



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

ALAN HENRIQUE VICENTINI

**CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO AGLOMERANTE ORIGINADO
DA COMBUSTÃO DA MISTURA DE ARGILA E BIOMASSA**

Ilha Solteira
2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ALAN HENRIQUE VICENTINI

**CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO AGLOMERANTE ORIGINADO
DA COMBUSTÃO DA MISTURA DE ARGILA E BIOMASSA**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia – UNESP – Campus de
Ilha Solteira, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Civil.
Área do Conhecimento: Estruturas
Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís
Akasaki

Ilha Solteira

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

V633c Vicentini, Alan Henrique.
Caracterização de um novo aglomerante originado da combustão da mistura de argila e biomassa / Alan Henrique Vicentini. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2018

Orientador: Jorge Luís Akasaki
Inclui bibliografia

1. Cinza do bagaço da cana-de-açúcar. 2. Argila calcinada. 3. Pozolana. 4. Propriedades uímicas. 5. Propriedades mecânicas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Caracterização de um novo aglomerante originado de combustão da mistura de argila e biomassa

AUTOR: ALAN HENRIQUE VICENTINI

ORIENTADOR: JORGE LUIS AKASAKI

COORIENTADOR: JOÃO CLAUDIO BASSAN DE MORAES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL, área: ESTRUTURAS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JORGE JUÁN PAYÁ BERNABEU
ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón / Universitat Politècnica de Valencia

Prof. Dr. JANAIDE CAVALCANTE ROCHA
Departamento de Engenharia civil / Universidade Federal de Santa Catarina

Ilha Solteira, 04 de junho de 2018

Este trabalho é dedicado à minha esposa Samara, aos meus pais Moacir e Claudete e aos meus irmãos Rafael e Suelen. Isto é por vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a cada ar que respiro ao Meu Senhor Jesus Cristo, que me permitiu chegar até aqui e que me iluminou em cada passo que dei no escuro, em várias etapas da minha vida. Acima de tudo, sou grato de forma inexplicável às conquistas grandiosas que Ele tem me ensinado a atingir.

À minha esposa Samara Nunes Campos, pela confiança e por compreender a necessidade das noites em que precisou dormir sozinha durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Moacir e Claudete, que enxergaram em mim o homem no qual nunca imaginei que me tornaria e me ajudaram na formação do caráter que tenho, o qual desejo passar aos meus filhos.

Aos meus irmãos, Rafael e Suelen, pelo incentivo ao longo das batalhas que venho enfrentando na minha formação pessoal e profissional e aos meus sobrinhos, Igor e Maria Eduarda, que me mostraram o melhor lado que a vida pode ter.

Aos meus cunhados Bárbara e Márcio, pelas palavras de amizade e companheirismo ao longo destes anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki, que me enxergou como o profissional que quis me tornar e estendeu sua confiança e compreensão ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Mauro Mitsuchi Tashima e Prof. Dr. Jordi Payá Bernabeu, pelos ensinamentos compartilhados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Luiz Pinheiro Melges, pelo auxílio dos trabalhos laboratoriais e trabalhos de campo.

Aos amigos do Grupo MAC, especialmente Adriana, Danilo, João Cláudio, João Victor e Maria Júlia.

Aos técnicos do Laboratório Central de Engenharia Civil, especialmente Flávio, Gilson, Mário e Osias, pelo acolhimento e companheirismo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio

financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia do Concreto, da Universidade Politécnica de Valência, onde foram realizados diversos procedimentos experimentais para obtenção de resultados.

Uma alma sob tensão que está aprendendo a voar,
Condições mínimas, mas determinado a tentar. Não
consigo tirar meus olhos dos céus circulantes. Mudo e
confuso, só um desajustado preso à Terra, Eu.

RESUMO

A indústria cimenteira tem passado por pressões cada vez mais constantes, referentes aos impactos ambientais causados pela emissão de gases na produção de cimento Portland e, atualmente, pela crise econômica que o setor da construção civil vem passando. Estes acontecimentos têm levado pesquisadores a investigarem novas formas de se obter aglomerantes alternativos, de maneira mais sustentável e econômica. Aliada a este problema, está a geração de resíduos de biomassa provenientes da atividade agroindustrial. Uma das alternativas criadas para a redução da emissão de CO₂ e do consumo de cimento Portland é a produção de novos aglomerantes à base de argilas calcinadas. Além de reduzir significativamente o teor de cimento em matrizes cimentantes, a utilização destes aglomerantes proporciona economia de energia e menor temperatura de queima, liberando menos CO₂ que o cimento durante sua produção. Assim, o objetivo desta pesquisa foi produzir e caracterizar um novo aglomerante formado pela mistura da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada, denominada de CBA. As proporções entre bagaço, argila e água foram de 1,000:0,150:0,125, em massa, respectivamente. Após a calcinação, a cinza passou por processo de peneiramento e moagem. O estudo foi dividido em três principais etapas: produção e caracterização da CBA; estudo da reatividade da CBA em pastas e; análise do comportamento mecânico de argamassas produzidas com substituição parcial de cimento por CBA. Inicialmente, a cinza passou por ensaios de caracterização físico-química, sendo realizados os ensaios de difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, fluorescência de raios-X e granulometria a laser. A segunda etapa consistiu em avaliar a ação da cinza em pastas de cal e de cimento, através dos ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. A última etapa baseou-se em avaliar a consistência e o comportamento mecânico de resistência à compressão de argamassas produzidas com substituição de cimento por CBA nos teores de 10%, 20%, 30% 40% e 50%. Foi possível substituir cimento por CBA em até 50% em massa, mostrando que o material possui grande potencial de ser utilizado na produção de aglomerantes, além de ser energeticamente viável, devido à geração de calor durante sua produção.

Palavras-chave: Cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Argila calcinada. Pozolana. Propriedades químicas. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Cement industry has been suffering pressure increasing, related to environments impacts due gas emission promoted by Portland cement production and, furthermore, due the currently crisis in civil construction sector that has been passing through. These events have led researchers to investigate new forms of obtaining alternative binders more sustainable and economic. Allied to this problem, there is to biomass residues generation from agro-industry activity. One of the alternatives created to reduce the CO₂ emissions and Portland cement consumption is the manufacturing of new binders based on thermally calcined clay. Besides it to reduce significantly cement content in cementitious matrix, these binders provides energy saving and lower calcination temperature, realizing less CO₂ than Portland cement related to its production. Thus, the main of this objective of this study was to produce and characterize a new binder, composed by sugar-cane bagasse ash and calcined clay (SCA). The content of sugarcane bagasse, clay and water in mixture was 1/0.15/0.125, by mass, respectively. After calcination procedure, SCA passed through sieving and mill process. The study was separated in three stages: characterization of SCA; SCA reactivity study in pastes and; mechanical behavior analysis in cement mortars produced with partial cement replacement by SCA. Initially, SCA was characterized by physicochemical tests, being X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy analysis, X-ray fluorescence spectroscopy and laser granulometry analysis. The second stage consisted of to evaluate SCA behavior in lime/SCA pastes and Portland cement/SCA pastes systems, through Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The third and last stage consisted of to evaluate the plastic consistence and mechanical behavior by compressive strength in mortars produced with partial cement replacement by SCA in 10%, 20%, 30%, 40% and 50% contents, by mass. It was possible replace cement by SCA in up to 50% content, showing that this material has potential to be widely utilized in production of binders, besides being energetically viable, due to the heat generation during SCA production.

Keywords: Sugarcane Bagasse ash. Calcined clay. Pozzolan. Chemical properties. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura de uma argamassa de cimento.....	22
Figura 2 – Distribuição granulométrica do metacaulim e do cimento Portland.....	25
Figura 3 – Formação de CSH em pastas de cal/pozolana observadas em MEV	27
Figura 4 – Imagem de MEV de uma amostra de CBC	29
Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da CBC moída por 50 minutos.....	31
Figura 6 – Jazida natural de argila	33
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura das argilas caulínicas A1 (a) e A2 (b).	35
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura da argila caulínica bruta (a), calcinada por 3 horas (b) e calcinada por 4 horas (c).....	37
Figura 9 – Processo de produção da cinza de folha de cana-de-açúcar e argila calcinada	40
Figura 10 – Curva granulométrica do agregado miúdo	45
Figura 11 – Organograma da metodologia aplicada na pesquisa	50
Figura 12 – Materiais utilizados: blocos de argila (a) e bagaço de cana-de-açúcar (b).....	51
Figura 13 – BSC confeccionados (a) e em processo de secagem a céu aberto (b).....	52
Figura 14 – Colocação do BSC no forno	52
Figura 15 – Curva da temperatura ao longo do tempo de calcinação do BSC.....	53
Figura 16 – Procedimento de moldagem das argamassas em fôrmas de aço na mesa vibratória	58
Figura 17 – Processo de cura submersa em água das argamassas para ensaio de resistência mecânica.....	58
Figura 18 – Mesa utilizada no ensaio de Índice de Consistência (a) e ensaio realizado (b)...	59
Figura 19 – Argamassas após tempo de cura (a) e execução do ensaio de ruptura (b).....	60
Figura 20 – Curva e porcentagem volumétrica da distribuição granulométrica da CBA	65
Figura 21 – Curva e porcentagem volumétrica da distribuição granulométrica do metacaulim	65
Figura 22 – Imagens de MEV para a CBA sem moer (a), CBA após 50 minutos de moagem (b) e Metacaulim (c e d)	67
Figura 23 – Difratoograma de raios-X da amostra de CBA.....	68
Figura 24 – FTIR da CBA e do metacaulim.....	69
Figura 25 – Curvas TG e DTG da argila bruta	70
Figura 26 – Curvas TG e DTG da CBA.....	71

Figura 27 – FTIR das pastas de cimento e CBA	72
Figura 28 – FTIR das pastas de cimento e metacaulim	73
Figura 29 – Curvas DTG das pastas de cimento e CBA.....	74
Figura 30 – Curvas TG das pastas de cimento e CBA.....	75
Figura 31 – Curvas DTG das pastas de cimento e metacaulim.....	80
Figura 32 – Curvas TG das pastas de cimento e metacaulim.....	81
Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 10%CBA aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b), 30%CBA aos 7 dias (c) e aos 28 dias (d), 50%CBA aos 7 dias (e) e aos 28 dias (f) .	82
Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 30%MK aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b).....	83
Figura 35 – FTIR das pastas de cal e CBA	84
Figura 36 – FTIR da pasta de cal e metacaulim	85
Figura 37 – Curvas DTG da pasta 50%CH/CBA	86
Figura 38 – Curvas TG da pasta 50%CH/CBA.....	87
Figura 39 – Curvas DTG da pasta 50%CH/MK.....	89
Figura 40 – Curvas TG da pasta 50%CH/MK.....	89
Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 50%CH/CBA aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) e 50%CH/MK aos 7 dias (c) e 28 dias (d)	91
Figura 42 – Diâmetro médio das argamassas com CBA no ensaio de índice de consistência	93
Figura 43 – Diâmetro médio das argamassas com MK no ensaio de índice de consistência .	94
Figura 44 – Comparação dos diâmetros de espalhamento entre as argamassas com CBA e MK	94
Figura 45 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e CBA	96
Figura 46 – Resistência à compressão em função do teor de CBA	98
Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e MK	100
Figura 48 – Resistência à compressão das argamassas: comparação entre CBA e MK	101
Figura 49 – Índice de atividade resistente das argamassas de cimento e CBA	102
Figura 50 – Índice de atividade resistente: comparação entre argamassas CBA e MK.....	103
Figura 51 – Ganho de Resistência das argamassas com CBA	105
Figura 52 – Ganho de Resistência das argamassas com MK.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (em %) do cimento CPV – ARI Plus	43
Tabela 2 – Composição química (em %) do metacaulim	44
Tabela 3 – Dosagem das argamassas de cimento e CBA	57
Tabela 4 – Processo de mistura das argamassas de cimento e CBA	57
Tabela 5 – Dosagem das argamassas de cimento e CBA segundo a NBR 5752	60
Tabela 6 – Dosagem das argamassas de cimento e MK	62
Tabela 7 – Composição química e Perda ao Fogo (em %) da argila bruta, da CBA e do metacaulim	63
Tabela 8 – Parametrização dos diâmetros (valores em μm)	66
Tabela 9 – Perda total de massa, perda de água devido à desidratação da cal e perda de água dos compostos hidratados	77
Tabela 10 – Cal Fixada (em %) das pastas de cimento e CBA	78
Tabela 11 – Cal fixada (em %) das pastas de cimento e metacaulim	82
Tabela 12 – Perda total de massa, perda de água devido à desidratação da cal, perda de água dos compostos hidratados liberada e cal fixada na pasta de cal e CBA	88
Tabela 13 – Cal fixada na pasta de 50%CH/MK	90
Tabela 14 – Índice de consistência das argamassas de cimento e CBA	92
Tabela 15 – Resistência à compressão e índice de desempenho pozolânico (I) da CBA	95
Tabela 16 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e CBA	95

