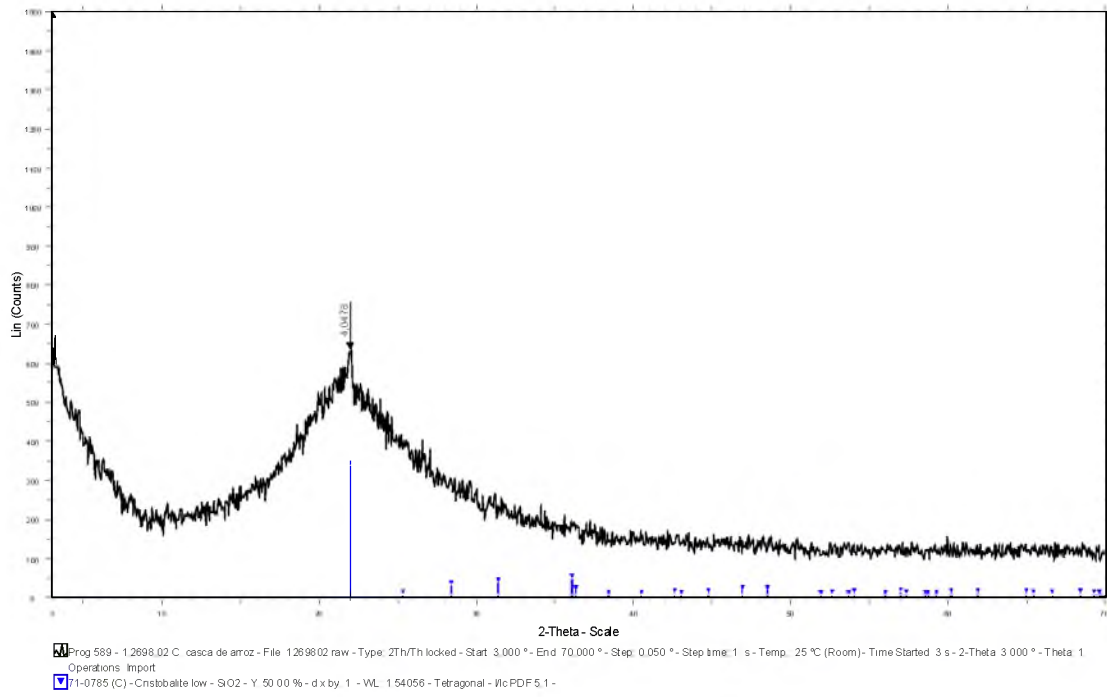


Figura B.10 - Difratoograma de raios-X da CCA residual 10

APÊNDICE C - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO POR DRX

Para determinação do índice de amorfismo das CCAs amorfa e cristalina por DRX, em relação a cristobalita padrão e a sílica gel padrão, uma série de atividades foram realizadas pela Prof^a. Dr^a. Edi Mendes Guimarães do Instituto de Geociências da UnB e especialista na Técnica de DRX. Estas atividades estão resumidas a seguir:

- 1) As amostras de CCA que apresentaram reflexões foram comparadas ao padrão da cristobalita PDF.
- 2) Cada amostra teve seu pico 4,03 ajustado à mesma intensidade da cristobalita PDF (1054).
- 3) O valor da intensidade do pico da amostra (1054) foi calculado subtraindo-se da intensidade total o valor do background obtido para o difratograma da amostra no programa JADE 3.0
- 4) A diferença entre o valor do background nas extremidades do pico e o background do difratograma foi tomado como valor de referência da amorficidade.
- 5) A amostra CCA 8 foi tomada como a de maior cristalinidade comparada com o padrão da cristobalita PDF:
 - a. O valor da intensidade foi calculado subtraindo-se o valor de background (80) do valor da intensidade: $1054 - 80 = 974$
 - b. O valor de intensidade obtido (974) foi comparado com o valor da intensidade padrão (1054), obtendo-se o valor percentual de cristalinidade igual a 92,4%
- 6) A amostra CCA 8 foi misturada com sílica amorfa nas proporções de 20%, 40%, 50%, 60% e 80%. A cristalinidade foi calculada da mesma forma para cada mistura.

7) As amostras amorfas foram comparadas com a sílica gel, tomada como padrão. A CCA 10 apresentou a reflexão larga e baixa, característica de material amorfo semelhante ao padrão, sendo então considerada a de maior amorficidade.

8) O ponto de maior intensidade da reflexão da CCA 10 foi igualada a intensidade do pico da cristobalita PDF (1054).

9) Para a amostra CCA 8 a amorficidade foi calculada pela diferença de intensidade do valor do background do pico (80) e o background da difratograma (13): $80 - 13 = 67$

a. O valor de intensidade da reflexão que possui características de amorficidade (63) foi comparado com a CCA 10 (1054), obtendo-se o valor percentual de amorficidade igual a 6,35%

10) As misturas de diferentes proporções (20%, 40%, 50%, 60% e 80%) de sílica amorfa, mostra que mesmo apenas 20% de CCA cristalina é suficiente para uma reflexão de 68,4% de cristalinidade.

11) Quadro de resultados

Índice de cristalinidade		Índice de amorfismo	
Cristobalita PDF	100%	CCA 10 (padrão)	100%
CCA 8	92,40	CCA 8	6,35%
C8c ₈ si ₂	90,41%	C8c ₈ si ₂	8,25%
C8c ₆ si ₄	86,90%	C8c ₈ si ₂	11,57%
C8c ₅ si ₅	82,16%	C8c ₅ si ₅	16,31%
C8c ₄ si ₆	77,51%	C8c ₅ si ₅	21,25%
C8c ₂ si ₈	68,40%	C8c ₂ si ₈	29,98%

APÊNDICE D - DIAGRAMA TG-DTA DAS PASTAS DOS AGLOMERANTES

D.1 - DIAGRAMA TG-DTA DA AMOSTRA COM 100% DE CIMENTO CP I COM RELAÇÃO A/AGL = 0,50 E 1 DIA DE HIDRATAÇÃO. DETALHES DOS PRINCIPAIS SALTOS.

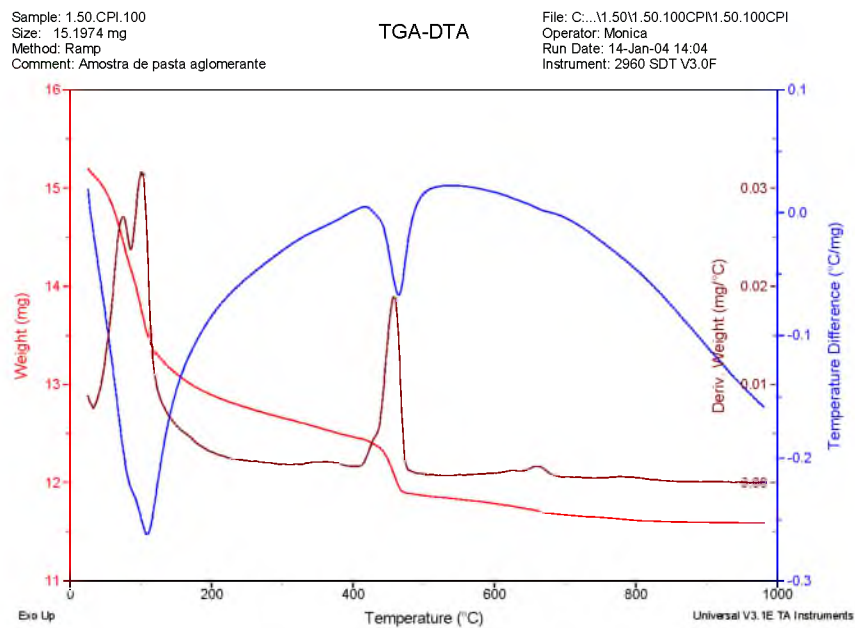


Figura D.1 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 1 dia de hidratação

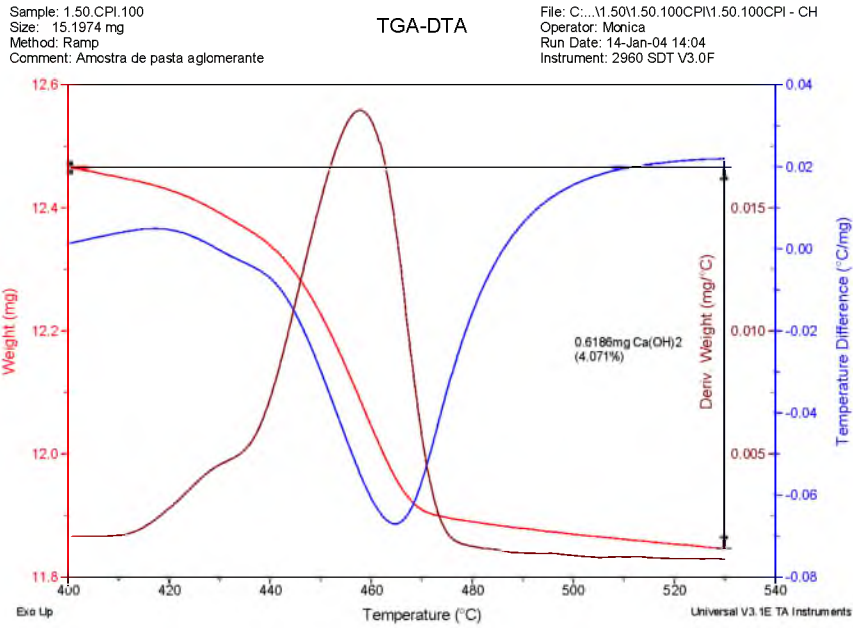


Figura D.2 - Determinação do salto característico do CH (CH) observado nas pastas dos aglomerantes com 100% CP I a 1 dia de hidratação

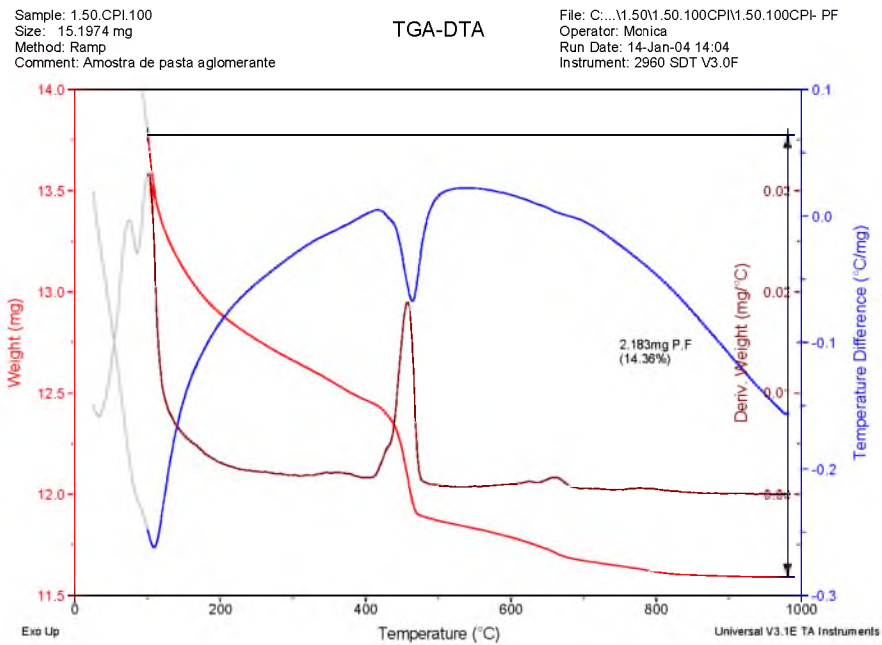


Figura D.3 - Determinação da perda ao fogo (P.F) característica para pastas dos aglomerantes com 100% CP I e 1 dia de hidratação

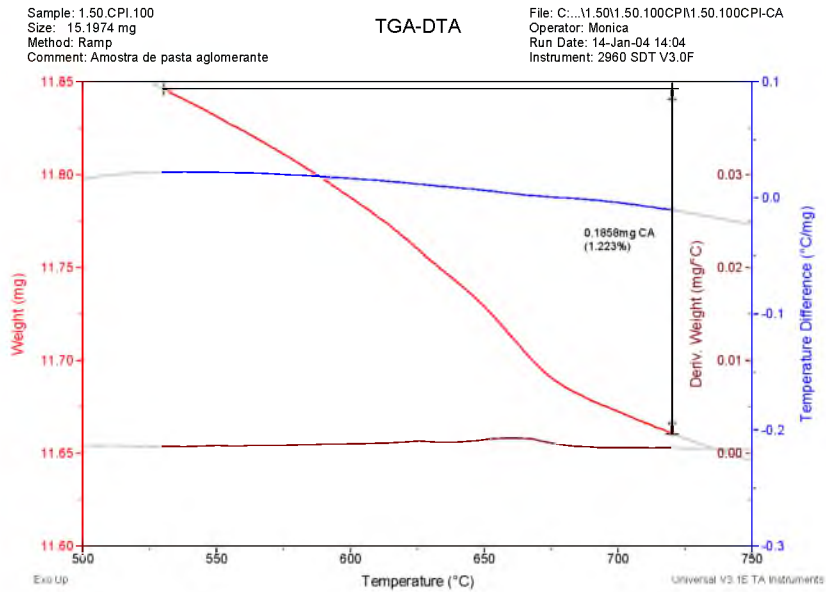


Figura D.4 - Determinação do salto característicos dos materiais anidros nas pastas dos aglomerantes com 100% CP I e 1 dia de hidratação

D.2 - DEMAIS DIAGRAMAS TG-DTA DAS PASTAS COM RELAÇÃO A/AGL = 0,50

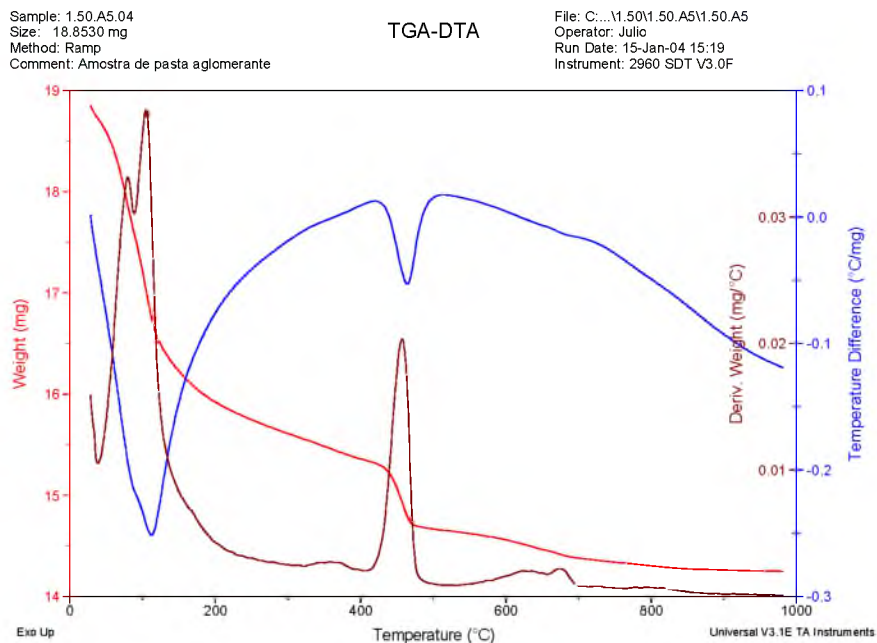


Figura D.5 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

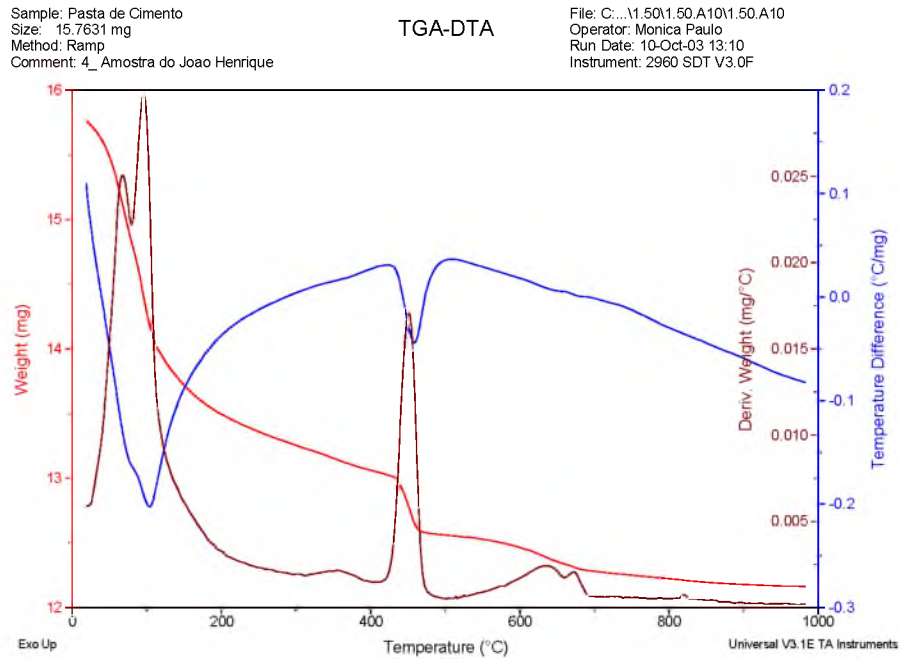


Figura D.6 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

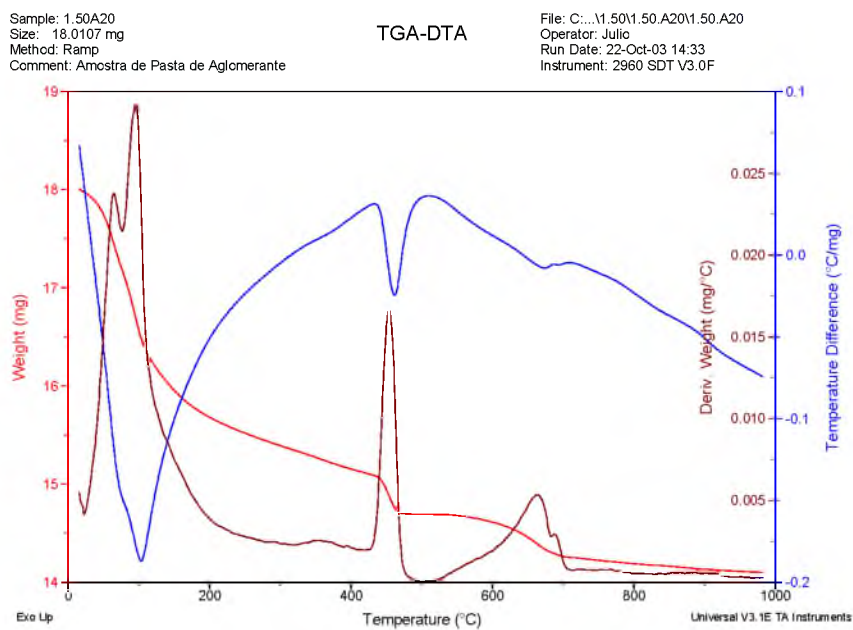


Figura D.7 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

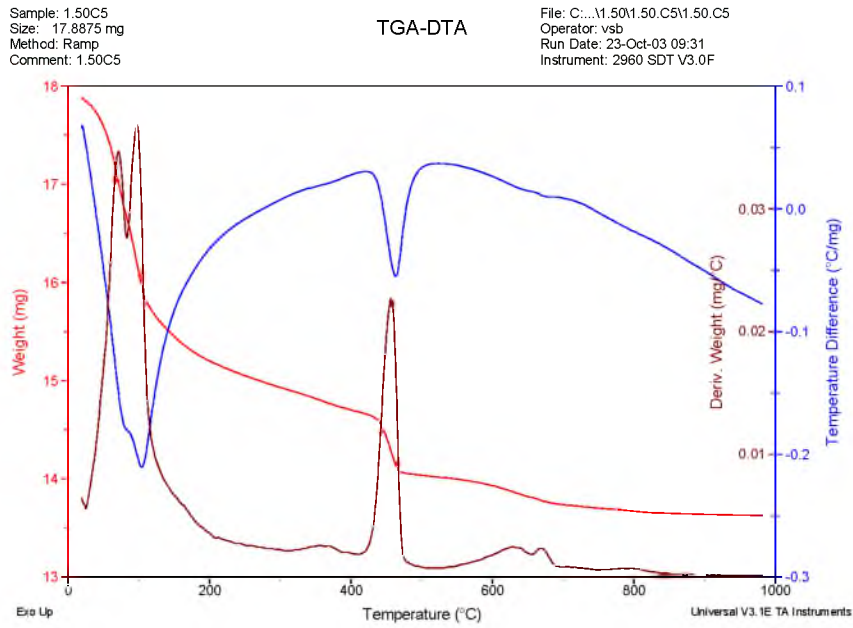


Figura D.8 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

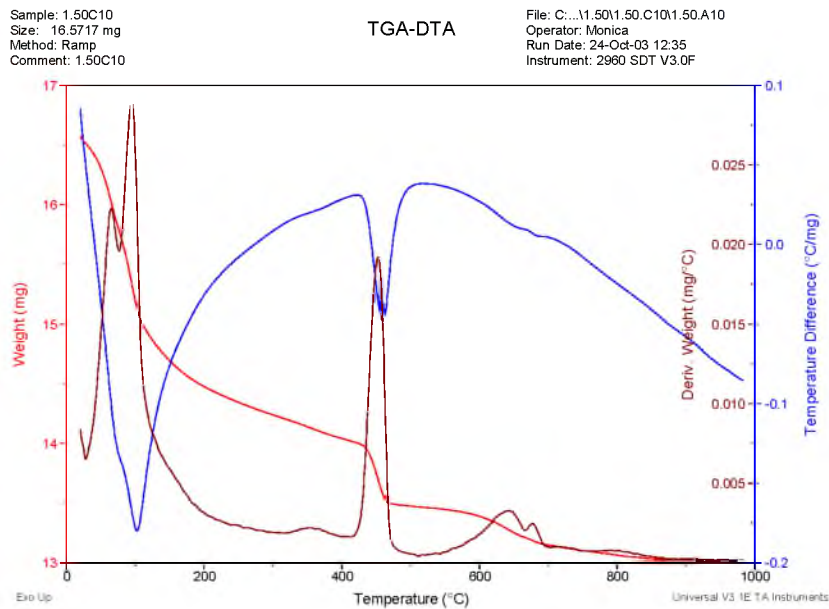


Figura D.9 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

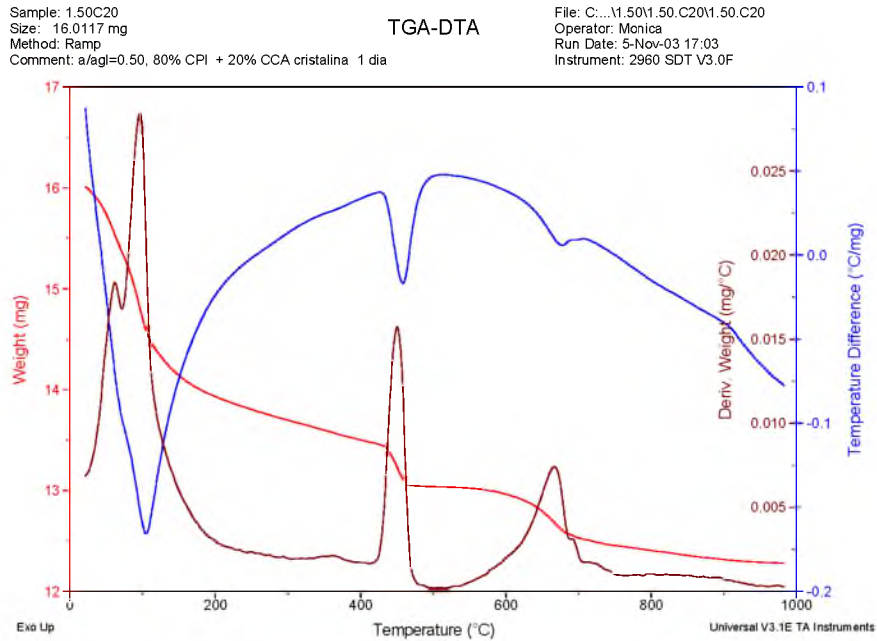


Figura D.10 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

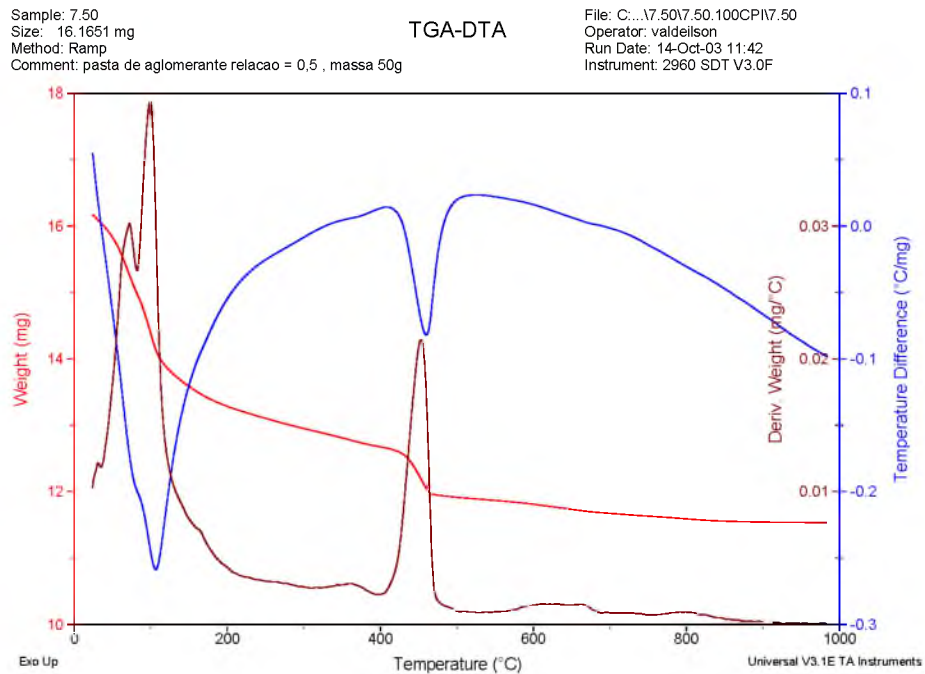


Figura D.11 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 7 dias de hidratação