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	15
1.2	RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA.....	17
1.3	APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	18
2	OBJETIVOS DA INVESTIGAÇÃO	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	CIMENTO	21
3.1.1	Definição	21
3.1.2	Reações de hidratação do cimento	21
3.2	ADIÇÕES MINERAIS	22
3.2.1	Definição	22
3.3	MATERIAIS POZOLÂNICOS	23
3.3.1	Definição	23
3.3.2	Produção de aglomerantes com materiais pozolânicos por meio de reação pozolânica	26
3.4	CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	28
3.5	ARGILA CALCINADA.....	32
3.5.1	Definição	32
3.5.2	Utilização de argila calcinada como pozolana em matrizes cimentantes	33
3.5.3	Argamassas de sistemas ternários de argila calcinadas e outras pozolanas.....	39
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	43
4.1	MATERIAIS.....	43
4.1.1	Cimento Portland	43
4.1.2	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA).....	43
4.1.3	Metacaulim	44
4.1.4	Hidróxido de cálcio.....	44
4.1.5	Agregado miúdo	44
4.1.6	Água.....	45
4.2	EQUIPAMENTOS.....	45
4.2.1	Prensa de Tijolos	45
4.2.2	Forno de combustão	46
4.2.3	Peneiras.....	46

4.2.4	Moinho de esferas metálicas	46
4.2.5	Espectrofotômetro de fluorescência de raios-X.....	47
4.2.6	Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier.....	47
4.2.7	Equipamento de análise termogravimétrica	47
4.2.8	Microscópio eletrônico de varredura.....	48
4.2.9	Difratômetro de raios-X.....	48
4.2.10	Granulômetro a laser	48
4.2.11	Argamassadeira industrial.....	49
4.2.12	Máquina universal de ensaios	49
4.2.13	Demais equipamentos.....	49
4.3	METODOLOGIA	49
4.3.1	Produção de cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA).....	50
4.3.1.1	<i>Secagem da argila e do bagaço da cana-de-açúcar</i>	50
4.3.1.2	<i>Preparação da argila</i>	51
4.3.1.3	<i>Confecção e calcinação dos blocos sólidos combustíveis (BSC)</i>	51
4.3.2	Caracterização físico-química.....	53
4.3.3	Estudo da reatividade pozolânica da CBA em pastas de Cimento/Pozolana e Cal/Pozolana	55
4.3.3.1	<i>Pastas de cimento e pozolana</i>	55
4.3.3.2	<i>Pastas de cal e pozolana</i>	55
4.3.3.3	<i>Ensaio realizados com as pastas</i>	55
4.3.4	Estudo da aplicação da CBA em argamassas de cimento	56
4.3.4.1	<i>Estudo das dosagens de argamassa de cimento e CBA</i>	56
4.3.4.2	<i>Confecção das argamassas de cimento e CBA</i>	57
4.3.4.3	<i>Procedimento de moldagem e cura</i>	57
4.3.4.4	<i>Ensaio realizados com as argamassas de cimento e CBA</i>	58
4.3.5	Reprodução do procedimento experimental utilizando metacaulim como pozolana	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	63
5.1.1	Caracterização química.....	63
5.1.2	Granulometria a laser	64
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
5.1.4	Difração de raios-X	67

5.1.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	69
5.1.6	Análise termogravimétrica.....	70
5.2	ESTUDO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBA EM PASTAS	71
5.2.1	Pastas de cimento e pozolana	71
5.2.1.1	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....</i>	71
5.2.1.2	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	73
5.2.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	82
5.2.2	Pastas de cal e pozolana	83
5.2.2.1	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....</i>	83
5.2.2.2	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	85
5.2.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	90
5.3	ESTUDO DA APLICAÇÃO DA CBA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO	91
5.3.1	Ensaio de consistência na mesa.....	91
5.3.2	Determinação do índice de desempenho pozolânico da CBA	95
5.3.3	Resistência mecânica das argamassas de cimento e CBA.....	95
5.3.3.1	<i>Índice de atividade resistente</i>	101
5.3.3.2	<i>Ganho de resistência</i>	103
6	CONCLUSÕES	107
	REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O Brasil é um dos maiores consumidores de cimento Portland do Mundo. Após pouco tempo da inauguração de sua primeira indústria de via úmida, no final do século XIX, o Brasil se aproximava da autossuficiência na demanda do produto (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2010). Na atual década, as modernas indústrias cimenteiras de via seca são predominantes no País, atingindo em 2013 a produção de 70 milhões de toneladas de cimento Portland (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2013).

O consumo de cimento está diretamente relacionado com as atividades da construção civil, setor que consome a oferta do produto em sua totalidade. Em 2016, o setor da construção civil sofreu contração de 5,2% nos quatro trimestres, resultando em uma participação de 5,6% no PIB que, por sua vez, sofreu uma contração de 3,6% (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2017).

A indústria da construção civil no Brasil se mantém em uma trajetória de constante queda. O setor atuou em Fevereiro de 2017 com 53% da sua capacidade operacional, indicando a crescente ociosidade desde Fevereiro de 2012, quando a capacidade operacional era de 71% (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS, 2017). A retrospectiva de 2017 foi negativa, com a constante queda atingindo o setor da construção civil.

Afetada diretamente pela queda das atividades deste setor no Brasil, a indústria do cimento sofre paralelamente com a atual crise. Os primeiros meses de 2017 indicaram a constante queda na venda de cimento nas indústrias nacionais, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2017). No período de Fevereiro de 2016 a Janeiro de 2017, as vendas internas de cimento chegaram a 57,1 milhões de toneladas, representando uma queda de 10,3% do mesmo período entre 2015 e 2016. Só em Janeiro de 2017, a venda de cimento caiu 17,5% em relação a Janeiro de 2016 (PENNA, 2017).

Outra oposição às indústrias de cimento é a grande pressão causada pelas questões ambientais relacionadas às instalações das fábricas de produção de cimento Portland. Estas pressões ambientais causadas pelo governo e pelas organizações ambientais obrigaram a indústria cimenteira a investir amplamente em programas de recuperação ambiental e redução de impactos provenientes desta atividade industrial (MURTA, 2008).

O setor da construção civil, por sua vez, tem estudado formas de contornar este cenário de forma sustentável em todos os aspectos, em termos de tecnologia, economia e sustentabilidade. A necessidade de redução do consumo de recursos naturais, do custo e da emissão de gases decorrentes da produção de cimento Portland faz com que se iniciem pesquisas objetivando desenvolver novas técnicas de obtenção de produtos alternativos na construção, como as pozolanas, de modo a proporcionar um desenvolvimento sustentável no setor.

Pozolanas são materiais ricos de compostos silicosos ou silicoaluminosos que, uma vez que possuam uma microestrutura na condição amorfa, possibilitam a formação de compostos resistentes, originados através de reações químicas. Segundo Sabir, Wild e Bai (2001), os estudos referentes à aplicação de pozolanas tornaram-se atraentes devido às vantagens técnicas manifestadas em matrizes de cimento com a utilização destes materiais, como significativa contribuição à resistência mecânica e durabilidade.

Argilas calcinadas são pozolanas que utilizam argilas cauliníticas como matéria-prima, podendo também ser utilizadas argilas esmectíticas e ílíticas. O termo *calcinação* refere-se ao processo de queima em temperaturas específicas para se produzir um material amorfo (SAID-MANSOUR et al., 2011). Argilas brutas, principalmente cauliníticas, podem conter elevados teores de óxidos de silício e alumínio e, após passarem por tratamento térmico, adquirem caráter amorfo e, conseqüentemente, propriedades pozolânicas (FRÍAS et al., 2005). Estas propriedades são de grande interesse no estudo da aplicação de pozolanas na confecção de aglomerantes à base de cimento Portland. Aliado a isto, a abundância de argila bruta na superfície terrestre torna a argila calcinada uma das mais promissoras alternativas com potencial de substituição do cimento em matrizes cimentantes (SCHNEIDER et al., 2011).

Destaca-se também como material pozolânico a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC), que desde as últimas décadas vem sendo estudada como substituinte do cimento em pastas e argamassas, como exemplo, nas pesquisas de Frias, Villar e Savastano (2011), Arif et al. (2016) e Martirena Hernández et al. (1998). O interesse por este material surgiu da necessidade de se avaliar formas viáveis de utilizá-lo, uma vez que o mercado sucroalcooleiro expandiu significativamente nas últimas décadas. O bagaço, quando calcinado de forma adequada, gera uma cinza com grande atividade pozolânica, viabilizando sua utilização em misturas cimentantes e contribuindo física e quimicamente na mistura (CORDEIRO et al., 2008).

1.2 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

A construção civil é um dos setores que atuam em praticamente todo o mundo e que mais utilizam matérias-primas. A produção de cimento Portland representa 5% a 8% das emissões de gás carbônico (CO₂) em escala mundial (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008) e, somente no Brasil, há 79 unidades, sendo 51 fábricas e 28 unidades de moagem (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2012).

Estima-se que 1 tonelada de cimento produzido gere 1 tonelada de gás carbônico, propiciando uma poluição atmosférica em larga escala (CAO et al., 2016). Além disso, a energia elétrica consumida pelas usinas de cimento no Brasil atinge 5000 GWh/ano, o suficiente para abastecer uma cidade de 10 milhões de habitantes por um ano (SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO, 2011).

O bagaço da cana-de-açúcar é um dos subprodutos oriundos da produção de açúcar e etanol em grandes indústrias sucroalcooleiras, instaladas principalmente na região sudeste, que detém cerca de 60% do total de cana-de-açúcar produzido no Brasil (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2009). Este resíduo apresenta difícil gestão em relação à sua disposição final e em muitos casos seu descarte por resultar em contaminação do solo e da água.

Existem possibilidades de reutilização destes resíduos da agroindústria no âmbito da engenharia civil como componente de materiais de construção, especificamente de materiais aglomerantes inorgânicos, que podem ser utilizados para a criação de novos produtos.

Por meio do correto processo de calcinação do bagaço da cana-de-açúcar em temperaturas adequadas, diversos autores (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; PEREIRA et al, 2015; FARIA; GURGEL; HOLANDA, 2012) obtiveram êxito em produzir um material pozolânico de alta reatividade.

Outros autores, seguindo a mesma linha de pesquisa, obtiveram êxito em seus experimentos evidenciando a capacidade de produzirem pozolanas de alta reatividade através da calcinação de argilas provenientes de jazidas naturais, como argilas cauliníticas (ALUJAS et al., 2015; ALMENARES et al., 2017; TIRONI et al., 2015).

Existem ainda estudos que vão mais além, visando a produção de pastas e argamassas compostas de matrizes de sistemas ternários, as quais recebem em sua composição o cimento e mais duas adições, podendo ambas ter propriedades pozolânicas, como cinza da folha da cana-de-açúcar, cinza do bagaço da cana de açúcar ou argila calcinada (FRÍAS et al., 2005;

JAMSAWANG et al., 2017).

Outra possibilidade é produzir uma cinza reativa, a qual é composta por argila ativada termicamente por meio da combustão de blocos sólidos combustíveis (BSC), que são blocos formados de argila moída e resíduos da agroindústria, como folha ou bagaço da cana-de-açúcar. Martirena et al. (1999), citados por Martirena e Scrivener (2015), iniciaram os estudos com cinzas reativas por meio da queima de BSC produzidas com argila e folha da cana-de-açúcar e, de acordo com os resultados obtidos, resíduos da agroindústria são uma alternativa atrativa para promover a ativação de argilas.