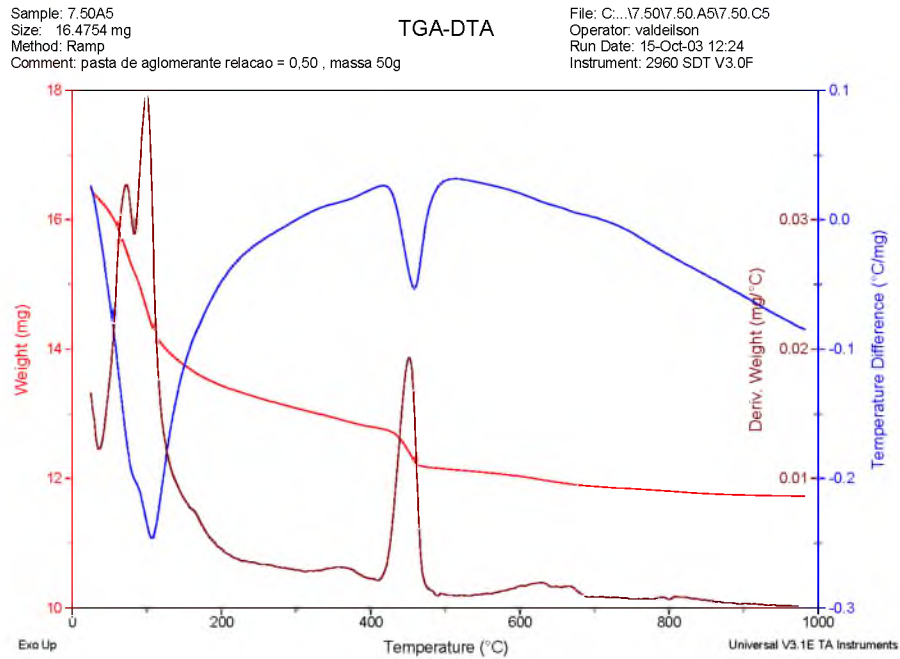


Figura D.12 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

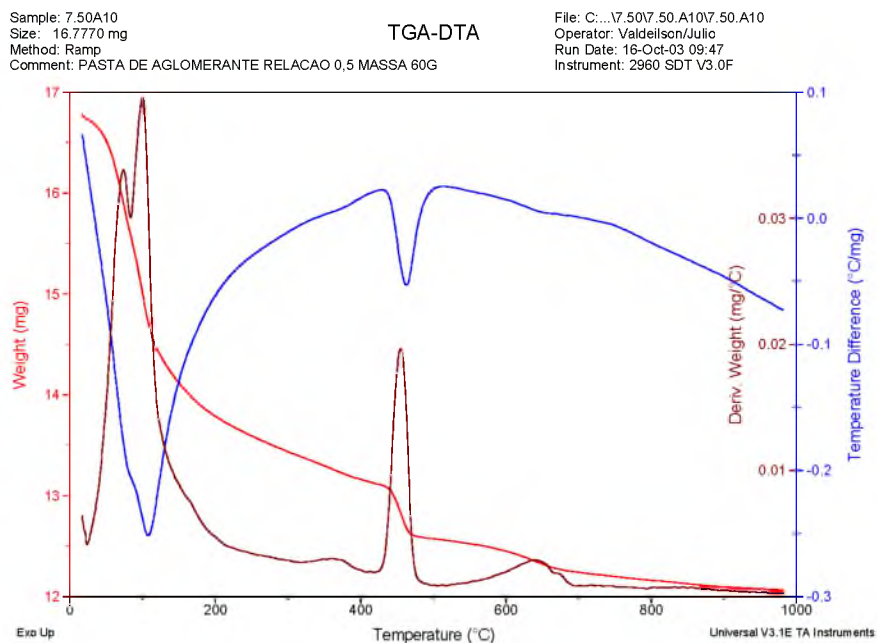


Figura D.13 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

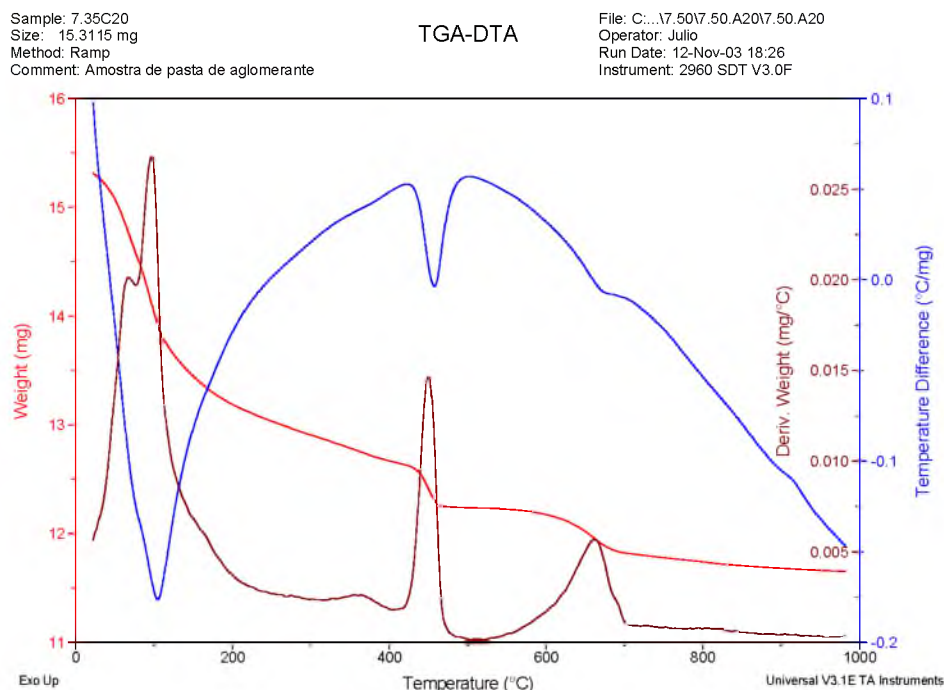


Figura D.14 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

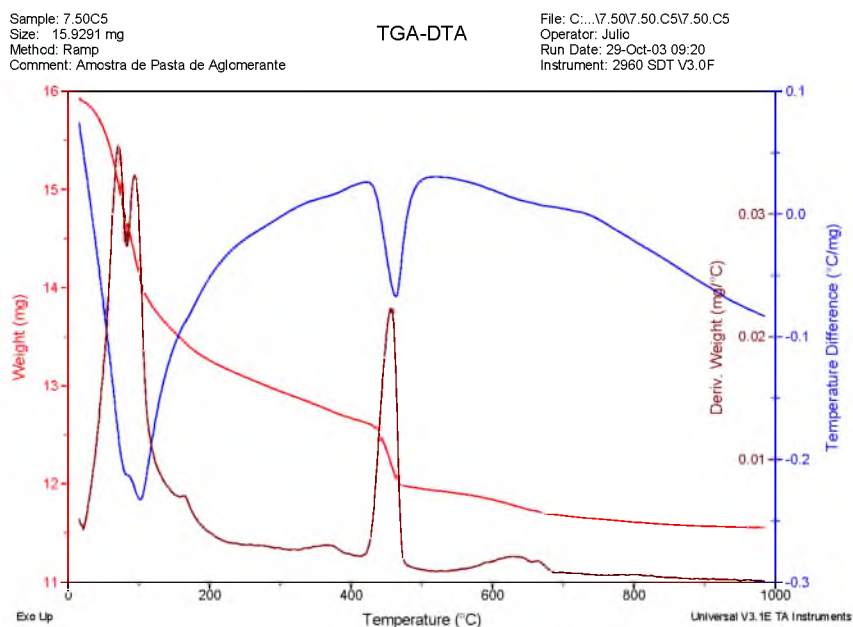


Figura D.15 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

Sample: 7.50C10
Size: 17.1250 mg
Method: Ramp
Comment: Amostra de Pasta de Aglomerante

TGA-DTA

File: C:\...7.507.50.C107.50.C10
Operator: Monica
Run Date: 30-Oct-03 10:55
Instrument: 2960 SDT V3.0F

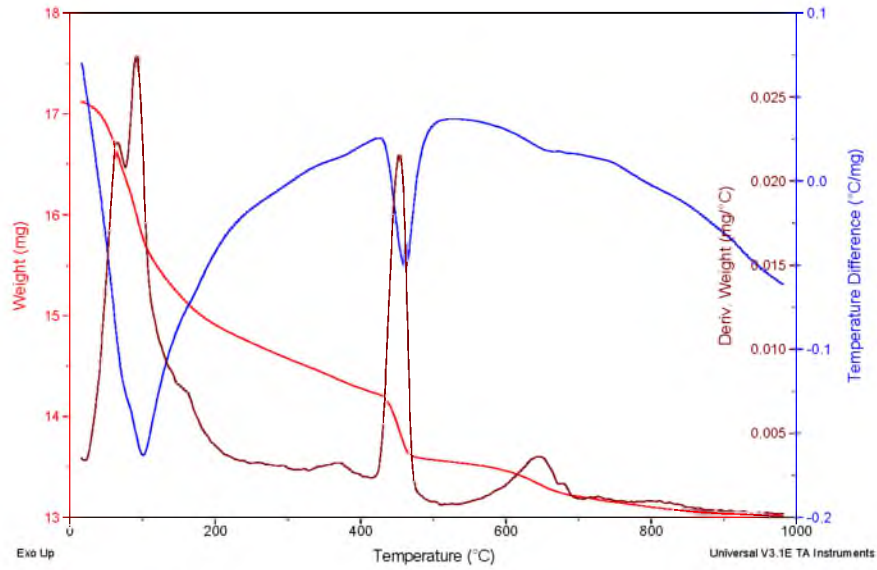


Figura D.16 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

Sample: 7.50C20
Size: 19.2154 mg
Method: Ramp
Comment: Amostra de pasta de aglomerante

TGA-DTA

File: C:\...7.507.50.C207.50.C20
Operator: Julio
Run Date: 12-Nov-03 20:30
Instrument: 2960 SDT V3.0F

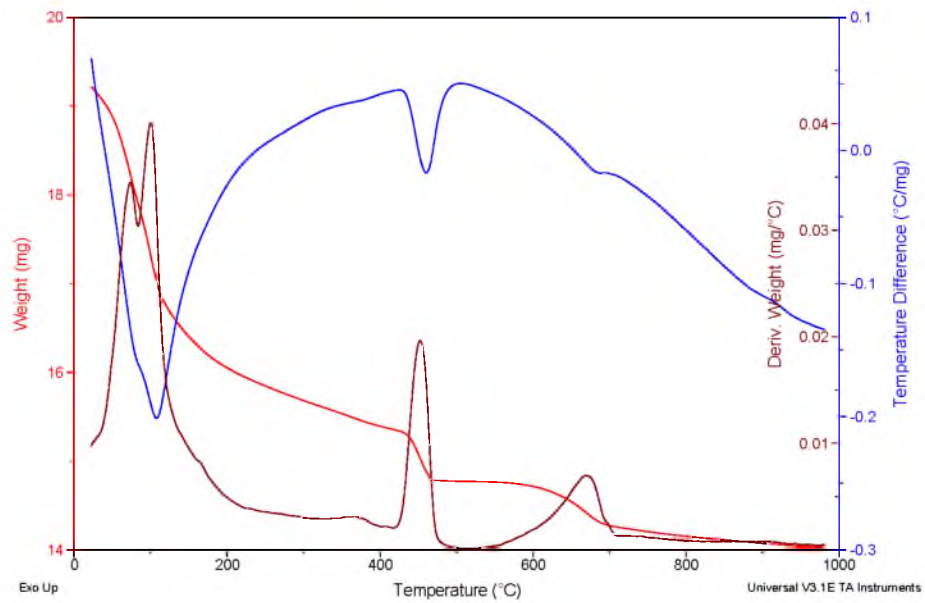


Figura D.17 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

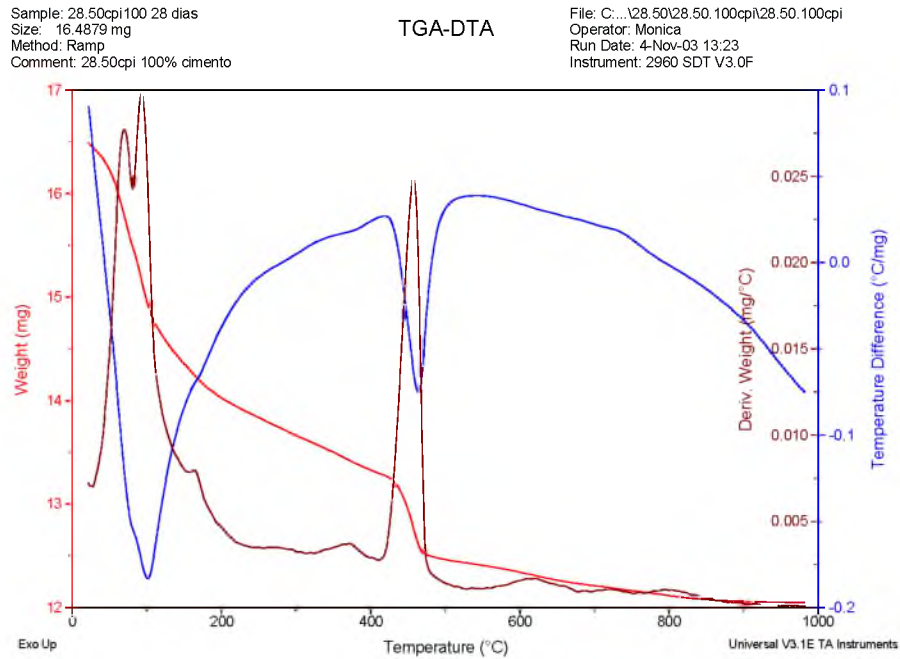


Figura D.18 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 28 dias de hidratação

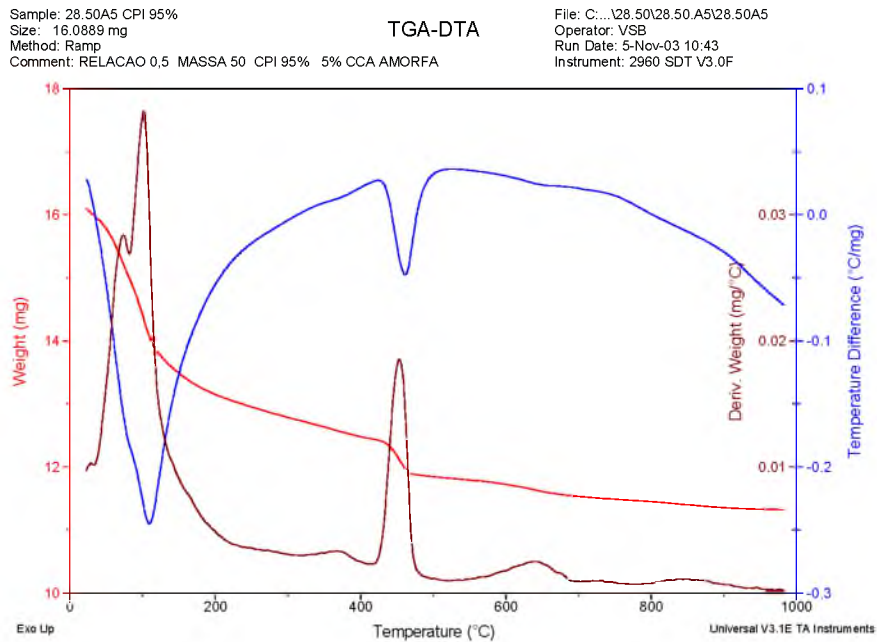


Figura D.19 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

Sample: 28.50A10
Size: 16.8403 mg
Method: Ramp
Comment: Amostra de pasta de aglomerante

TGA-DTA

File: C:\...28.50\28.50.A10\28.50.A10
Operator: Monica
Run Date: 6-Nov-03 12:05
Instrument: 2960 SDT V3.0F

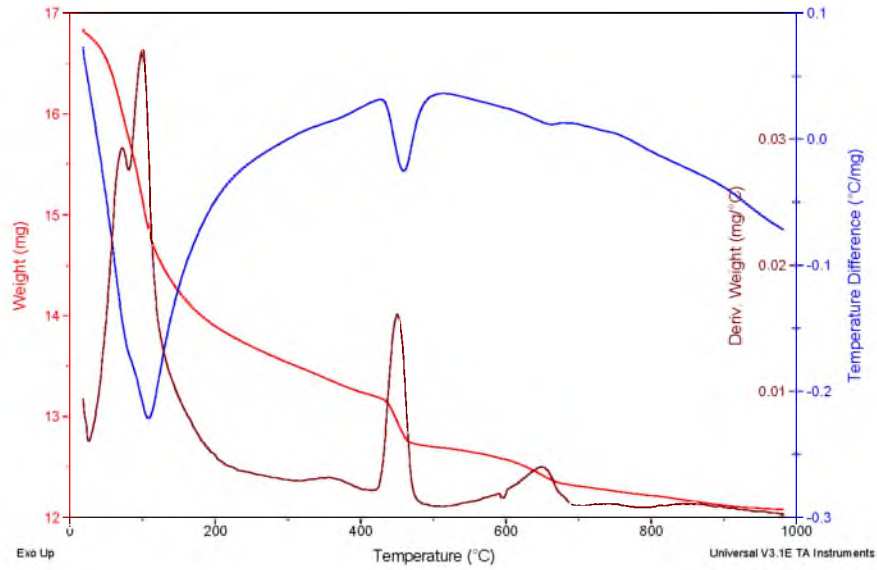


Figura D.20 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

Sample: 28.50A20
Size: 20.5893 mg
Method: Ramp
Comment: Amostra de pasta aglomerante

TGA-DTA

File: C:\...28.50\28.50.A20\28.50.A20
Operator: Julio
Run Date: 18-Nov-03 14:01
Instrument: 2960 SDT V3.0F

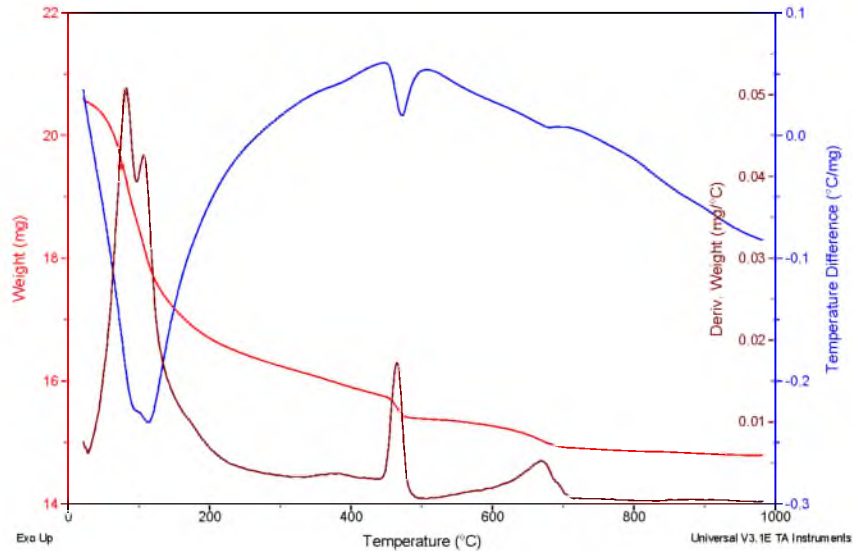


Figura D.21 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

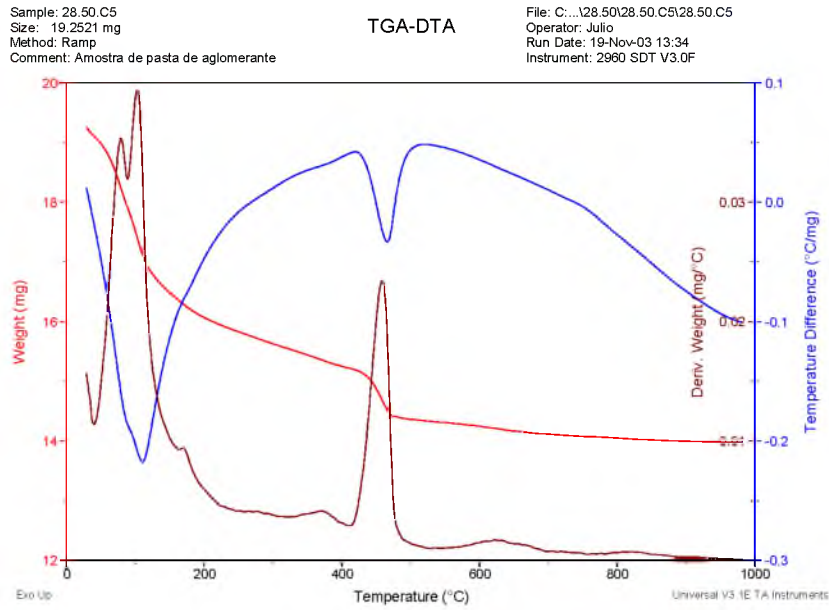


Figura D.22 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

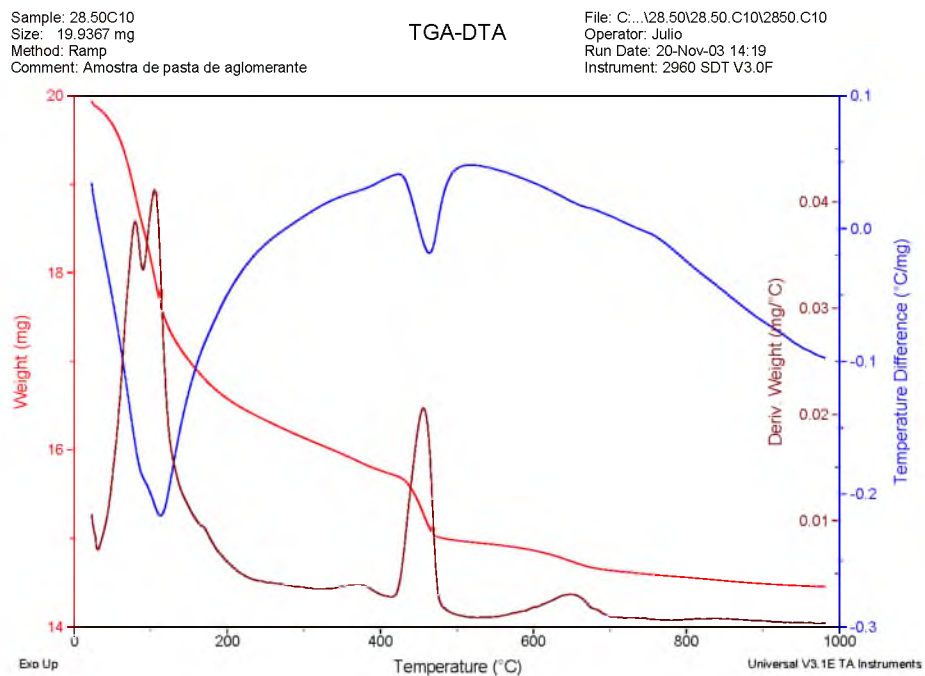


Figura D.23 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

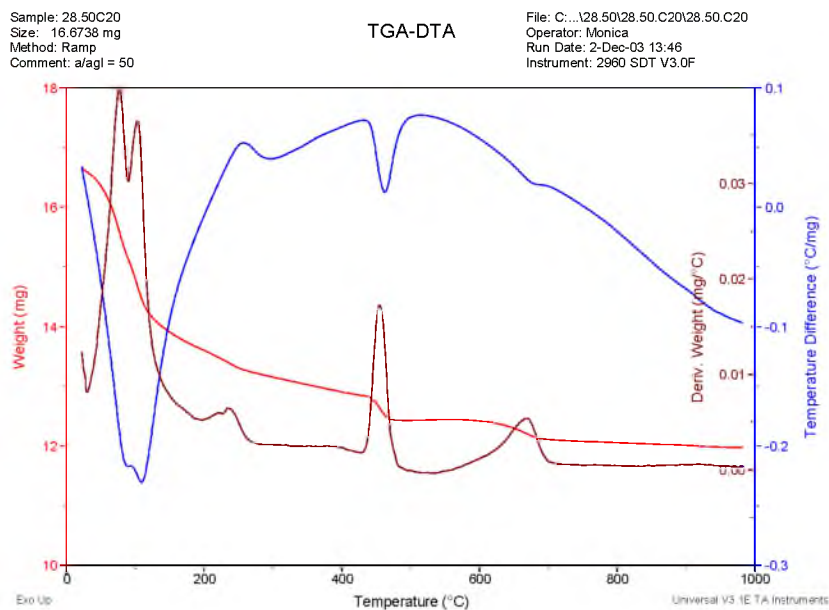


Figura D.24 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

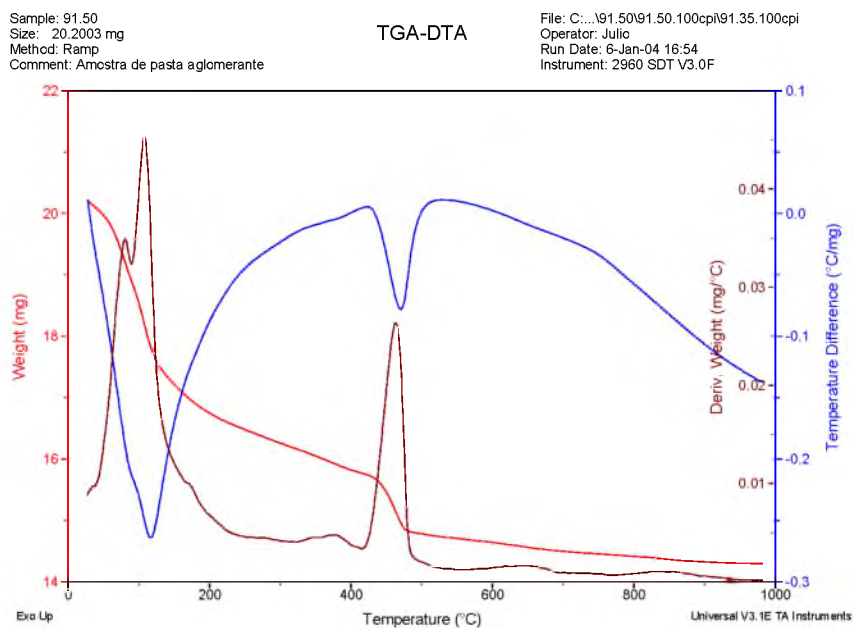


Figura D.25 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 91 dias de hidratação