O maior diferencial apresentado nesta pesquisa está na obtenção de uma cinza reativa por meio da geração de energia proveniente da autocombustão da mistura de argila e bagaço da cana de açúcar. Os materiais utilizados no processo de produção da cinza possuem grande disponibilidade na região de Ilha Solteira – SP, em função da alta concentração de usinas sucroalcooleiras e jazidas de argilas, favorecendo a aplicação da metodologia com materiais da própria região onde o estudo foi realizado.

A técnica de produção consiste confeccionar blocos sólidos combustíveis (BSC), compostos por uma mistura de argila bruta e bagaço da cana-de-açúcar, a fim de incinerá-los por meio de autocombustão e aproveitar a energia desprendida para promover a ativação da estrutura da argila, obtendo-se um produto de boa atividade pozolânica e reduzindo significativamente o gasto de energia. O material resultante, composto de cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA) apresenta-se como uma alternativa interessante na aplicação de materiais suplementares na produção de argamassas.

Além de se tratar de um material obtido em um processo gerador de energia, a utilização da CBA em argamassas permitiu a redução do consumo de cimento em até 50%, sem prejuízo às propriedades mecânicas da mistura. Portanto, os resultados apresentados nestes estudos mostram a relevância deste material no desenvolvimento sustentável no setor da construção civil.

1.3 APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Capítulo 1 – Apresenta-se aqui a introdução do tema em que o estudo é proposto. Neste capítulo são colocadas em questão a problemática abordada na investigação, a relevância do estudo a nível ambiental e tecnológico e a justificativa por estar investigando este tema. No final do capítulo é mostrada a estrutura de apresentação do trabalho.

Capítulo 2 – No segundo capítulo é mostrado o objetivo geral proposto neste estudo. Em seguida, são abordados os objetivos específicos do trabalho.

Capítulo 3 – A revisão bibliográfica, presente no terceiro capítulo, é um levantamento de pesquisas que abordam o mesmo tema ou temas relacionados, como argamassas de cimento Portland, adições minerais utilizadas como pozolanas na produção de argamassas à base de cimento Portland e resultados referentes às propriedades analisadas em argamassas produzidas com substituição parcial de cimento Portland por adições minerais.

Capítulo 4 – No quarto capítulo são apresentados os materiais e equipamentos empregados na pesquisa, assim como os métodos cuja aplicação foi necessária para realização do programa experimental de coleta de informações e dados. São mostrados os procedimentos de coleta da argila e do bagaço da cana-de-açúcar. É detalhada a produção dos BSC e da CBA e os ensaios realizados para caracterização da cinza e dos aglomerantes confeccionados com CBA.

Capítulo 5 – Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos e a análise dos dados. A análise é feita por meio da abordagem dos resultados obtidos, identificando a coerência destes com o que foi encontrado na bibliografia.

Capítulo 6 – Nesta parte, é realizada a conclusão perante os resultados obtidos. É apresentada a conclusão sobre a eficácia da empregabilidade da CBA em matrizes de cimento.

Por fim, são apresentadas informações levantadas referentes à revisão bibliográfica utilizada como fundamentação teórica deste estudo.

2 OBJETIVOS DA INVESTIGAÇÃO

O objetivo deste estudo é analisar a viabilidade de se produzir um novo material e empregá-lo como pozolana na produção de matrizes cimentantes, substituindo parcialmente o cimento Portland. O material em questão é a cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA).

Como objetivos específicos, são destacados:

- Estudar a utilização de bagaço da cana-de-açúcar e de argila na produção de pozolana;
- Avaliar as proporções de argila e bagaço na produção de blocos sólidos combustíveis (BSC);
- Produzir e caracterizar a CBA;
- Produzir matrizes cimentantes utilizando a CBA;
- Avaliar a reatividade pozolânica da CBA, por meio de ensaios com pastas de cimento/pozolana e cal/pozolana;
- Analisar os resultados obtidos nos ensaios realizados e avaliar a reatividade pozolânica da CBA;
- Produzir matrizes cimentantes utilizando metacaulim, avaliar sua reatividade pozolânica e comparar os resultados obtidos com a CBA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIMENTO

3.1.1 Definição

Cimento é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991) como aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer, podendo, se necessário, adicionar determinadas quantidades de sulfato de cálcio.

O cimento Portland é um material de construção utilizado principalmente para produção de argamassa e concreto. Sua propriedade de aglomerante hidráulico é caracterizada pela fácil reação com a água, em que ocorre a hidratação de seus compostos, formando novos produtos de características interessantes, como resistência mecânica e durabilidade.

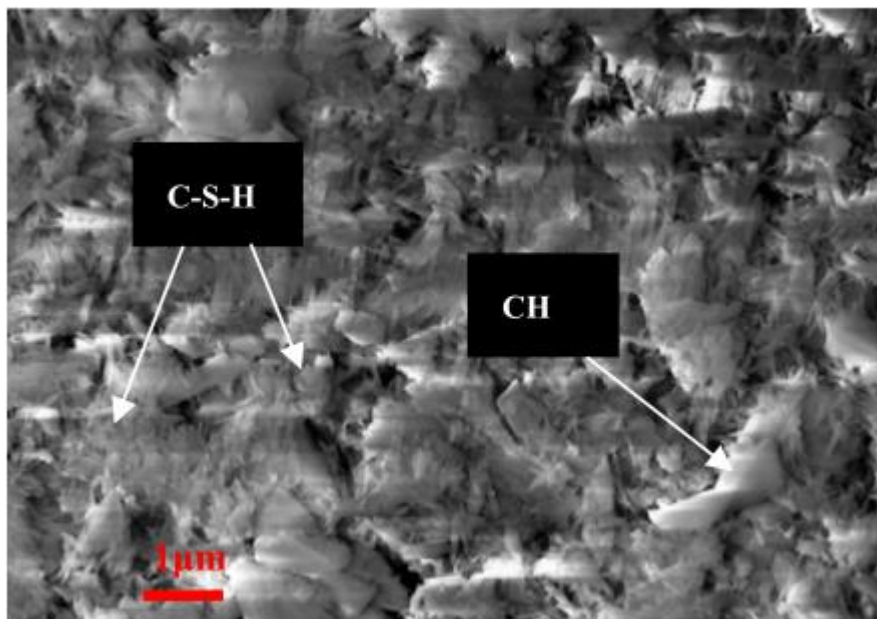
As matérias-primas utilizadas na produção de cimento são argila e calcário. Na indústria, estes materiais passam pelos fornos rotativos em temperaturas que podem variar de 1300 a 1450 °C, originando o clínquer (CAO et al., 2016).

3.1.2 Reações de hidratação do cimento

Quando hidratados, os compostos de silicatos e aluminatos presentes no cimento, como silicato tricálcico (C_3S) e aluminato tricálcico (C_3A), originam compostos à base de cálcio, como o silicato cálcico hidratado $((CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_n)$, muitas vezes representado em estudos pela abreviação C-S-H. Outro composto formado na hidratação do cimento é o hidróxido de cálcio, conhecido como portlandita, que é responsável pelo controle do pH da matriz, mas não desempenha função mecânica (DWIVEDI et al., 2006). A portlandita possui fórmula química $Ca(OH)_2$, que é geralmente representada pela abreviação CH.

O cimento Portland, se totalmente hidratado, pode produzir uma quantidade de portlandita que atinge até 28% de sua própria massa (SABIR; WILD; BAI, 2001). A Figura 1 mostra a imagem da microestrutura de uma argamassa de cimento produzida no estudo de Fan et al. (2016), em que podem ser visualizados o gel de C-S-H e CH.

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura de uma argamassa de cimento



Fonte: Fan et al. (2016).

A reação de hidratação ocorre ao longo do tempo, a qual é responsável pelas características mecânicas no estado endurecido. A relação água/aglomerante é um fator importante no comportamento do material quanto à resistência mecânica, pois influencia na presença de poros no interior da mistura (DONATELLO et al., 2010). Em estudos como os de Tironi et al. (2012) e Cordeiro, Tavares e Toledo Filho (2016) foram utilizadas relações água/aglomerante entre 0,50 e 0,52 na produção de argamassas e pastas à base de cimento.

3.2 ADIÇÕES MINERAIS

3.2.1 Definição

Adições minerais são produtos adicionados a matrizes cimentantes com a finalidade de modificar suas características (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1990).

A utilização de adições na produção de matrizes cimentantes é uma tendência no desenvolvimento tecnológico. Quando adicionados adequadamente, estes materiais podem auxiliar em propriedades inerentes às características reológicas no estado fresco, resistência mecânica, redução de poros e maior durabilidade no estado endurecido.

Sua utilização pode se dar em pastas, argamassas e concretos. Uma prática corriqueira e confiável adotada atualmente é utilizar adições minerais em obras de concreto, a fim de reduzir o calor de hidratação do cimento, a retração e o consumo de cimento (MERMERDAŞ et al., 2012).

As adições minerais podem ser classificadas como inertes e reativas. No primeiro caso, a adição tem efeito físico na matriz e, no segundo, a adição possui efeitos físico e químico, que serão explicados mais a frente. As adições reativas podem ser classificadas como hidráulicas e/ou pozolânicas. Quando hidráulica, a adição é capaz de reagir por si só com a água, originando novos compostos hidratados na mistura. Quando a adição é dita pozolânica, é capaz de reagir com os produtos de hidratação do cimento, aumentando a concentração de compostos hidratados na matriz.

3.3 MATERIAIS POZOLÂNICOS

3.3.1 Definição

Materiais pozolânicos são compostos silicosos ou silicoaluminosos que possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, ou seja, não reagem quimicamente em meio isolado. Contudo, se processados em pequenas dimensões e na presença de água, reagem com hidróxido de cálcio em temperatura ambiente, formando compostos que adquirem propriedades hidráulicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1990).

A pozolana deve possuir certas características para ser adequadamente reativa: conter alta porção de sílica (SiO_2) ou sílica + alumina (Al_2O_3) no estado amorfo e ser fino (TASHIMA, 2006).

A pozolana pode ser classificada com natural ou artificial, as quais são diferenciadas pela origem do material.

Pozolana natural

Quando se trata de uma pozolana natural, o material é originado de rochas vulcânicas ou sedimentares (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992). A rocha mãe pode sofrer processo de degradação natural, através de agentes físicos que reduzem o tamanho dos grãos e partículas ou processos mecânicos de britagem, moagem e peneiramento, atingindo dimensões microscópicas. Estes processos dão origem a materiais com reatividade pozolânica significativa.

Pozolana artificial

Materiais pozolânicos artificiais são aqueles obtidos por meio de processos térmicos ou subprodutos de processos industriais. No primeiro caso, utiliza-se uma matéria-prima de origem mineral, como argila ou carvão mineral, os quais passam por processo de calcinação, em temperaturas que variam de 500 a 900 °C, para alteração das características químicas de sua microestrutura. Os produtos obtidos são pozolanas artificiais, como argila calcinada e cinza volante (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992).

Metacaulim

O metacaulim é uma pozolana artificial obtida por meio da calcinação de argilas caulíníticas e atualmente é um produto industrializado (PEREIRA et al., 2015). O metacaulim começou a ser aplicado em estruturas de grande porte em 1962, quando foi incorporado ao concreto utilizado na barragem de Jupia, usina hidrelétrica que forma o Complexo Urubupungá, na região sudeste do Brasil (PERA, 2001).

Na produção do metacaulim, a calcinação deve ocorrer entre 600 e 800 °C, para que a água ligada quimicamente à estrutura cristalina da caulinita seja expulsa, destruindo a estrutura, tornando-a amorfa (MERMERDAŞ et al., 2012). Após sua calcinação, a estrutura é desformada, formando óxidos de silício e alumínio na fase amorfa, proporcionando alta reatividade com a portlandita. Segundo Sabir, Wild e Bai (2001), temperaturas de calcinação acima de 850 °C provocam a formação de compostos cristalinos estáveis, reduzindo sua reatividade.