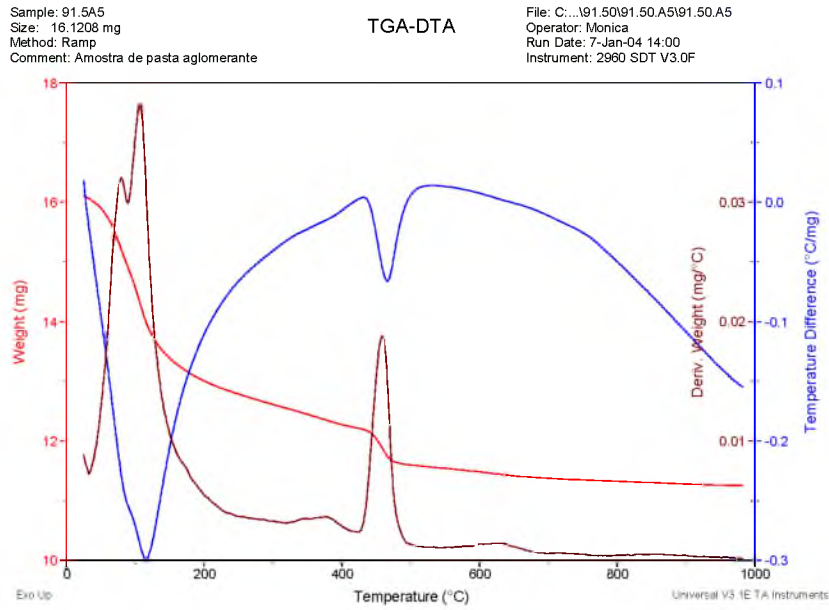


Figura D.26 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

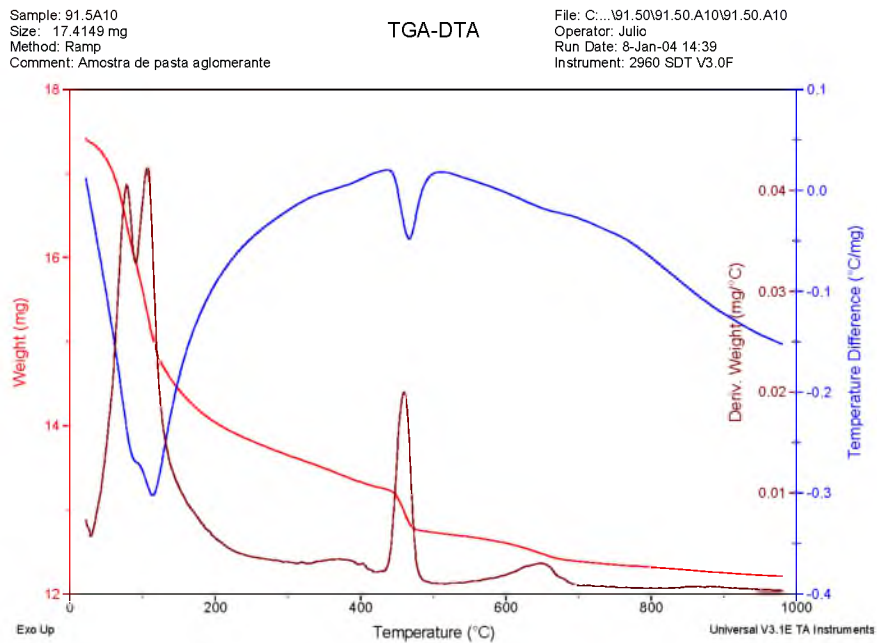


Figura D.27 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

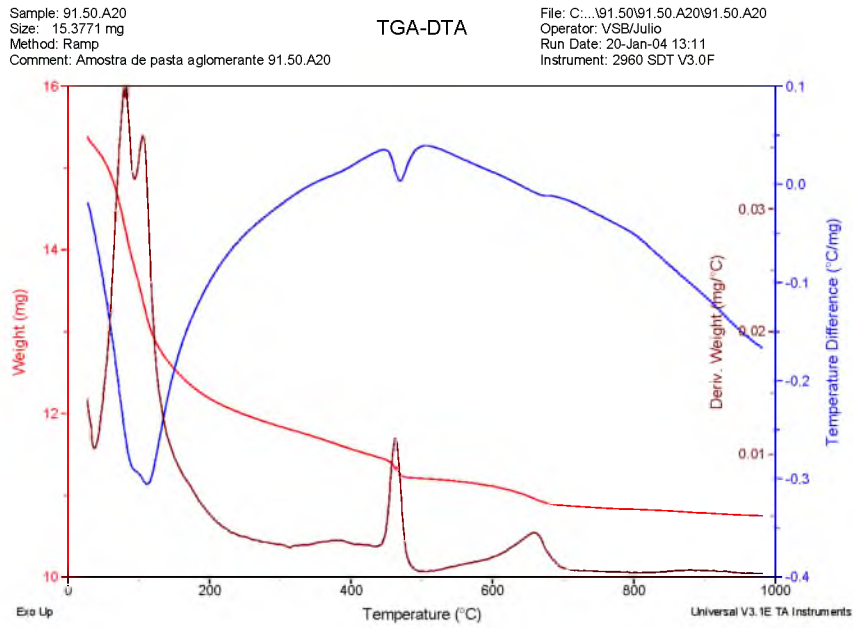


Figura D.28 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

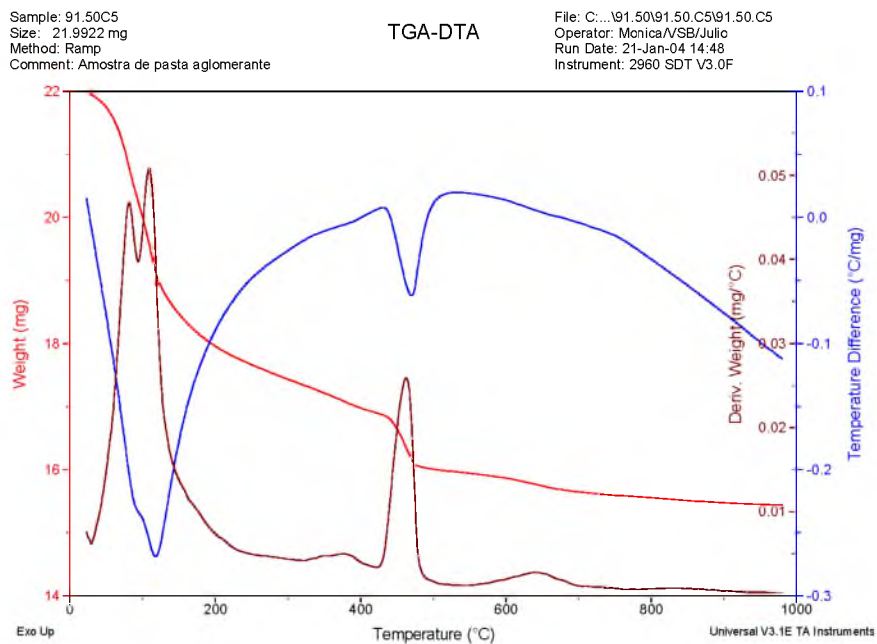


Figura D.29 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

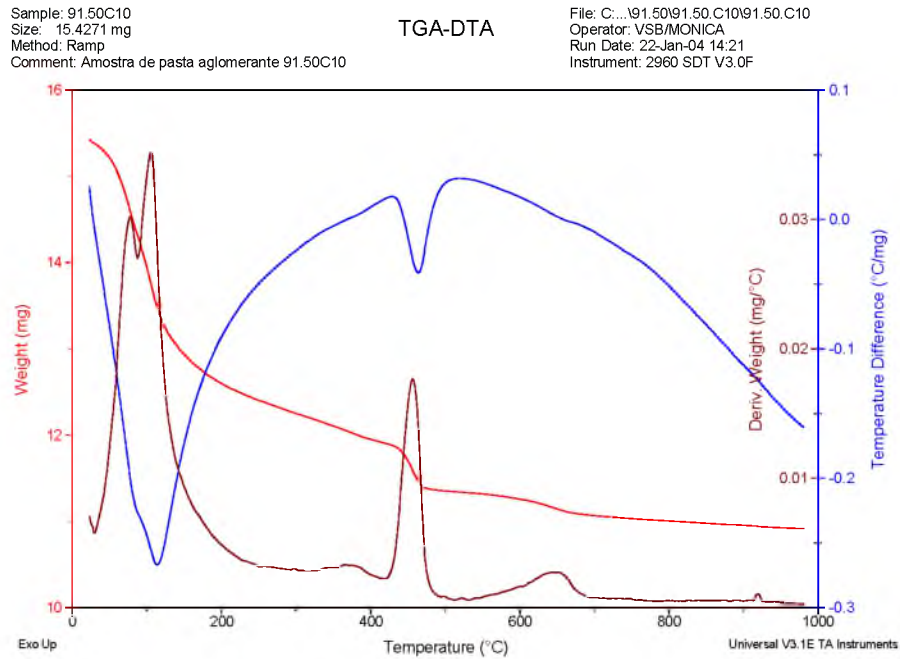


Figura D.30 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

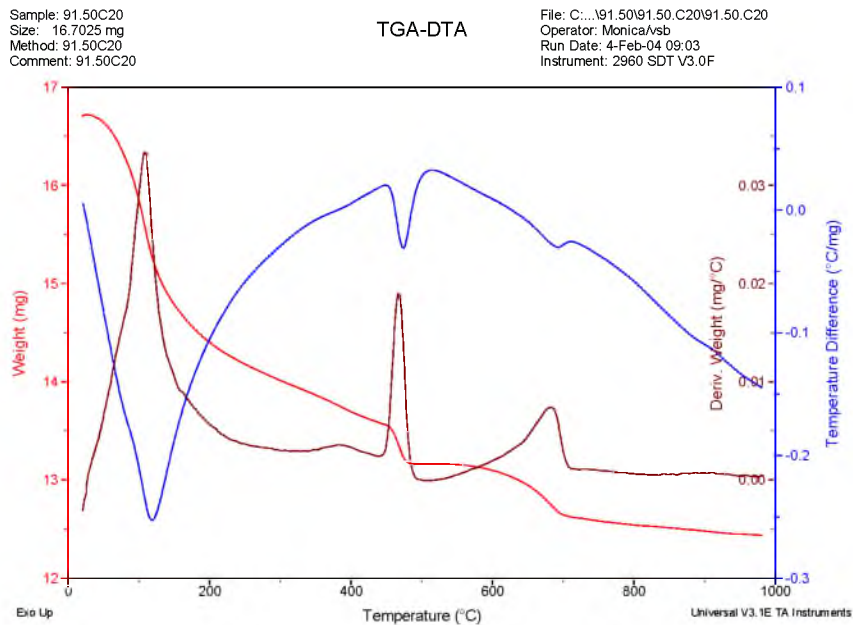


Figura D.31 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

**D.3 - DIAGRAMAS TG-DTA DAS PASTAS DOS AGLOMERANTES COM
RELAÇÃO A/AGL = 0,35**

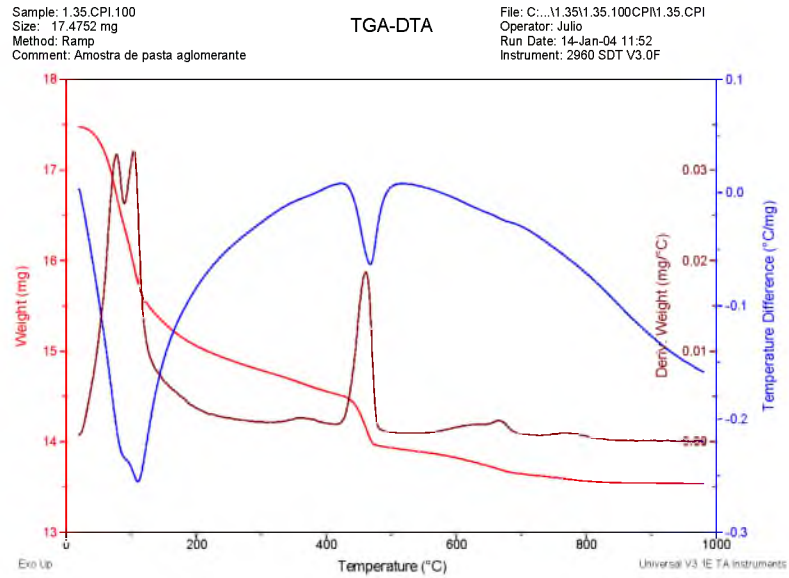


Figura D.32 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 1 dia de hidratação

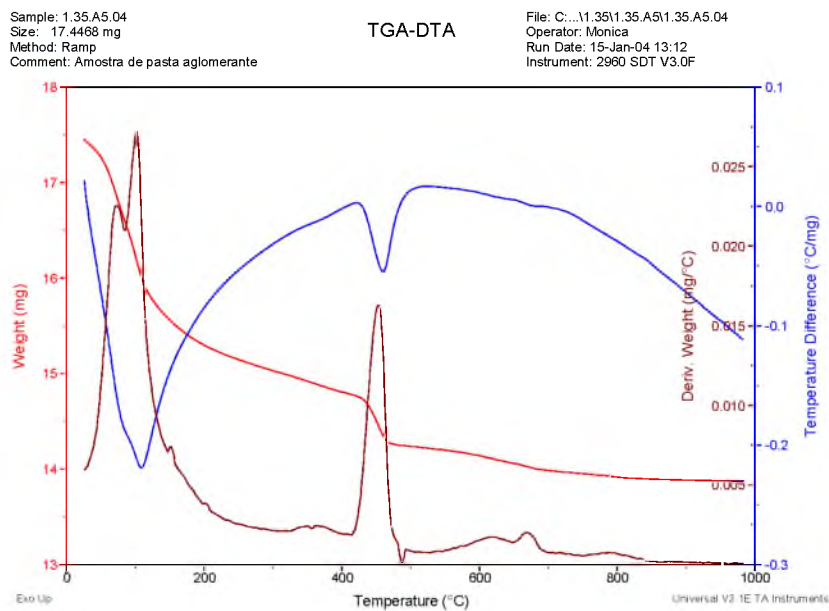


Figura D.33 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

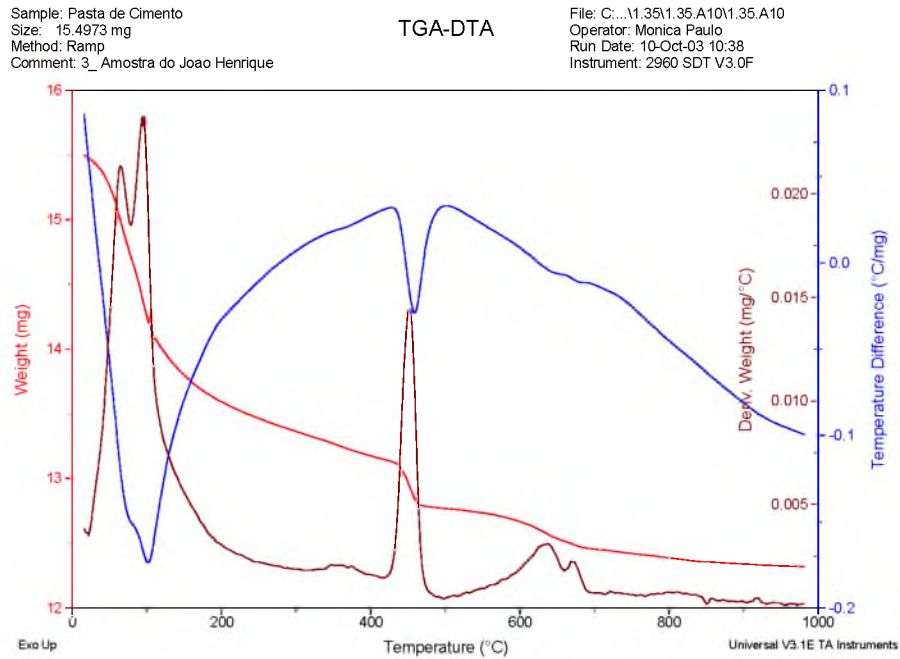


Figura D.34 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

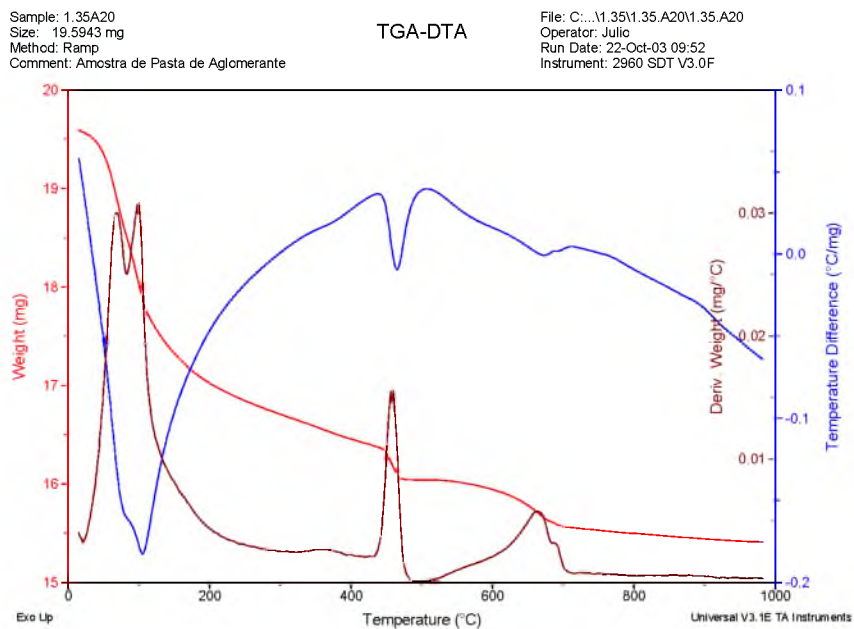


Figura D.35 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 1 dia de hidratação

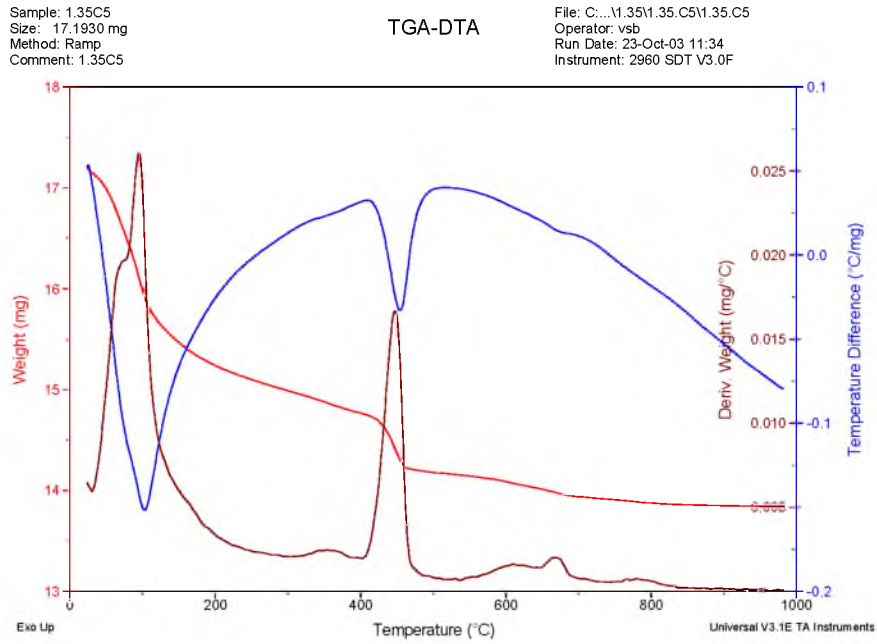


Figura D.36 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

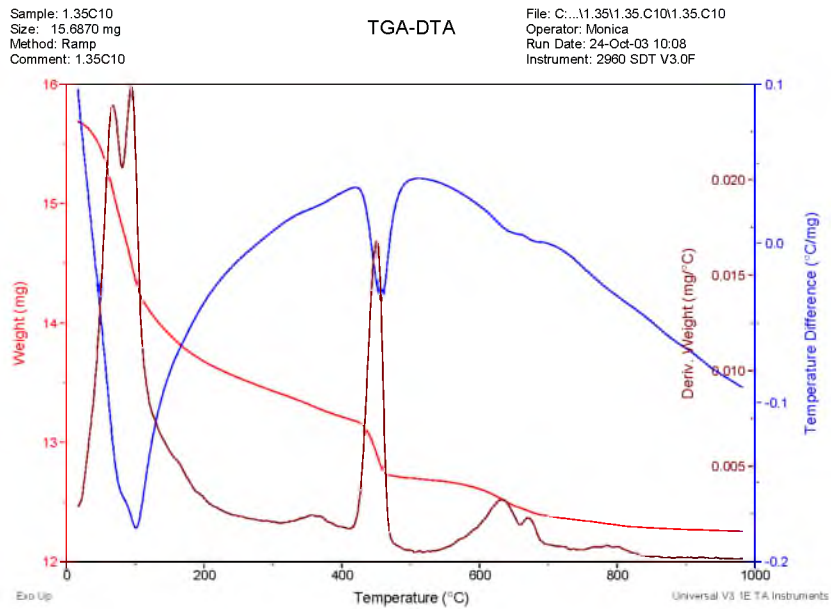


Figura D.37 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

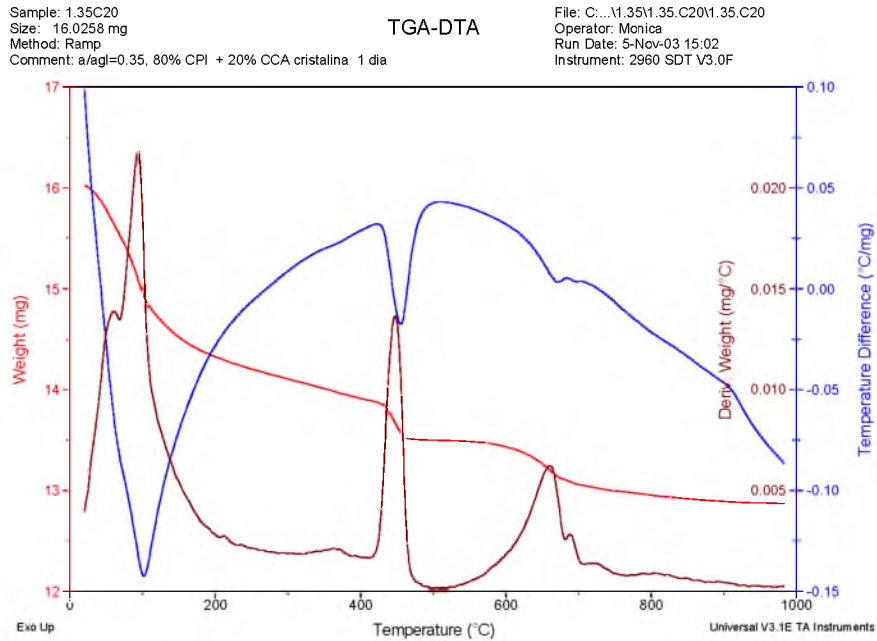


Figura D.38 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 1 dia de hidratação

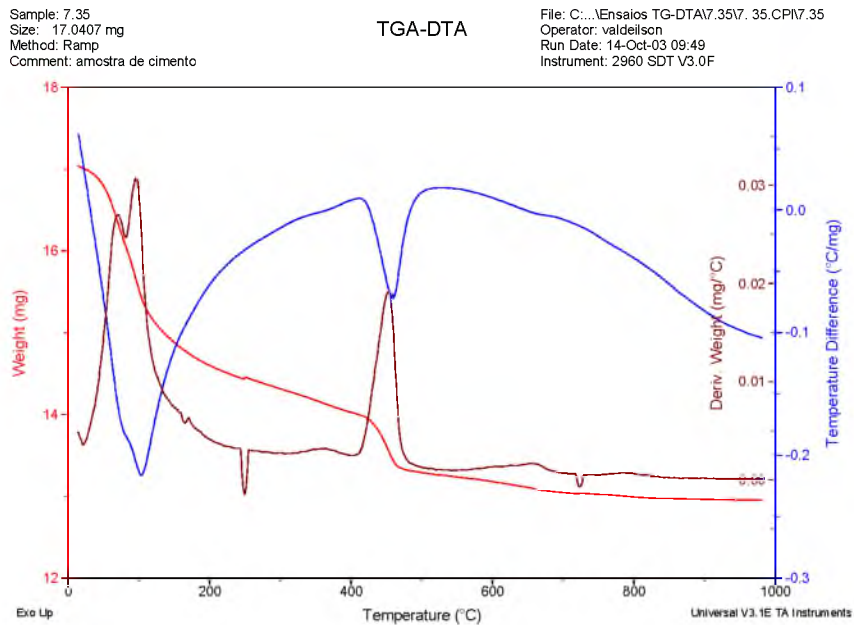


Figura D.39 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 7 dias de hidratação

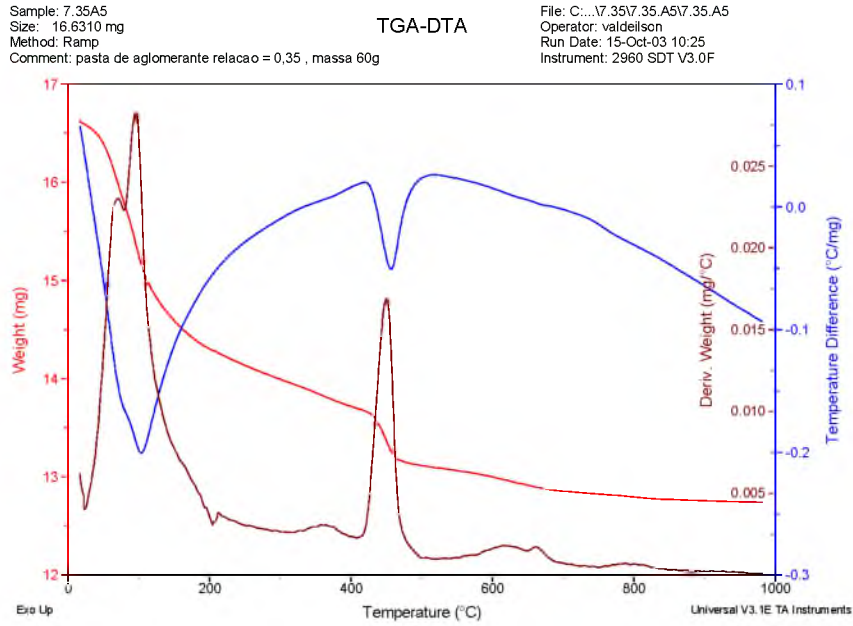


Figura D.40 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

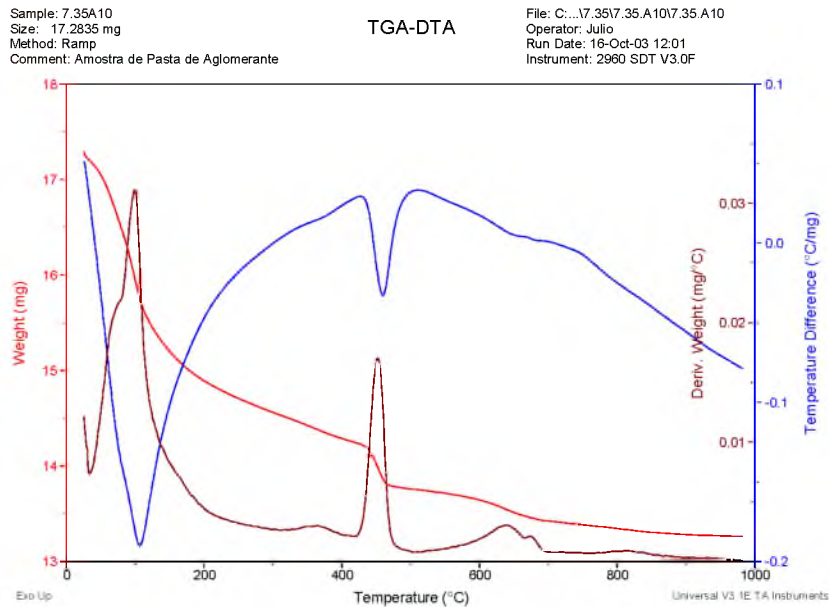


Figura D.41 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

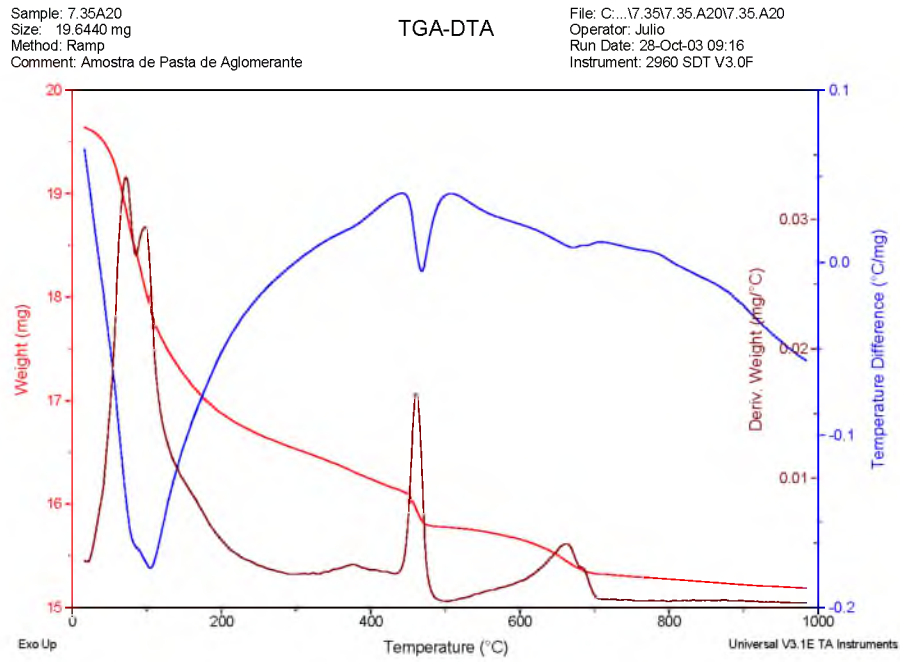


Figura D.42 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 7 dias de hidratação

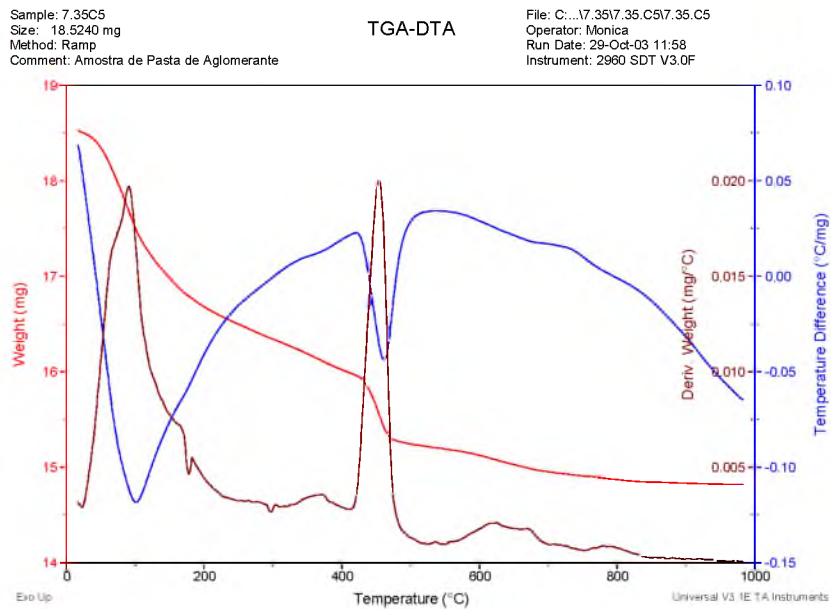


Figura D.43 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

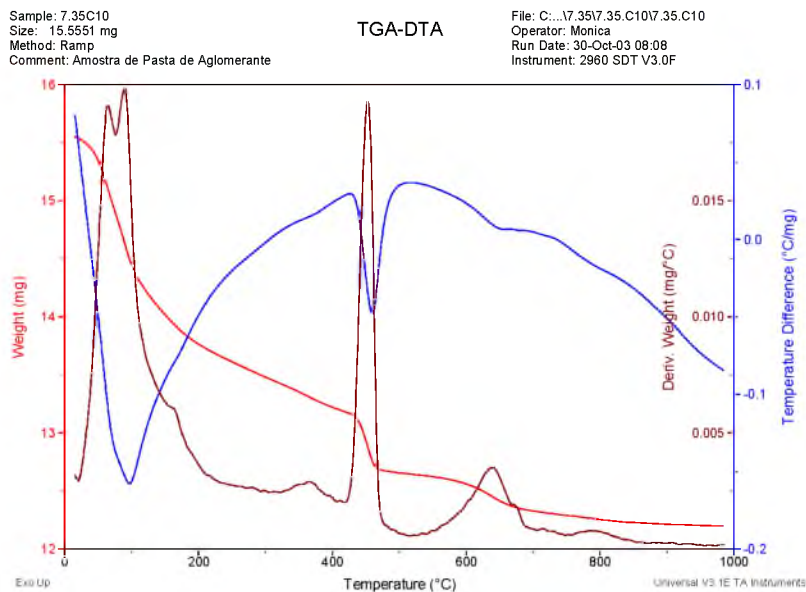


Figura D.44 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

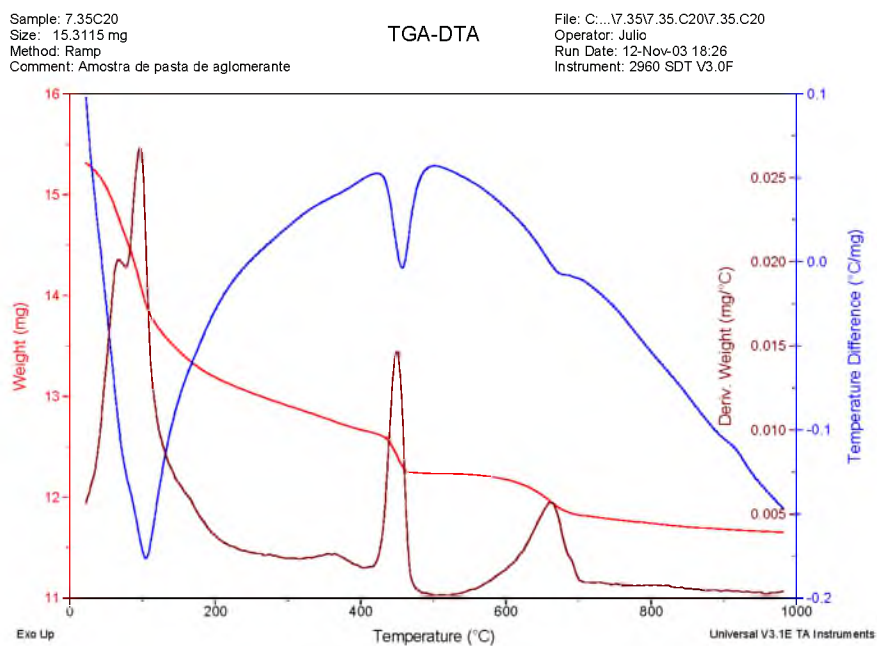


Figura D.45 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 7 dias de hidratação

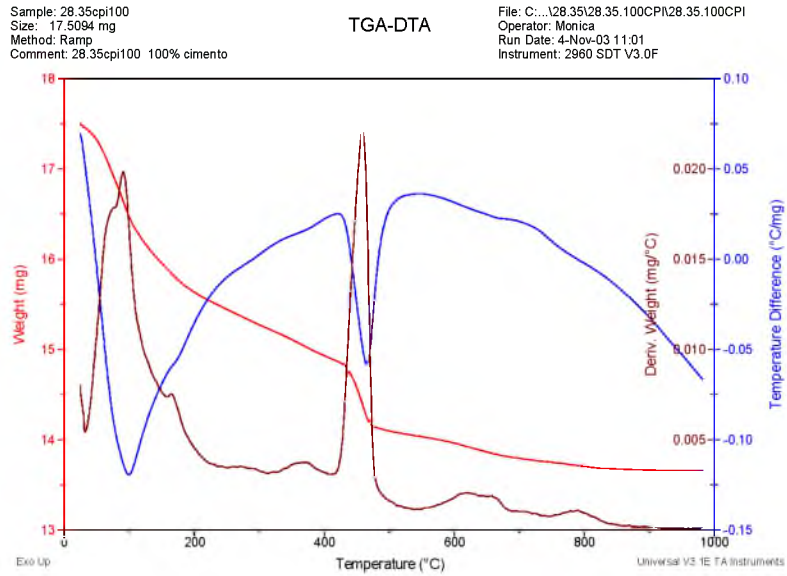


Figura D.46 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 28 dias de hidratação