Comparada a outras pozolanas, a reatividade do metacaulim é mais significativa em detrimento da alta concentração de sílica e alumina em sua composição (BADOGIANNIS et al., 2015). No estudo de Istuque et al. (2016), por exemplo, a soma de sílica e alumina na composição do metacaulim utilizado atingiu 93,86%, sendo 58,39% de sílica e 35,47% de alumina, sendo considerado um material de alta reatividade pozolânica.

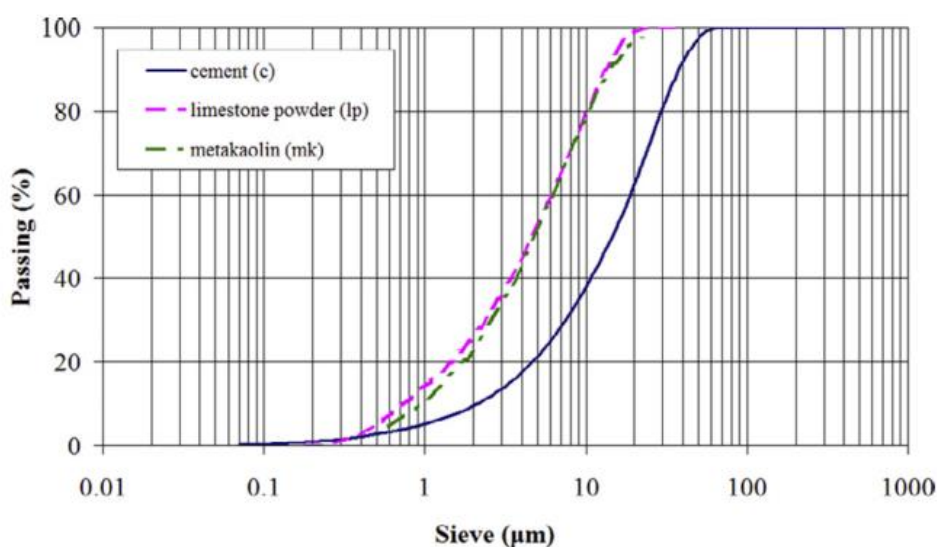
Gharzouni et al. (2015) utilizaram 4 tipos de metacaulim em seu estudo, em que a quantidade de material amorfo variou de 94 a 98,8%. Esta grande quantidade de material amorfo de sua estrutura promove uma maior taxa de formação de fases hidratadas.

Contudo, a distribuição granulométrica e a superfície específica do material também são fatores preponderantes para se obter um material com boas propriedades (TIRONI et al., 2012). Segundo Cordeiro et al. (2009), a reatividade pozolânica do material aumenta conforme a superfície específica se eleva e o diâmetro da partícula diminui. Em misturas de

cimento e adições minerais reativas, é necessário elevar ou reduzir a relação água/aglomerante para se manter uma trabalhabilidade constante, dependendo da superfície específica e da porosidade da adição (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2006).

Badogiannis et al. (2015) compararam a distribuição granulométrica entre cimento Portland e metacaulim, e confirmaram que a pozolana é mais fina, como mostra a Figura 2. Além do desempenho como adição, Badogiannis et al. (2015) ressaltam que o metacaulim favorece o conceito de construção sustentável, por emitir menor quantidade de CO_2 que o cimento no processo produtivo. Comparando sua temperatura de calcinação com a temperatura atingida na produção de clínquer, a diferença pode atingir 700°C .

Figura 2 – Distribuição granulométrica do metacaulim e do cimento Portland



Fonte: Badogiannis et al. (2015).

Grande parte dos estudos sobre o metacaulim visam avaliar o teor ótimo de substituição parcial de cimento Portland pelo material em sistemas binários ou ternários, de forma a se obter melhores propriedades em matrizes cimentantes. No estudo de Antoni et al. (2012) foi possível atingir uma substituição de 45% de cimento por 30% de metacaulim e 15% de calcário, promovendo uma resistência 15% maior que a argamassa com 100% de cimento aos 28 dias.

3.3.2 Produção de aglomerantes com materiais pozolânicos por meio de reação pozolânica

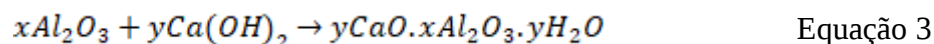
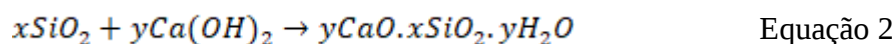
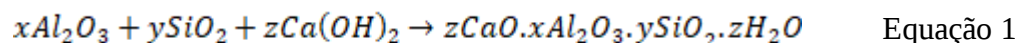
Atualmente, os materiais pozolânicos têm sido alvos de estudos em detrimento de suas interações em matrizes cimentantes. Suas composições os tornam muito interessantes em misturas de cimento Portland, uma vez que as fases hidratadas obtidas pelas reações pozolânicas proporcionam benefícios à matriz (DONATELLO et al., 2010).

A maioria dos estudos relacionados à aplicação de pozolana em matrizes cimentantes se baseia na análise do comportamento de pastas e argamassas produzidas com substituição parcial de cimento pela pozolana, como por exemplo, os estudos de Antoni et al. (2012), Scrivener e Kirkpatrick (2008), Frías, Villar e Savastano (2011), Tironi et al. (2014) e Moraes et al. (2015).

A pozolana age de forma física e química na matriz. No primeiro caso, a adição pode preencher vazios não ocupados anteriormente pelos agregados da mistura por meio de rearranjo das partículas, tornando a argamassa mais homogênea e resistente, de modo a reduzir a exsudação e aumentar a coesão, processo chamado de efeito fíler (CORDEIRO et al., 2008). Outro fenômeno decorrente destas adições é o efeito nucleação, em que ocorre aumento da velocidade de hidratação das partículas de cimento Portland, produzindo ainda mais portlandita, que posteriormente será consumida na reação pozolânica (TASHIMA, 2012).

A ação química da pozolana ocorre por meio da reação pozolânica, que ocorre entre a pozolana, a portlandita e a água. A substituição parcial do cimento Portland pela pozolana eleva a velocidade de hidratação das partículas de cimento e, por conseguinte, promove uma rápida liberação de portlandita que, por sua vez, reage com a pozolana e forma novos produtos hidratados (MATIAS; FARIA; TORRES, 2014).

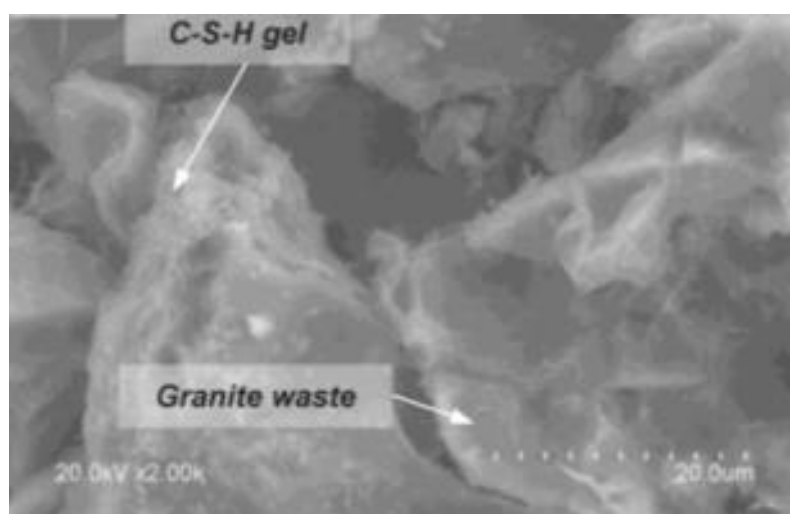
A reação pozolânica ocorre em temperatura ambiente, quando os óxidos de silício e alumínio com estrutura amorfa presentes na pozolana interagem com o hidróxido de cálcio, formando silicatos e aluminatos cálcicos hidratados (C-S-H, C-A-H e C-A-S-H) (TIRONI et al., 2014). O processo de reação pozolânica é regido pelas Equações 1, 2 e 3.



Em que x, y e z são números reais positivos.

A Figura 3 indica os produtos formados pela reação pozolânica em uma pasta de cal e resíduo de granito como pozolana, confeccionada nos estudos de Medina et al. (2016), mostrando a formação de compostos semelhantes ao C-S-H mostrado em Fan et al. (2016) (Figura 1).

Figura 3 – Formação de CSH em pastas de cal/pozolana observadas em MEV



Fonte: Adaptado de Medina et al. (2016).

O comportamento final do material endurecido é resultado de diversos fatores, os quais se relacionam com a reatividade da pozolana, a qualidade do cimento e a proporção entre os materiais. Segundo Tironi et al. (2013), as relações água/aglomerante e pozolana/cal, a superfície específica da pozolana e a temperatura de cura do material afetam as características no estado endurecido.

Tashima (2006) afirma que somente relações água/cimento inferiores a 0,50 permitem que a atividade pozolânica seja significativa, pois valores maiores que este resultam em matrizes porosas, fazendo com que a reação pozolânica seja menos evidente.

3.4 CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

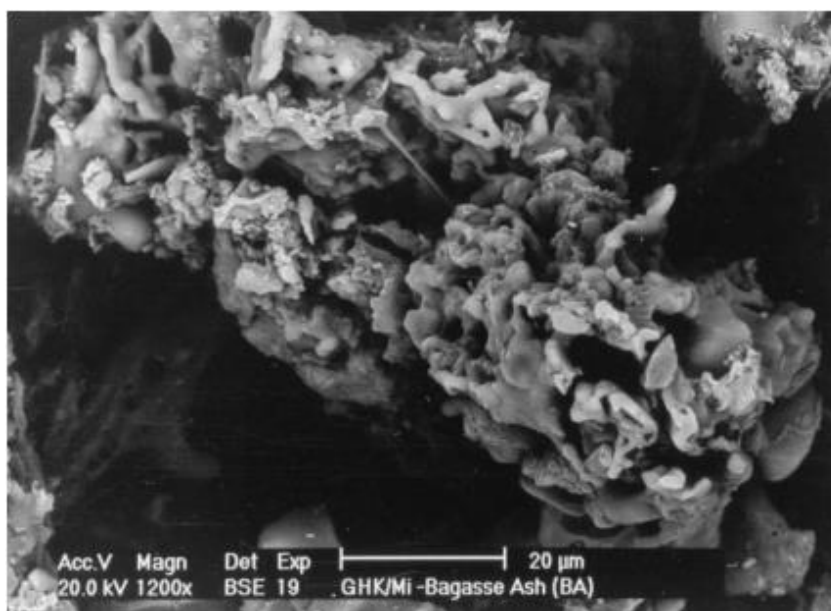
Atualmente o Brasil lidera no ranking de produção mundial da cultura da cana-de-açúcar, com uma produção estimada em 635,6 milhões de toneladas na safra 2017/2018, em uma área de 8,74 milhões de hectares, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2017). As principais atividades realizadas com a cana-de-açúcar são produção de etanol e açúcar.

Um estudo realizado no Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2009) avaliou o potencial do bagaço da cana-de-açúcar para produzir etanol. Dentre os processos tecnológicos apresentados no estudo, o processo mais efetivo produz cerca de 150 litros de etanol por tonelada de bagaço processado, o qual é constituído de pré-tratamento e hidrólise enzimática. Um dos subprodutos produzidos no processo é o bagaço da cana-de-açúcar.

Nos últimos anos, vários estudos foram elaborados com a finalidade de avaliar a reatividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, dos quais muitos obtiveram êxito, como os de Martirena Hernández et al. (1998), Cordeiro et al. (2008), Frías, Villar e Savastano (2011), Pereira et al. (2015), Cordeiro, Tavares e Toledo Filho (2016), dentre outros.

A cinza obtida pela calcinação adequada do bagaço da cana-de-açúcar, chamada de CBC, pode conter altos teores de sílica reativa. No estudo de Martirena Hernández et al. (1998), foram utilizadas cinza de casca de arroz (CCA), cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) e cinza da folha da cana-de-açúcar (CFC). As quantidades de sílica nas amostras foram de 71,74%, 72,74% e 59,06% para a CCA, CBC e CFC, respectivamente. A Figura 4 mostra a análise de uma amostra de CBC através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), em que é possível verificar a porosidade da estrutura.

Figura 4 – Imagem de MEV de uma amostra de CBC



Fonte: Martirena Hernández et al. (1998).

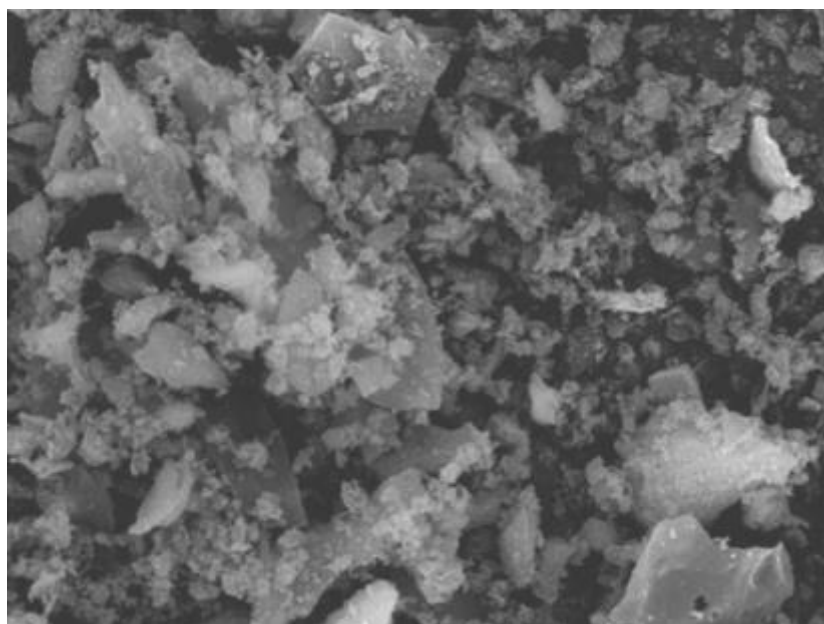
No mesmo estudo, os autores salientaram que a CBC foi coletada já calcinada, não havendo, portanto, controle da queima do material. Foi verificada presença de fases cristalinas de sílica por análise de difração de raios-X (DRX), indicando que possivelmente a temperatura de queima do bagaço possa ter atingido valores maiores que 800 °C. Contudo, o mesmo ensaio indicou presença de material amorfo, provavelmente fases amorfas de sílica. Ensaio de DRX em pastas de cal/CBC indicaram evolução da formação de C-S-H ao longo do tempo, evidenciando a reatividade pozolânica da CBC. Os autores concluíram que a CBC é um material com boa atividade pozolânica, mas altas temperaturas ou calcinações incompletas podem provocar o surgimento de quartzo no composto, aumentando sua cristalinidade. Além disso, outro fator que altera a reatividade do material, segundo os autores, é a presença de carbono e matérias que sofreram combustão incompleta.

Frías, Villar e Savastano (2011) utilizaram em seu estudo três cinzas de bagaço calcinadas de formas diferentes. A cinza 1 foi calcinada em forno elétrico. O processo de queima foi primeiramente na temperatura de 400 °C por 20 minutos e, em seguida, em 800 °C por 60 min, a uma taxa de 10 °C por minuto. A cinza 2 foi obtida já queimada em caldeiras de indústrias sucroalcooleiras, onde a temperatura de queima é próxima a 800 °C. A cinza 3 foi obtida pela fumaça da queima do bagaço, onde foram atingidas temperaturas próximas a 300 °C. O ensaio de granulometria a laser indicou que as cinzas 1 e 3 possuíam granulometrias

semelhantes, com máxima densidade de distribuição de 18 μm , enquanto a cinza 2 apresentou o valor de 45 μm . O ensaio de fluorescência de raios-X indicou que as 3 cinzas possuíam os mesmos óxidos, mas em proporções diferentes. Os principais óxidos foram de silício e alumínio. O ensaio de fixação de cal indicou que as cinzas 1, 3 e 2 possuíam grande, média e nenhuma reatividade, respectivamente. Os autores concluíram que a queima em temperatura controlada é fundamental para a boa atividade pozolânica da CBC, de forma que sejam removidas impurezas e sejam formados materiais com estrutura amorfa.

Pereira et al. (2015) realizaram em seu experimento o processo de autocombustão no bagaço da cana-de-açúcar, o mesmo realizado por Tashima et al. (2012). O processo se iniciou com a colocação de aproximadamente 10 kg de bagaço no forno, então o material foi incinerado por fogo a gás, por um período de 10 minutos. A partir daí, o fornecimento de calor foi interrompido, mantendo-se a autocombustão por um período de 12 a 14 horas. Após a queima, a superfície não queimada foi retirada e a cinza coletada. A CBC passou por processo de moagem, em que foi utilizado um moinho de esferas de aço, que possuía 684 esferas de aço, contabilizando 51,5 kg. Os autores optaram por moer a CBC a cada 5 kg, para que o processo se tornasse mais eficaz. Foram coletadas amostras moídas a cada 5 minutos, até atingir o tempo de moagem final de 50 minutos. A Figura 5 mostra a CBC por MEV, após processo de moagem. O resultado mostrou que aos 50 minutos de moagem, obteve-se $D_{50}=25,1 \mu\text{m}$, sendo este o tempo de moagem adotado no estudo. A composição química da CBC indicou 78,59% de sílica e 4,47% de alumina. Por meio de ensaios de resistência com argamassas, os autores concluíram que a CBC obtida por autocombustão mostrou boa reatividade pozolânica, podendo ser utilizada em matrizes cimentantes.

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da CBC moída por 50 minutos



Fonte: Pereira et al. (2015).

No estudo de Cordeiro, Tavares e Toledo Filho (2016), foram utilizadas duas amostras de CBC. As cinzas 1 e 2 foram coletadas em usinas sucroalcooleiras no Rio de Janeiro e na Bahia, respectivamente, onde foram queimadas nas caldeiras em temperaturas próximas a 800 °C. O ensaio de fluorescência de raios-X mostrou que as cinzas possuíam teor de sílica e alumina acima de 70%. Por meio de ensaios de difração de raios-X, os autores observaram que a reatividade pozolânica das cinzas é proporcional ao teor de compostos amorfos. Os autores concluíram que a CBC pode contribuir em larga escala como material pozolânico, desde que haja um bom processamento do material.

Frías et al. (2017) desenvolveram sistemas ternários substituindo 20% de cimento Portland por uma cinza composta de bagaço e de folha da cana-de-açúcar em proporções iguais. A cinza foi produzida de duas maneiras diferentes. A primeira cinza (nomeada de BIOI) foi produzida em uma indústria sucroalcooleira brasileira, onde passou por moagem e queima entre 700 e 800 °C, sendo misturadas quantidades iguais de folha e bagaço da cana-de-açúcar. A segunda cinza (BIOL) foi produzida em laboratório, onde foram misturadas a folha e o bagaço da cana com relação 1:1 em massa e calcinadas em forno elétrico a 700 °C por 90 minutos. Ensaio de FRX indicaram maiores teores de SiO_2 e Al_2O_3 na cinza BIOI, cerca de 20% a mais que na cinza BIOL. Ensaio de DRX indicaram a presença de compostos cristalinos como quartzo, calcita e grafita na cinza BIOL, enquanto na BIOI foram

encontrados quartzo, cristobalita e hematita. Os autores atribuíram estas diferenças em detrimento da variabilidade envolvida nas diferentes amostras de cana-de-açúcar coletadas e a contaminação de solo nas amostras durante a coleta.

Foram realizados ensaios de fixação de cal com as cinzas, cujos resultados foram comparados com ensaios realizados utilizando sílica ativa. O ensaio foi realizado adicionando 1 grama da cinza em 75 ml solução saturada com portlandita a 40 °C. O cálculo de cal fixada foi realizado com 1, 7, 28 e 90 dias de cura. Os resultados mostraram que as cinzas BIOI e BIOL atingiram um consumo de cal muito próximo à amostra de sílica ativa, cujo valor atingiu cerca de 95% aos 90 dias. Para ambas as cinzas, a concentração de cal caiu de 18 mmol/L para 1 mmol/L após 90 dias, o que mostrou boa atividade pozolânica.

Nos ensaios de DRX em amostras de cal e BIOI foram encontradas fases de C_2ASH_8 localizados nos picos $2\Theta = 7,06^\circ$ e $2\Theta = 14,1^\circ$ e fases C_4AH_{13} que, segundo os autores, são fases metaestáveis conhecidas como produtos de reação em sistemas de metacaulim e portlandita. Isto sugere que durante a coleta da biomassa em campo, o material foi contaminado com argila caulinítica. Ao sofrer processo de calcinação na indústria, a caulinita se transformou em metacaulinita, que é conhecida pela alta reatividade pozolânica. A análise termogravimétrica mostrou comportamentos semelhantes para ambas as amostras. Entre 70 °C e 400 °C, houve grande perda de massa referente às perdas de água das estruturas de fases hidratadas produzidas durante a reação pozolânica. Entre 550 °C e 700 °C houve perda de massa referente à descarbonatação da calcita.

Os autores concluíram que a cinza originada ad mistura de cinza de folha e cinza de bagaço da cana-de-açúcar na proporção 1:1 é científica e tecnicamente viável para a produção de aglomerantes ecoeficientes. Contudo, os autores alertam sobre uma possível contaminação de solo na biomassa durante a coleta e estocagem.

3.5 ARGILA CALCINADA

3.5.1 Definição

A NBR 12653 define argila calcinada como uma pozolana artificial proveniente da calcinação de argilas submetidas a temperaturas entre 500 e 900 °C, garantindo sua reatividade com o hidróxido de cálcio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992).

Solos argilosos provenientes de depósitos de fundos de rios, de indústrias de cerâmicas ou de jazidas naturais (Figura 6) podem conter significantes teores de óxidos de silício e alumínio na forma reativa, se forem tratados termicamente.

Figura 6 – Jazida natural de argila



Fonte: Almenares et al. (2017).

Argilas cauliníticas desenvolvem boa reatividade pozolânica quando são calcinadas devido à formação de fase amorfa reativa denominada metacaulinita (MK). Durante a decomposição térmica das argilas, a água é liberada para o ambiente, ao invés do CO_2 , que é liberado durante a descarbonatação de calcário no processo de produção de clínquer (SABIR; WILD; BAI, 2001).

3.5.2 Utilização de argila calcinada como pozolana em matrizes cimentantes

Nunca houve interesse em pesquisas com materiais cimentantes suplementares como na última década, devido à relação oferta/demanda que envolve as questões ambientais mundiais. Uma das mais promissoras alternativas envolvidas nestas pesquisas é a utilização de argila calcinada para se obter um produto com propriedades pozolânicas, o qual pode ser adicionado a matrizes cimentantes (HOLLANDERS et al., 2016).

A calcinação de argilas já é um assunto bastante disseminado nas pesquisas, devido à abundância de jazidas de argila em todo o mundo, promovendo o interesse em utilizá-las como fonte de matéria-prima na produção de materiais cimentantes. As jazidas de argila

podem ser fontes de grandes quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 . Após o processo de calcinação, grande parte das impurezas e matéria orgânica são perdidas, restando sílica, alumina e pequenos teores de carbono e quartzo (ZENG et al., 2014).

Muitos estudos têm mostrado efetividade na calcinação de argilas, principalmente argilas cauliníticas, que dão origem ao metacaulim. Podem ser citados os experimentos de Mermerdas et al. (2012), Tironi et al. (2014), Alujas et al. (2015), Shafiq et al. (2015), Avet et al. (2016), Hollanders et al. (2016), entre outros.

Mermerdas et al. (2012), em seus estudos, coletaram quatro argilas cauliníticas em diferentes jazidas de formações geológicas. Após passarem por ativação térmica, as argilas tiveram suas composições químicas determinadas e foram verificados teores de sílica variando entre 56 e 78% e de alumina entre 16 e 33%. A análise do metacaulim comercial utilizado na mesma pesquisa apontou 53% e 43% de sílica e alumina, respectivamente. Após a caracterização dos materiais, foram produzidos concretos com substituição parcial de cimento por argilas ou metacaulim nos teores de 0, 5, 10, 15, e 20%, em massa. Após análise, verificou-se que todas as substituições resultaram em aumento da resistência mecânica aos 90 dias, quando comparadas ao traço sem substituição. Os autores concluíram que todas as argilas promoveram comportamento similar ao metacaulim comercial e a substituição mais efetiva é de 15%, de acordo com o ganho de resistência dos traços aos 28 e 90 dias.