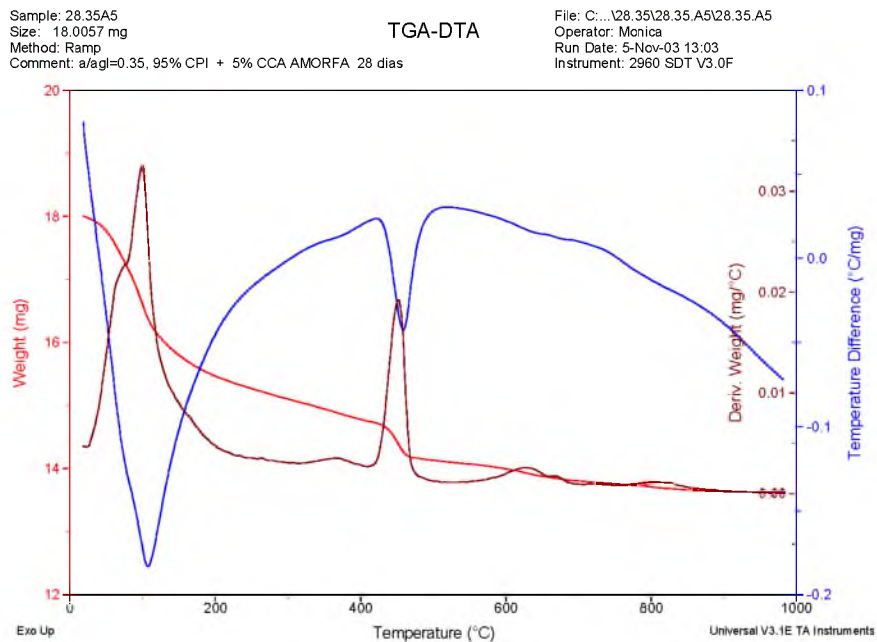


Figura D.47 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

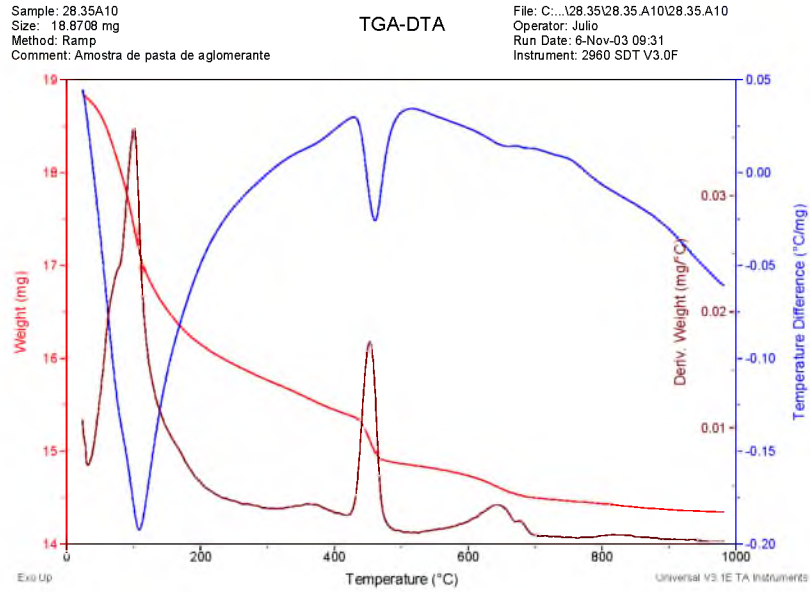


Figura D.48 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

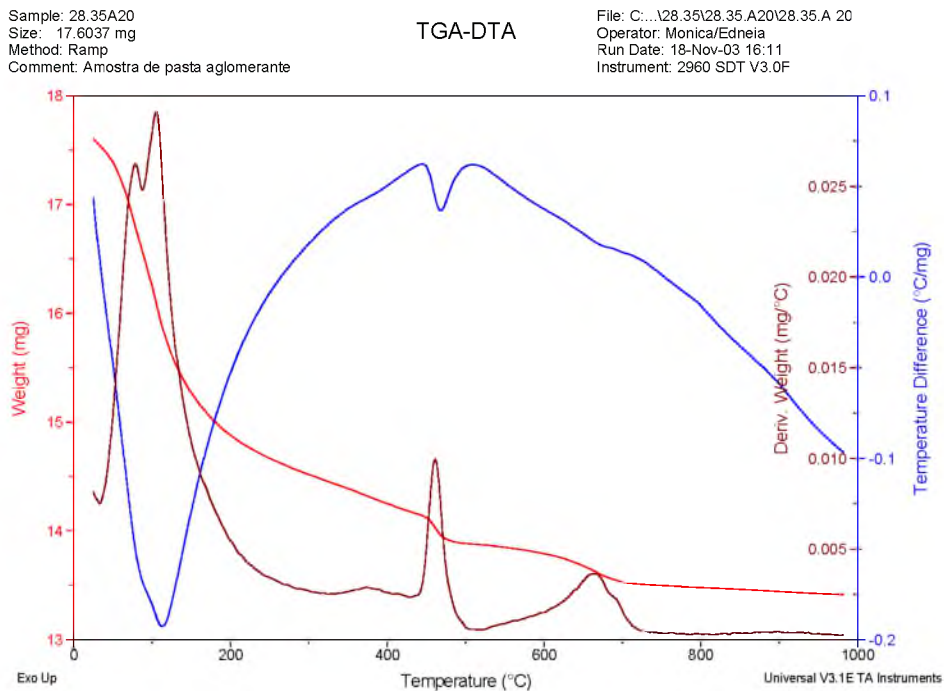


Figura D.49 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 28 dias de hidratação

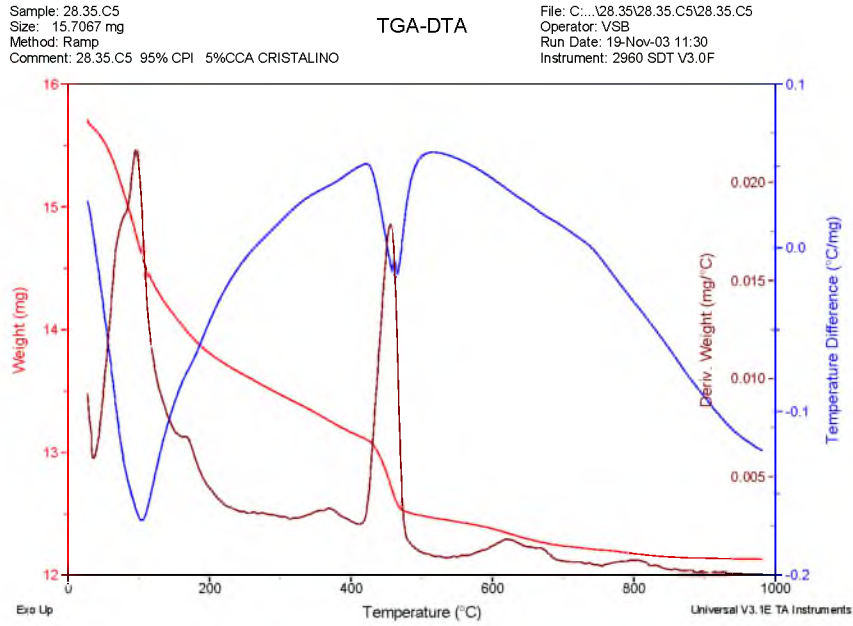


Figura D.50 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

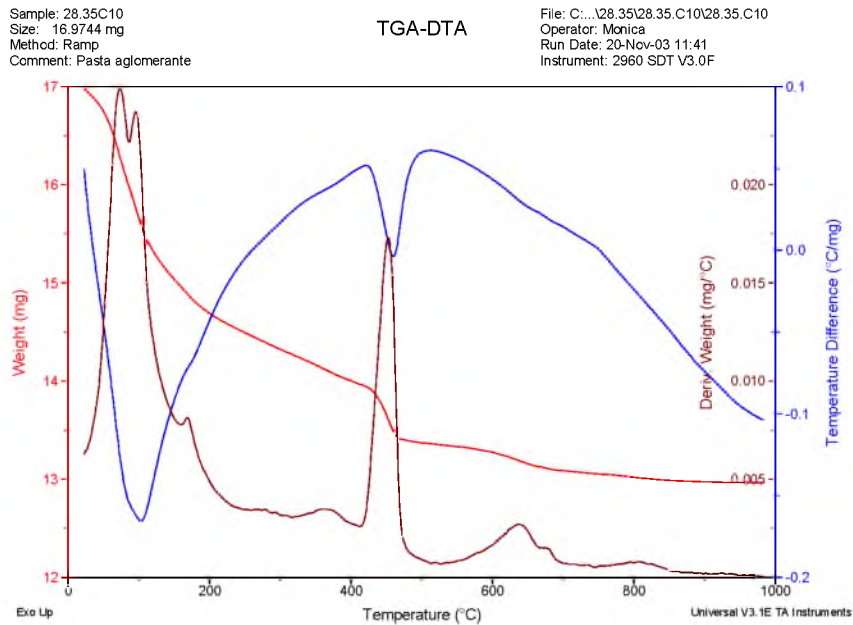


Figura D.51 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

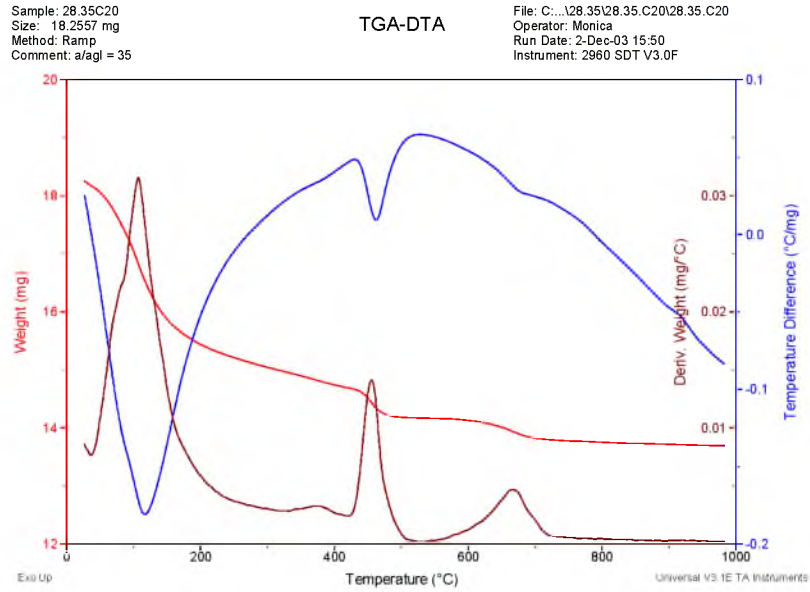


Figura D.52 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 28 dias de hidratação

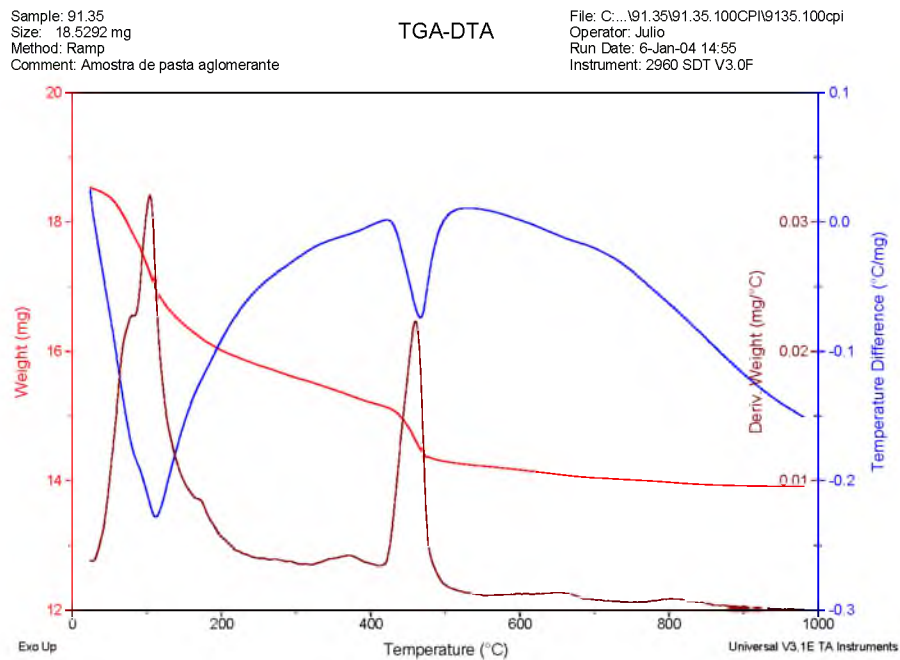


Figura D.53 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 100% CP I a 91 dias de hidratação