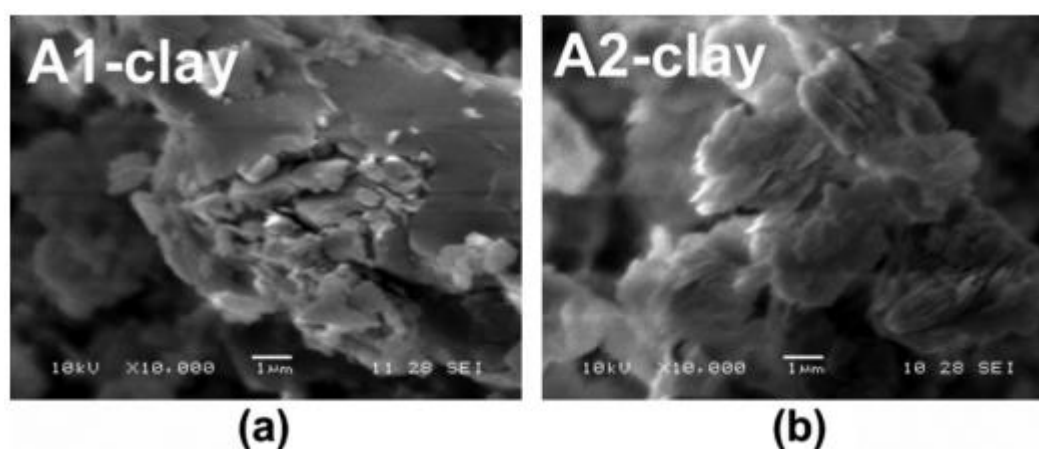
Tironi et al. (2014) calcinaram dois tipos de argilas cauliníticas (denominadas pelos autores de A1 e A2, conforme a Figura 7) de diferentes jazidas na Argentina. O ensaio de fluorescência de raios-X indicou os teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de 82,9% e 82,7% para A1 e A2, respectivamente. Os materiais foram calcinados em forno programável em laboratório. A argila A1 sofreu queima a 700 °C por 30 minutos e A2 foi queimada a 750 °C por 20 min. A temperatura e o tempo de queima, segundo os autores, foram determinados por estudos anteriores, visando a melhor atividade pozolânica para uma substituição de 30% (em massa) de cimento pela argila calcinada.

Os materiais passaram por moagem até que 80% das partículas atingissem diâmetro menor que 45 μm . Após a calcinação, ensaios de caracterização detectaram 93% e 73% de metacaulinita reativa em A1 e A2, respectivamente. Além disso, verificou-se uma maior superfície específica em A2, comparada com A1. Para análise de resistência mecânica, foram produzidas argamassas com substituição de 15 e 30% de cimento Portland (em massa) por A1 ou A2 (4 argamassas), além do traço com 100% de cimento. Aos 90 dias, as argamassas com A2 obtiveram resistências maiores que a mistura com 100% de cimento, enquanto as

argamassas com A1 obtiveram resultados ligeiramente inferiores à argamassa sem substituição.

Para os autores, o nível de substituição ideal é associado à proporção de produtos de hidratação formados, da porosidade e da superfície específica das argilas. Os autores concluíram que a substituição de argila caulinítica calcinada é viável para se obter matrizes cimentantes com boas propriedades mecânicas, além de reduzir emissões de CO₂.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura das argilas cauliníticas A1 (a) e A2 (b).



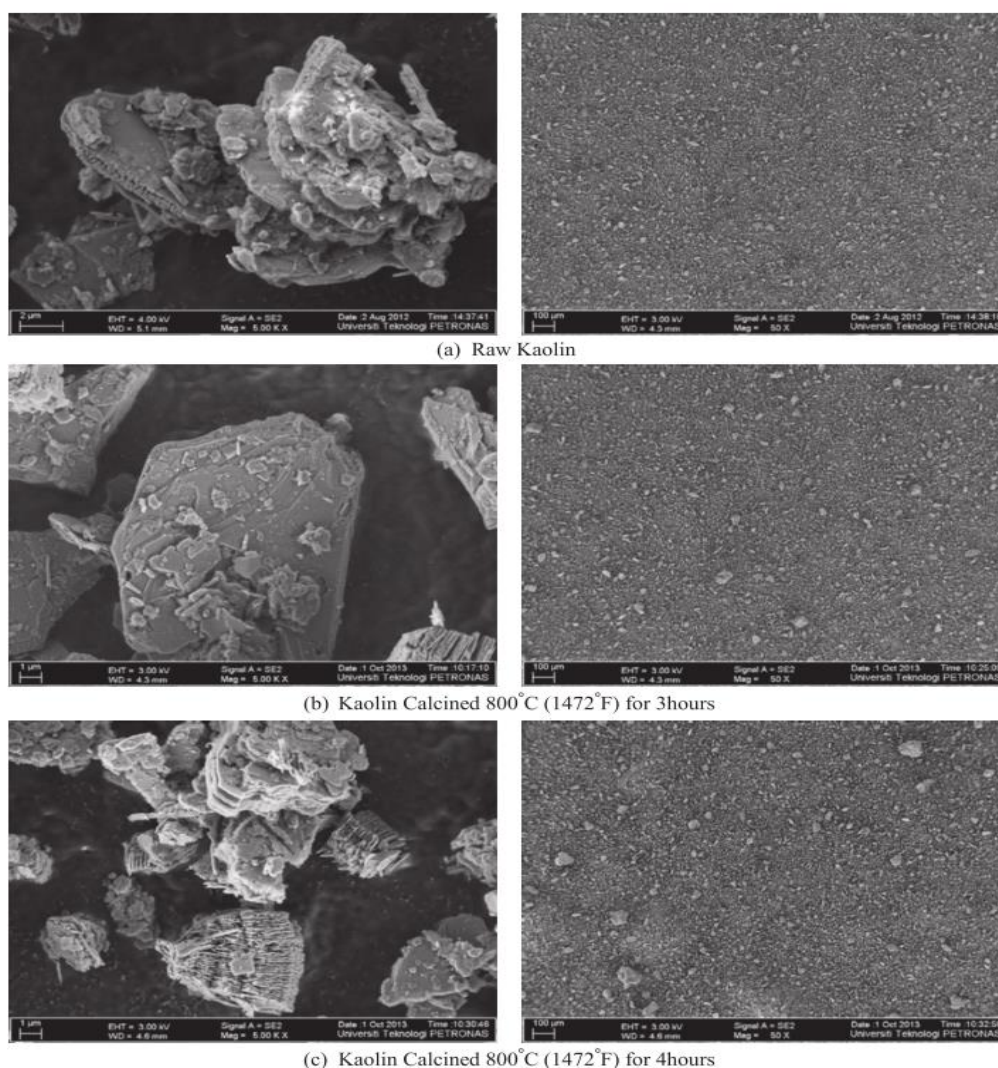
Fonte: Tironi et al. (2014).

No estudo de Alujas et al. (2015), o objeto de estudo foi uma argila bruta coletada em uma jazida, na província de Villa Clara, em Cuba. A argila era composta principalmente por caulinita e esmectita, além de quartzo e feldspato em menor quantidade. A composição química da argila bruta indicou a presença de 43,89% de SiO₂ e 24,73% de Al₂O₃. Antes da calcinação, a argila foi levada ao aquecimento em 80 °C por 48 horas sob recirculação de ar e em seguida passou por moagem por 30 segundos em um moinho de discos. Após esta etapa, a argila foi calcinada em um forno programável. Foram produzidas argilas calcinadas com diferentes temperaturas de queima, variando entre 500 e 1000 °C, durante 60 minutos. Para as argilas calcinadas em temperaturas próximas de 600 °C, verificou-se alta superfície específica, desidroxilação completa da caulinita e decomposição incompleta. Para temperaturas próximas de 800 °C, foram averiguadas estruturas amorfas e decomposição parcial. Em temperaturas acima de 925 °C, a argila adquiriu estrutura cristalina e baixa superfície específica.

Os autores concluíram que, para as temperaturas analisadas, quanto maior for a temperatura de calcinação, maior será o diâmetro médio das partículas e menor será a superfície específica da argila. Acredita-se que isso ocorra por aglomeração e preenchimento dos poros da argila em altas temperaturas. Por fim, foram produzidas pastas de cal/argila e argamassas de cimento/argila. Os resultados indicaram que as argamassas com substituição de 30% em massa de cimento por argila atingiram resistências à compressão semelhantes à argamassa com 100% de cimento. Os autores concluíram que a argila calcinada a 800 °C adquire a melhor reatividade pozolânica.

No estudo de Shafiq et al. (2015), uma argila caulinítica foi calcinada em temperaturas entre 600 °C e 800 °C, por períodos entre 1 e 5 horas. A Figura 8, de Shafiq et al. (2015), mostra a diferença entre a argila caulinítica bruta e a mesma após a calcinação em 800 °C em períodos de 3 e 4 horas. Ensaios de difração de raios-X nas amostras calcinadas mostraram redução da intensidade dos picos ($2\theta=8^\circ$ e $2\theta=27^\circ$) referentes a estruturas cristalinas a 800 °C, principalmente para 3 e 4 horas de calcinação. Segundo os autores, esta análise evidencia o aumento de fases desordenadas na argila calcinada, comparada à bruta. Ensaios de fixação de cal mostraram que a argila calcinada por 3 horas a 800 °C promoveu um consumo de 1,32 gramas de portlandita por grama de argila, sendo considerada a mais reativa de todas pelos autores.

Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura da argila caulínica bruta (a), calcinada por 3 horas (b) e calcinada por 4 horas (c)



Fonte: Adaptado de Shafiq et al. (2015).

Hollanders et al. (2016) realizaram tratamento de ativação térmica em 8 argilas, sendo 4 caulínicas, 3 esmectíticas e 1 ílítica, utilizando forno elétrico com temperatura variando entre 500 e 900 °C. Segundo os autores, foi preciso retirar grandes quantidades de impurezas das argilas esmectíticas e ílítica, uma vez que estas impurezas atingiam até 50% da composição. Foi determinado o teor de cal fixada em pastas de argila e cal. Em uma das amostras com argilas caulínicas calcinadas a 700 °C, o consumo foi de 1,75 grama de portlandita por grama de argila. Em outra pasta produzida com argila caulínica calcinada a 800 °C, o consumo atingiu 1,6 grama de portlandita por grama de argila. Contudo, a 800 °C, as argilas esmectíticas adquiriram reatividade semelhante às caulínicas, mostrando

significante reatividade. As melhores temperaturas de queima, segundo os autores, são de 700 a 800 °C para as argilas cauliníticas e esmectíticas e 900 °C para as ílticas. Finalmente, os autores concluíram que o grau de reatividade depende da amorficidade estrutural das pozolanas e que as argilas mais reativas são as cauliníticas, seguidas pelas esmectíticas e, por último, a íltica.

No estudo de He, Makovicky e Øsbæck (1995) também verificou-se que argilas ílticas possuem baixa atividade pozolânica. Os autores calcinaram uma argila íltica nas temperaturas de 650 °C, 790 °C e 930 °C por 100 minutos. Para cada amostra de argila calcinada, foram realizados ensaios de caracterização química e física e foram produzidas argamassas com substituição parcial de cimento por argila íltica calcinada. Resultados de difração de raios-X mostraram que mesmo à temperatura de 930 °C os principais picos referentes à ílita permaneceram nas amostras. Contudo, na argila calcinada a 930 °C houve maior ocorrência de fases amorfas que as outras argilas. A superfície específica sofreu considerável redução com o aumento da temperatura de calcinação, resultante da aglomeração das partículas e fechamento dos poros em altas temperaturas.

Ainda no mesmo estudo, foram produzidas argamassas com substituição de 30% de cimento pela argila íltica calcinada, com relações aglomerante/areia de 1:3 e água/aglomerante de 0,6. Os resultados de resistência à compressão aos 91 dias indicaram que a argamassa produzida com argila calcinada a 930 °C atingiu uma resistência 10% menor que a argamassa produzida com 100% de cimento.

Fernandez, Martirena e Scrivener (2011) também realizaram a comparação da atividade pozolânica de argilas cauliníticas, ílticas e esmectíticas. As argilas foram calcinadas nas temperaturas de 600 °C e 800 °C em estufa com temperatura controlada durante 1 hora. Após a calcinação, as 3 argilas adquiriram teor de SiO_2 e Al_2O_3 maiores ou próximos de 80%. A argila caulinítica não apresentou quantidade significativa de Fe_2O_3 , enquanto as argilas íltica e esmectítica apresentaram teor de 5,04% e 3,96%, respectivamente. Ensaio de difração de raios-X indicaram que a argila caulinítica calcinada a 600 °C não apresentou picos referentes à caulinita, evidenciando uma grande perda de cristalinidade da amostra, enquanto a argila calcinada a 800 °C não demonstrou variação na sua composição química. Para as argilas íltica e esmectítica, a variação da temperatura de calcinação não influenciou de forma considerável a composição química da amostra, mantendo-se uma estrutura cristalina.

Foram produzidas pastas de cal com proporção cal/argila de 7:3 e relação água/aglomerante de 0,4. Ensaio de determinação de teor de cal nas amostras indicaram que

a pastas de argilas cauliníticas calcinadas a 600 °C e 800 °C consumiram grande quantidade de portlandita, seguidas da pasta com argila esmectítica calcinada a 600 °C. As outras pastas apresentaram teor de portlandita próximo à pasta controle de cimento. Os autores concluíram que a argila caulinítica possui maior potencial de atividade pozolânica, em detrimento do maior teor de grupos hidroxila que favorecem a amorfização da estrutura cristalina durante o processo de calcinação.

3.5.3 Argamassas de sistemas ternários de argila calcinadas e outras pozolanas

O estudo envolvendo a produção de pastas e argamassas com pozolanas em sistemas ternários vem aos poucos sendo realizado com o objetivo de investigar a otimização dos materiais conhecidos no meio. A utilização de misturas de materiais finos e sólidos com propriedades pozolânicas se mostra como uma alternativa na redução do consumo de cimento na produção de concretos e argamassas. A aplicação destes materiais, além de melhorar as características do produto resultante, também contribui para o desenvolvimento tecnológico sustentável no âmbito da construção civil.

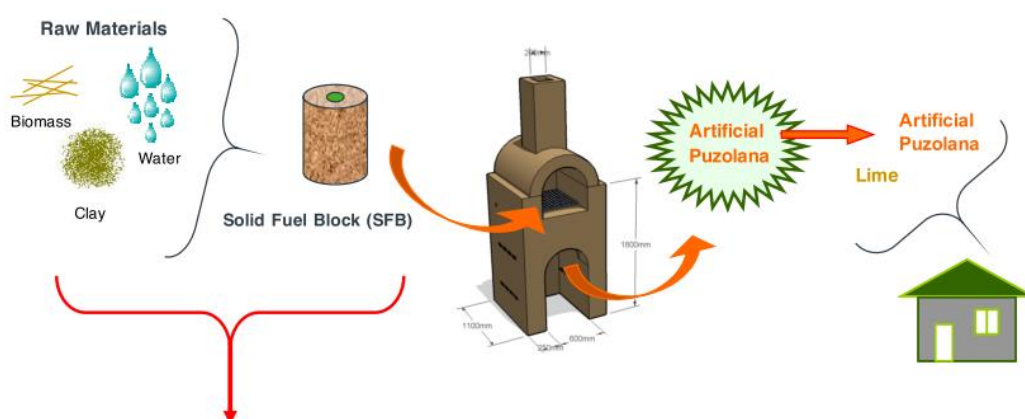
Frías et al. (2005) misturaram folha de cana-de-açúcar e argila, com 20% e 30% de argila em massa. As misturas foram queimadas em temperaturas de 800 °C e 1000 °C, obtendo no total 4 cinzas diferentes. Todas as cinzas apresentaram teores de sílica e alumina maiores que 75%. Foram produzidas pastas misturando-se 1 g de pozolana em 75 ml de uma solução saturada de cal. As pastas passaram por cura a 40 °C e foram ensaiadas para determinação do teor de cal fixada. Como resultado, os autores verificaram que todas as cinzas obtiveram alta reatividade pozolânica e que o teor de cal fixada variou de acordo com o teor de argila e a temperatura de calcinação. Os autores concluíram que a cinza produzida com 20% de argila a 800 °C e 80% de cinza de folha atingiu o maior teor de cal fixada, consumindo 56% da cal em apenas 24 horas de cura.

Said-Mansour et al. (2011) estudaram vários tempos e temperaturas de calcinação de argila caulinítica para produzir argamassas com cimento, argila calcinada e calcário. Ensaios de difração de raios-X em amostras de diferentes temperaturas e tempos indicaram que a argila calcinada a 850 °C por 3 horas foi a amostra com maior redução dos picos de caulinita. Na mesma amostra houve o aparecimento de uma curva característica de fases amorfas entre $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$. Foram preparadas argamassas produzidas com a argila calcinada e calcário como substituintes parciais de cimento em diferentes proporções, mantendo-se

constantes as relações água/aglomerante e aglomerante/areia, que foram 0,5 e 1:3, respectivamente. Os resultados indicaram que a mistura com 80% de cimento, 15% de argila calcinada e 5% de calcário promoveu um aumento de 19% da resistência à compressão em relação à dosagem com 100% de cimento, aos 28 dias de cura.

Martirena et al. (1999) citados por Martirena e Scrivener (2015) produziram blocos compactados, compostos de argila crua e folha da cana-de-açúcar triturada, os quais chamaram de blocos sólidos combustíveis (BSC). Utilizando um forno semelhante ao descrito em Martirena et al. (2006), eles calcinaram os blocos entre temperaturas de 800 a 900 °C, obtendo uma cinza com grande atividade pozzolânica. Segundo os autores, temperaturas acima de 850 °C promoveram a formação de compostos cristalinos na mistura. O processo de obtenção da pozolana composta por argila calcinada e folha da cana (biomassa) é o mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Processo de produção da cinza de folha de cana-de-açúcar e argila calcinada



Understanding clay activation and pozzolanic reactivity

Fonte: Martirena e Scrivener (2015).

Scrivener et al. (2017) produziram um novo material, o qual chamaram de cimento de calcário e argila calcinada, ou LC³, referente ao termo em inglês (*calcined clay limestone cement*). Inicialmente, os autores calcinaram argilas com diferentes teores de caulinita. Os autores combinaram as argilas calcinadas a 800 °C com calcário, com o objetivo de substituir o clínquer de cimento Portland. O cimento produzido no estudo foi chamado de LC³-50, que

consistiu em um cimento composto de 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gesso. Este cimento foi produzido com diversas argilas, as quais possuíam teor de caulinita variando de 0% a 95% na composição.

Foram produzidas argamassas com relação água/aglomerante de 0,5 e relação aglomerante/areia de 1:3. Aos 90 dias, as argamassas produzidas com argila sem caulinita atingiram resistência à compressão de 45 MPa, enquanto as argamassas de argila com 95% de caulinita atingiram valores próximos de 70 MPa. Segundo os autores, misturas em que se utiliza somente argila calcinada como pozolana aceitam até 30% de substituição de cimento e, utilizando uma mistura de argila calcinada e calcário, a substituição pode atingir 50%.

Há estudos que também investigaram a substituição de cimento por misturas de argilas calcinadas e materiais inertes. Mechti et al. (2014) desenvolveram um método numérico para estudar a influência de misturas de areia finamente moída e argila calcinada como substituinte de cimento. A argila utilizada no estudo possuía cerca de 85% de SiO_2 e Al_2O_3 e foi calcinada nas temperaturas de 650 °C e 750 °C durante 5 horas em uma estufa programável. Para ambas temperaturas de calcinação, o ensaio de difração de raios-X indicou desaparecimento dos picos de caulinita ($2\theta=25^\circ$ e $2\theta=35^\circ$), confirmando a transformação da caulinita em fases amorfas.

A areia foi triturada em um moinho de bolas até atingir diâmetros menores que 40 μm . O ensaio de caracterização mostrou que a estrutura da areia se manteve cristalina após a moagem, com cerca de 95% de SiO_2 . Foram produzidas argamassas com substituição de 20% do cimento pela areia e, embora a estrutura da areia tenha se apresentado inerte, os resultados de resistência mecânica indicaram que a areia promoveu aumento de 20% de resistência na argamassa aos 90 dias, comparada à argamassa com 100% de cimento.

Por fim, o método numérico mostrou que a argamassa produzida com 80% de cimento, 15% de areia e 5% de argila calcinada apresentou um acréscimo de 10% na resistência à compressão, se comparado com a argamassa com 100% de cimento.

No estudo de Krishnan et al. (2018), foi analisado o comportamento de pastas e argamassas com substituição e cimento por misturas de argila calcinada e pó de pedra. A argila foi calcinada em temperaturas inferiores a 900 °C para impedir a formação de cristais de mulita e cristobalita, que não são reativas. Ensaio de difração de raios-X indicaram presença de material amorfo devido à curva presente entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$. Foram utilizadas 2 amostras de pó de pedra (denominadas de KG e BA), provenientes de localidades

diferentes. Ambas passaram por processo de moagem para aumento da finura e da superfície específica. Ensaio de caracterização química indicaram que as amostras de pó de pedra possuem baixos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . Contudo, KG e BA apresentaram 29% e 42% de CaO , respectivamente, indicando caráter de aglomerante hidráulico. Foram produzidas pastas com 55% de cimento, 30% de argila calcinada e 15% de pó de pedra. Ensaio de termogravimetria aos 28 dias mostraram que as amostras da mistura ternária apresentaram menores perdas de massa referentes à portlandita ($\sim 550^\circ\text{C}$), comparadas à pasta com 100% de cimento. Segundo os autores, este resultado evidencia o consumo de portlandita decorrente da reação pozolânica da argila calcinada.

No estudo de Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017), foram produzidas 15 argamassas de sistemas ternários com cimento Portland e diversos tipos de materiais cimentantes suplementares, como argilas calcinadas, fíler calcário e cinza volante. Em todas as misturas, foram utilizadas as relações água/aglomerante e aglomerante/areia de 0,5 e 1:3, respectivamente. Foi também adicionado aditivo superplastificante com a finalidade de manter a mesma consistência em todas as argamassas. O ensaio de resistência mecânica de resistência à compressão indicou que a argamassa produzida com 75% de cimento, 22% de argila calcinada e 4% de calcário atingiu resistência 10% maior que a dosagem com 100% de cimento. Os autores atribuíram a melhoria nas propriedades devido a 4 fatores.

O primeiro fator citado foi o efeito nucleação, que acelera o processo de hidratação do cimento nas primeiras idades da mistura. Este efeito foi promovido pelas partículas de calcário, por serem mais finas que o cimento e a argila calcinada. O segundo fator citado foi a reação sinérgica entre o calcário e as fases AFm (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -monosulfato), provenientes da reação de hidratação de C_3A . Quando há presença de carbonato na mistura, ele reage com as fases AFm, formando compostos como a Etringita. Assim, o efeito sinérgico entre AFm e calcário promovem a densificação da estrutura devido à formação de novos compostos hidratados. O terceiro fator citado foi a reação pozolânica entre a argila calcinada e a portlandita formada pela hidratação do cimento, a qual já foi detalhadamente explicada anteriormente. Por último, o quarto fator atribuído foi a interação entre o calcário e os produtos obtidos na reação pozolânica. As fases AFm formadas pela reação química podem reagir com o carbonato de cálcio, de forma a densificar a estrutura da mistura.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, os equipamentos e técnicas experimentais necessários para realização do estudo. O trabalho foi realizado em 3 etapas diferentes. A primeira etapa consiste na produção de um material pozolânico. A segunda etapa se baseia na caracterização da pozolana produzida e, por fim, a terceira etapa é a análise mecânica de argamassas produzidas com este material. Os primeiro e terceiro passos foram realizados nas instalações do Laboratório Central de Engenharia Civil e do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Alvenaria Estrutural (NEPAE). A segunda etapa, que consiste na caracterização físico-química dos materiais e demais ensaios, foi realizada na Universidade Politécnica de Valência, na Espanha.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado foi CPV – ARI Plus (Cimento Portland de Alta Resistência Inicial). Foi escolhido este cimento por ser o mais puro disponível, com mais de 95% de clínquer em sua composição, não apresentando adição de pozolana em sua constituição, de forma que não interfira no estudo da reatividade pozolânica da cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada. A Tabela 1 fornece as informações referentes à caracterização do cimento utilizado.