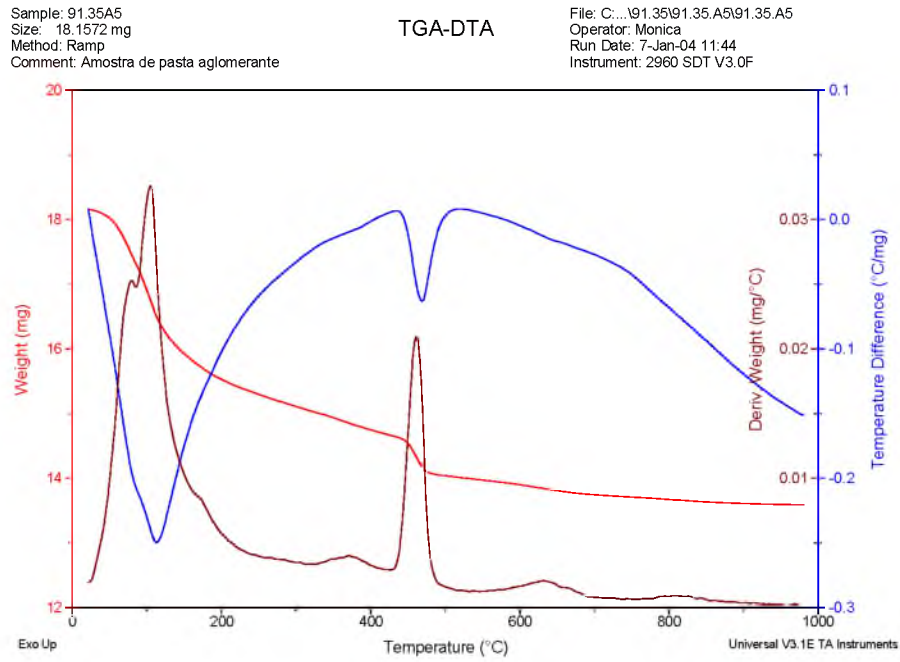


Figura D.54 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

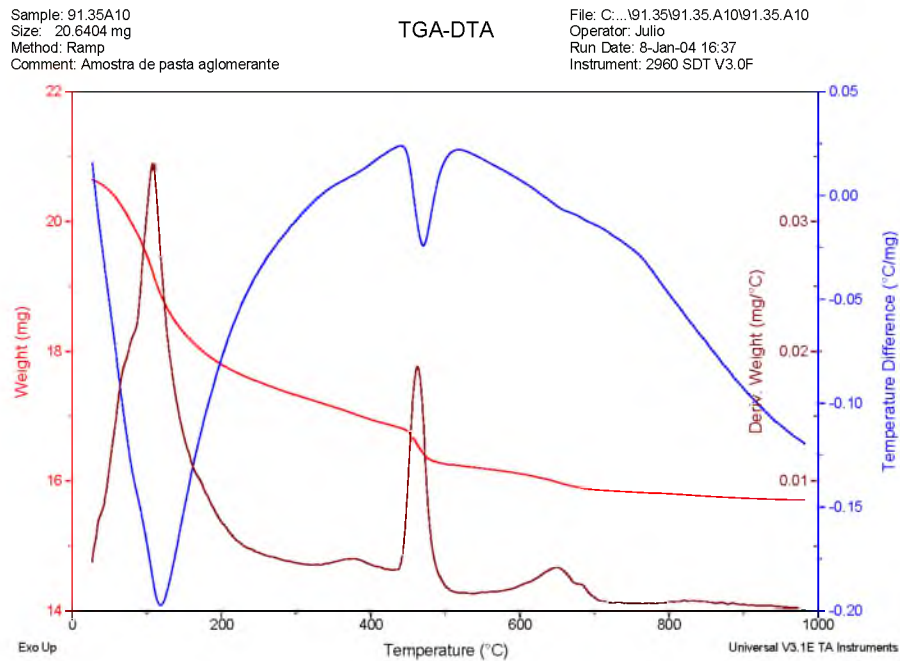


Figura D.55 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

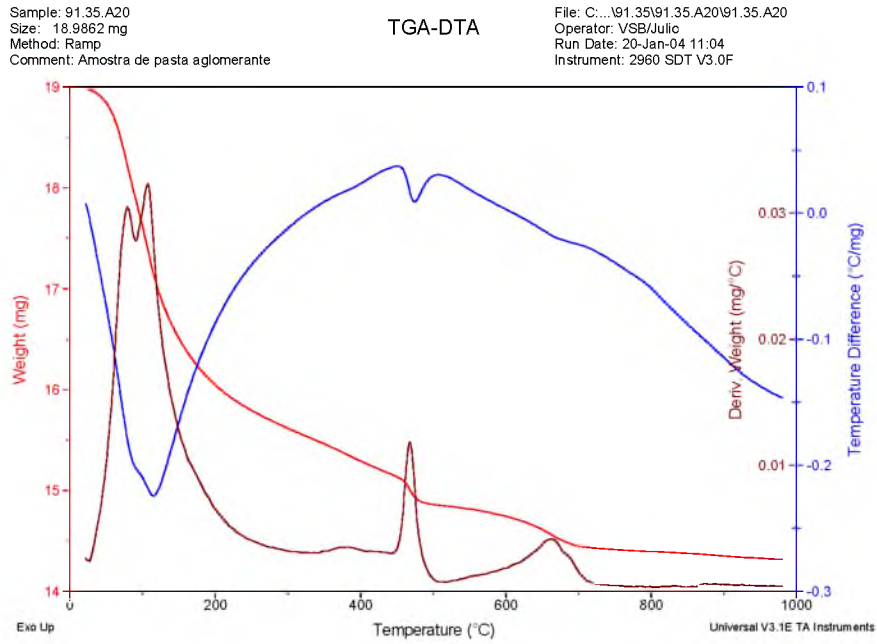


Figura D.56 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA amorfa a 91 dias de hidratação

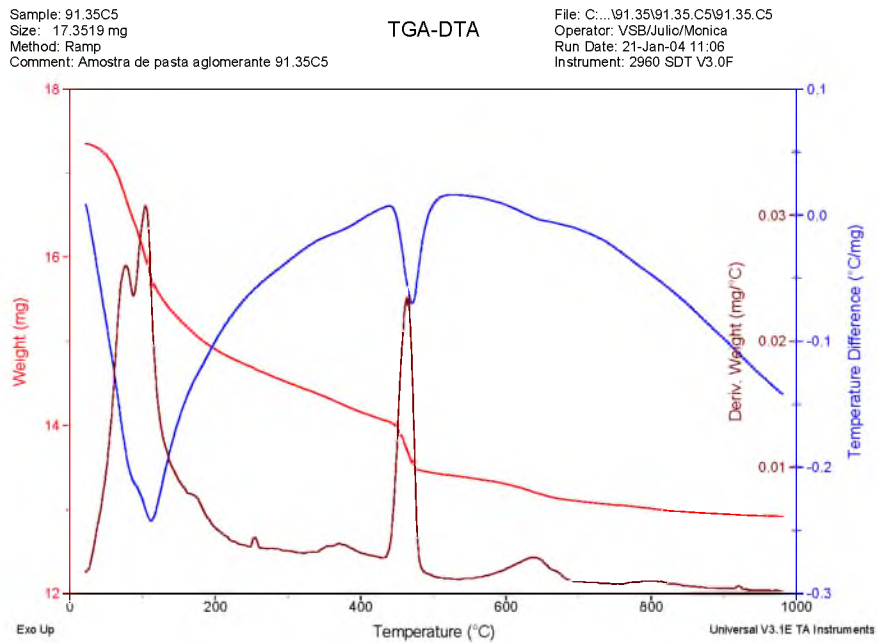


Figura D.57 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 5% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

Sample: 91.35C10
Size: 17.2806 mg
Method: Ramp
Comment: Amostra de pasta aglomerante 91.35C10

TGA-DTA

File: C:\...91.35\91.35.C10\91.35.C10
Operator: VSB/MONICA
Run Date: 22-Jan-04 11:23
Instrument: 2960 SDT V3.0F

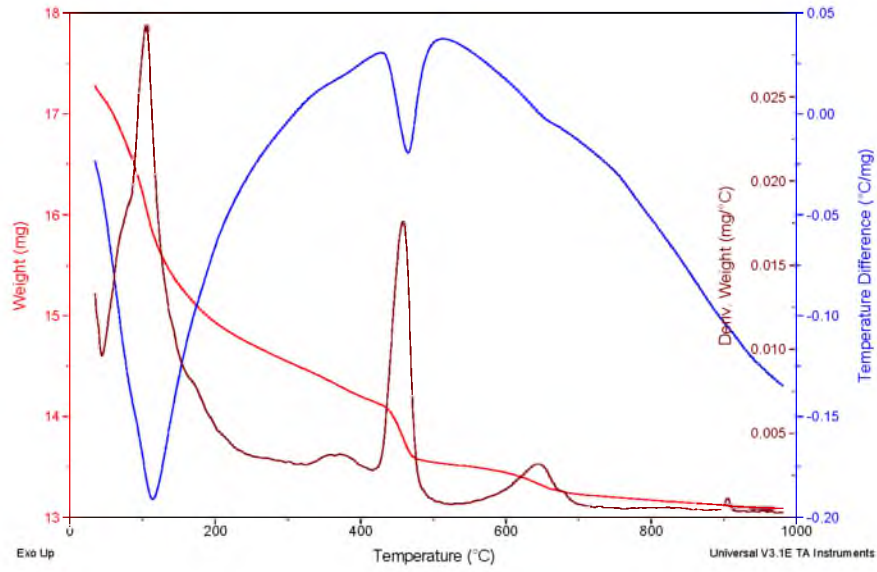


Figura D.58 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 10% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

Sample: 91.35C20
Size: 15.4652 mg
Method: 91.35C20
Comment: 91.35C20

TGA-DTA

File: C:\...91.35\91.35.C20\91.35.C20
Operator: Monica
Run Date: 3-Feb-04 16:35
Instrument: 2960 SDT V3.0F

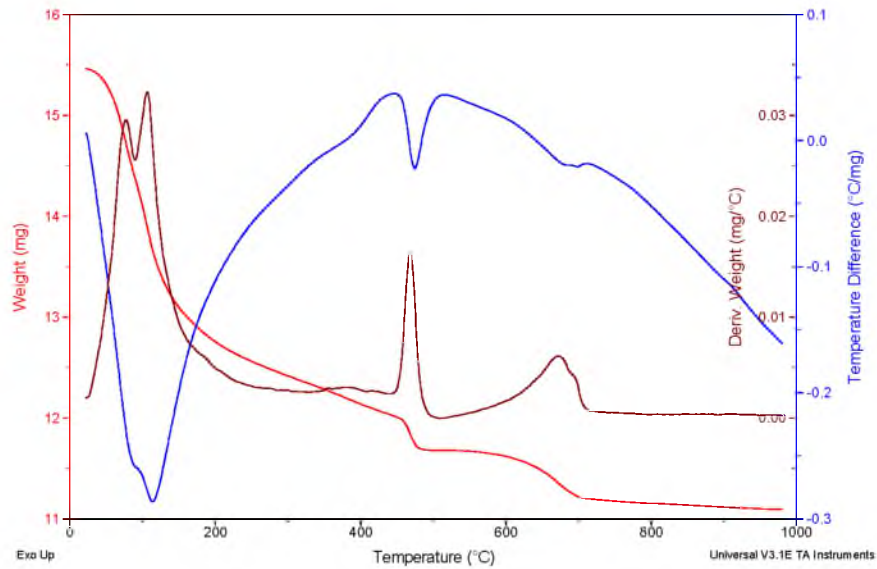


Figura D.59 - Diagrama TG-DTA para pasta de aglomerante com 20% de CCA cristalina a 91 dias de hidratação

APÊNDICE E - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas e argamassas dos 7 (sete) aglomerantes com relação a/agl = 0,50 e 0,35 aos 1, 7, 28 e 91 dias.

Tabela E.1 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas com relação a/agl = 0,50.

Relação a/agl	Aglomerantes	Resistência à compressão das pastas (MPa)			
		Idade			
		1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
0,50	100% CP I	19,9	37,0	41,7	51,2
		18,9	45,6	47,0	53,2
		19,9	39,4	47,0	56,3
		18,7	44,0	50,8	53,0
		20,7	41,2	45,9	50,9
		21,3	38,6	48,4	53,3
	5% CCA a	18,3	41,1	40,8	46,8
		19,1	41,6	44,5	48,7
		15,9	36,9	44,8	45,8
		17,1	43,6	47,8	43,2
		16,9	40,4	43,5	41,8
		19,1	39,5	46,4	44,4
	10% CCA a	19,1	43,3	45,0	51,2
		19,3	36,0	35,6	43,0
		20,6	43,2	46,6	54,5
		18,6	41,0	36,0	53,7
		18,2	38,2	42,0	49,3
		19,6	34,8	49,0	52,2
	20% CCA a	19,2	43,2	55,1	54,6
		20,3	47,4	53,2	52,1
		20,1	43,9	54,5	55,4
		19,6	47,2	56,5	43,0
		20,3	46,2	43,2	36,9
		20,6	46,8	54,1	51,0
	5% CCA c	20,1	46,7	45,4	46,3
		18,9	37,8	47,5	46,1
		16,0	36,8	45,3	46,2
		18,2	43,4	47,7	46,7
		15,6	42,2	40,5	43,9
		18,8	36,4	45,3	50,3
	10% CCA c	16,8	36,8	43,6	45,3
		18,0	37,2	46,0	47,2
		16,7	36,8	46,9	46,6
		14,8	33,6	42,4	43,8
		18,3	32,8	43,3	41,4
		18,5	33,6	42,1	47,0
	20% CCA c	16,9	33,4	40,4	48,5
		16,9	32,9	53,6	44,8
		15,8	28,8	39,9	39,1
		16,3	32,0	41,6	44,4
		16,7	27,3	43,3	41,2
		16,4	32,7	47,2	46,3

Tabela E.2 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das pastas com relação a/agl = 0,35

Relação a/agl	Aglomerantes	Resistência à compressão das pastas (MPa)			
		Idade			
		1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
0,35	100% CPI	46,4	68,5	59,5	79,3
		44,9	58,3	82,1	85,2
		37,4	65,3	82,9	84,6
		44,2	59,9	74,3	86,5
		47,4	61,9	75,1	79,7
		46,9	72,6	64,6	76,9
	5% CCA a	42,6	71,0	83,5	81,1
		44,1	64,9	75,3	78,9
		42,5	60,5	80,7	77,6
		38,2	65,5	32,0	80,7
		42,7	60,4	62,4	73,6
		40,2	66,6	72,3	83,4
	10% CCA a	39,7	68,1	60,8	64,5
		32,6	67,8	68,0	76,2
		41,8	65,9	30,6	73,0
		40,8	61,3	71,0	80,2
		44,0	60,9	74,5	84,9
		38,3	63,1	66,4	69,0
	20% CCA a	38,9	69,6	42,7	67,2
		39,9	63,2	60,4	65,3
		36,9	56,7	72,8	70,9
		37,6	69,1	65,1	76,9
		37,0	59,2	70,3	70,7
		35,9	69,2	60,3	52,6
	5% CCA c	39,2	58,3	58,2	45,8
		32,1	65,2	78,8	72,2
		36,9	67,5	85,3	78,1
		44,0	47,2	71,3	79,0
		36,3	69,3	88,7	59,4
		41,1	65,2	73,9	71,3
	10% CCA c	37,2	46,6	76,3	61,0
		41,5	69,1	73,4	61,9
		38,0	62,2	62,9	64,1
		43,3	57,3	64,2	76,4
		37,6	66,0	76,6	63,1
		40,3	61,5	67,7	58,0
	20% CCA c	36,4	51,0	60,5	69,1
		35,1	50,8	61,7	65,3
		34,7	58,3	54,0	61,4
		38,0	55,3	72,6	53,7
		36,0	59,3	55,1	51,4
		39,0	58,5	56,0	51,2

Tabela E. 3 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das argamassas com relação a/agl = 0,50

Relação a/agl	Aglomerantes	Resistência à compressão das argamassas (MPa)			
		Idade			
		1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
0,50	100% CPI	23,0	41,7	41,3	54,6
		24,1	40,6	45,8	54,5
		21,7	41,9	42,8	51,7
	5% CCA a	24,4	41,5	48,3	57,0
		24,3	43,4	47,2	58,3
		25,1	44,2	46,2	57,0
	10% CCA a	24,8	42,5	50,4	59,5
		23,6	42,0	50,4	60,6
		23,2	40,9	48,1	61,5
	20% CCA a	20,9	35,2	49,8	63,0
		22,0	34,2	49,1	63,8
		20,9	34,3	50,4	60,9
	5% CCA c	20,1	42,0	44,3	54,0
		17,0	43,0	44,4	54,6
		19,0	39,8	43,1	53,8
	10% CCA c	17,9	41,3	40,3	50,9
		16,5	41,3	41,3	53,2
		17,2	42,7	41,0	53,6
	20% CCA c	16,9	36,8	40,2	51,4
		15,1	36,8	39,7	52,6
		16,5	36,7	41,2	55,3

Tabela E. 4 - Resultados individuais de resistência à compressão dos corpos-de-prova das argamassas com relação a/agl = 0,35

Relação a/agl	Aglomerantes	Resistência à compressão das argamassas (MPa)			
		Idade			
		1 dia	7 dias	28 dias	91 dias
0,35	100% CPI	40,7	58,2	65,8	70,6
		40,8	58,7	64,5	72,6
		40,6	54,2	64,1	71,0
	5% CCA a	43,9	59,8	65,7	76,2
		42,4	58,9	66,7	72,8
		42,8	57,8	65,8	74,3
	10% CCA a	45,8	57,6	64,3	73,7
		43,5	57,9	64,4	76,0
		44,2	55,9	62,7	73,4
	20% CCA a	45,0	43,8	50,6	56,5
		47,0	47,8	51,9	59,6
		45,0	44,4	51,3	66,5
	5% CCA c	40,6	56,4	58,1	77,9
		38,2	55,0	57,9	78,3
		38,0	59,1	58,0	70,0
	10% CCA c	37,2	56,8	65,4	80,0
		35,7	54,1	60,4	78,1
		35,7	54,6	65,0	78,9
	20% CCA c	32,1	50,6	58,7	76,0
		32,7	52,5	56,8	75,3
		32,5	49,1	61,5	75,3