Tabela 1 – Composição química (em %) do cimento CPV – ARI Plus

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	Na₂O	K₂O	SO₃	MgO
18,16	7,01	2,57	62,95	0,18	0,77	3,11	0,7

Fonte: Próprio autor.

4.1.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA)

A cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA) é o objeto de estudo desta pesquisa. Os materiais necessários para produzir a cinza foram coletados em locais específicos. A argila utilizada foi adquirida em uma indústria de materiais cerâmicos, que coletou a matéria-prima em uma jazida natural localizada na cidade de Santo Antônio do Aracanguá – SP. Antes de ser coletado, o material passou por homogeneização na própria

fábrica, processo o qual consistiu na trituração, mistura por revolvimento e laminação. Após a laminação, o material foi segmentado em blocos de aproximadamente 5 kg e então coletado.

O bagaço utilizado foi coletado na usina sucroalcooleira Vale do Paraná, localizada no município de Suzanópolis – SP. O bagaço é um subproduto obtido na produção de açúcar e álcool nas indústrias sucroalcooleiras que utilizam a cana-de-açúcar como principal matéria-prima.

Após coletados estes materiais, foram estudadas as formas de misturá-los e calciná-los, obtendo a CBA, cujas propriedades são avaliadas neste trabalho. Com a CBA pronta, procederam-se a caracterização físico-química, o estudo de sua aplicação em pastas de cal e de cimento Portland e a caracterização mecânica de argamassas produzidas com substituição parcial de cimento pela cinza.

4.1.3 Metacaulim

O metacaulim utilizado na pesquisa foi o Metacaulim HP Ultra®, fornecido pela indústria fabricante Metacaulim do Brasil. A Tabela 2 contém as informações referentes ao metacaulim utilizado.

Tabela 2 – Composição química (em %) do metacaulim

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	Na₂O	CaO	MgO	TiO₂	SO₃	Perda ao Fogo
58,39	35,47	2,71	1,44	-	0,01	0,30	1,51	-	2,5%

Fonte: Próprio autor.

4.1.4 Hidróxido de cálcio

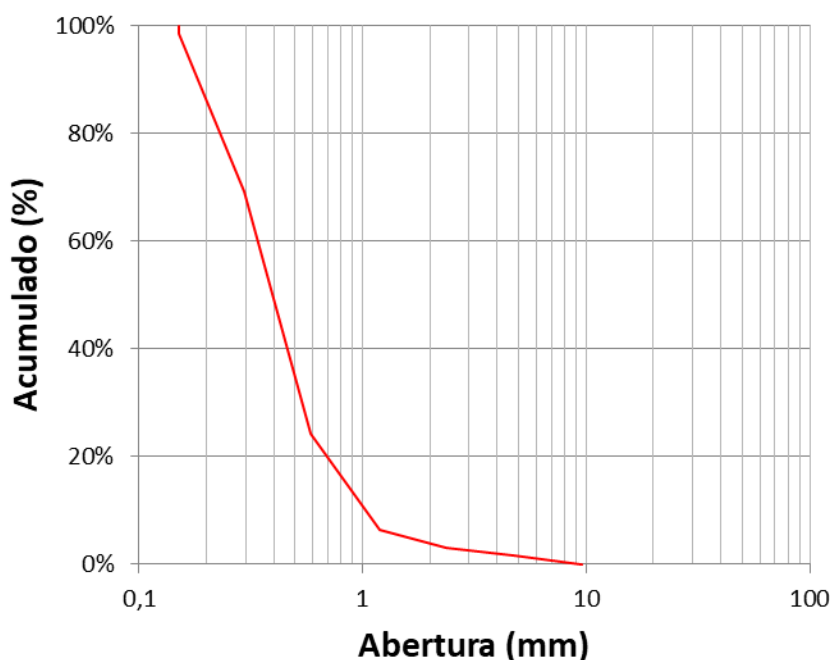
O hidróxido de cálcio utilizado na pesquisa possui mais de 95% de pureza, composto basicamente de Ca(OH)₂. O material foi utilizado para produzir pastas de cal/pozolana para avaliação da evolução da atividade pozolânica da CBA. Neste trabalho, este material será citado como cal.

4.1.5 Agregado miúdo

Foi utilizado como agregado miúdo areia natural disponibilizada pelo Laboratório

Central de Engenharia Civil da UNESP, campus de Ilha Solteira. Foram realizados ensaios de caracterização referentes à composição granulométrica da areia, conforme a NBR NM 248 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA E NORMAS TÉCNICAS, 2003). Este procedimento permitiu analisar a distribuição granulométrica da areia para partículas de até 150 μm . A análise granulométrica de partículas inferiores deve ser realizada pela NBR NM 46, porém, a areia apresentou 2% de materiais inferiores a 150 μm , não havendo necessidade de realização do ensaio. A curva granulométrica da areia está na Figura 10.

Figura 10 – Curva granulométrica do agregado miúdo



Fonte: Próprio autor.

4.1.6 Água

A água utilizada no estudo foi fornecida pelo sistema de abastecimento público do município de Ilha Solteira – SP. A água foi necessária para a produção de pastas e argamassas.

4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1 Prensa de Tijolos

A prensa de tijolos é um equipamento manual utilizado para a produção em pequena

escala de tijolos de materiais cerâmicos, de solo-cimento ou solo comum. Neste experimento, o equipamento foi utilizado para produzir blocos sólidos combustíveis de bagaço da cana-de-açúcar e argila bruta (BSC). A prensa tem capacidade de produzir três tijolos por vez, com dimensões de 23x11x09 cm cada.

4.2.2 Forno de combustão

O forno utilizado foi desenvolvido na pesquisa de Tashima (2006), no Laboratório Central de Engenharia Civil da UNESP, campus de Ilha Solteira. Trate-se de um forno de autocombustão, ou seja, que não possui controle de temperatura ou de tempo de combustão, de forma que é possível apenas medir a temperatura ao longo do tempo até que a combustão se encerre sozinha. A utilização deste forno é justificada pelos bons resultados obtidos em pozolanas produzidas no mesmo equipamento nos estudos de Tashima et al. (2012), Moraes et al. (2015) e Pereira et al. (2015). O forno foi utilizado neste estudo para produzir a CBA.

4.2.3 Peneiras

A peneira utilizada é da marca Solo Test. As bandejas utilizadas possuem aberturas de 300 e 75 μm (ASTM 50 e 200, respectivamente). As peneiras foram utilizadas em dois estágios do estudo. No primeiro estágio, o equipamento foi utilizado para peneiramento da argila bruta, de modo a bloquear impurezas grosseiras, como pedregulhos. No segundo estágio, o equipamento foi utilizado para peneirar a CBA, com a finalidade de separar os fragmentos incompletamente calcinados, principalmente resíduos de bagaço de cana-de-açúcar não queimados.

4.2.4 Moinho de esferas metálicas

O moinho de esferas metálicas foi utilizado para diminuir o diâmetro das partículas e aumentar a superfície específica da CBA. O equipamento consiste em um cilindro oco de aço, em que há em seu interior 405 esferas e cilindros de aproximadamente 160 gramas cada, totalizando uma massa de 66,5 kg.

4.2.5 Espectrofotômetro de fluorescência de raios-X

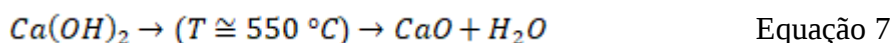
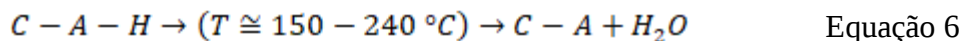
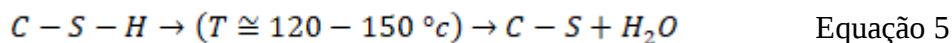
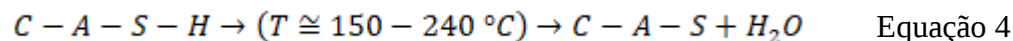
O ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado para determinação da composição química da CBA, determinando quantitativamente os óxidos que constituem a cinza. A fluorescência de raios-X é uma forma de análise não destrutiva. O procedimento de ação do equipamento se inicia com uma radiação primária sob o material em análise. O acúmulo de energia faz com que os elétrons de camadas internas se aproximem da superfície do material. Os elétrons da camada externa, por sua vez, ocupam os espaços deixados no interior. Com esta transição de elétrons, a energia excedida se dissipa na forma de raios-X fluorescentes. Esta radiação liberada por cada elemento do material é reconhecida pelo equipamento, que mede a concentração do elemento de acordo com a intensidade de cada transição eletrônica. O espectrofotômetro de fluorescência de raios-X utilizado é o modelo XRF Philips Magix Pro.

4.2.6 Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier

Este equipamento de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Mattson Genesis II FTIR, foi utilizado para caracterizar qualitativamente a composição da CBA e das pastas produzidas com a pozolana, de forma a identificar os compostos formados na hidratação, durante a reação pozolânica. O equipamento, durante o procedimento de ensaio, libera radiação infravermelha no material, cujas moléculas a absorvem. A interação da radiação com a molécula provoca sua vibração, que é identificada pelo equipamento de acordo com a amplitude do movimento da molécula.

4.2.7 Equipamento de análise termogravimétrica

A realização do ensaio de análise termogravimétrica é outra prática muito útil para determinação dos compostos de pastas produzidas com cal/pozolana e cimento/pozolana. O primeiro resultado que o ensaio fornece é a curva termogravimétrica (TG), em que se analisa a perda ou ganho de massa do material em função da temperatura. Por meio desta curva, pode-se deduzir quais compostos existem no material. Outro dado importante fornecido é a derivada termogravimétrica (DTG), que é justamente a derivada da curva TG. A DTG indica a variação de massa através dos picos da curva TG. Segundo Tashima (2007), com o auxílio das Equações 4, 5, 6 e 7, pode-se verificar qual foi o material que sofreu decomposição de acordo com a temperatura do gráfico.



É possível também obter a curva de análise térmica diferencial simultânea (STDA), em que se classificam variações de massa como endotérmicas ou exotérmicas. O equipamento, modelo TGA 850 Mettler-Toledo, fornece simultaneamente as curvas TG, DTG e STDA.

4.2.8 Microscópio eletrônico de varredura

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado para fornecer informações sobre a morfologia da microestrutura da CBA, sendo possível analisar a formação dos compostos das reações pozolânicas. O processo de funcionamento consiste na varredura da superfície do material por meio de emissão de elétrons, os quais podem ser absorvidos ou refletidos. Com estes sinais captados pelo equipamento, as imagens são formadas pelo programa de aquisição de imagens. O equipamento, modelo Zeiss EVO 1515, foi carregado com uma carga de 20 kVolts para aplicá-la sobre o material, obtendo assim as imagens.

4.2.9 Difratorômetro de raios-X

O equipamento de difração de raios-X (DRX) modelo Seifer TT 3003 foi utilizado para determinação de fases cristalinas e amorfas nas amostras de CBA. O funcionamento do equipamento consiste em medir os desvios dos raios-X ao incidirem na amostra analisada.

4.2.10 Granulômetro a laser

O granulômetro a laser modelo Mastersizer 2000 foi utilizado para determinar com

precisão a distribuição granulométrica por difração a laser (ADL). O aparelho funciona de acordo com o princípio de captação da dispersão de luz incidida sobre a partícula do material em análise. O equipamento possui capacidade de medir diâmetros entre 0,02 e 2000 μm , além de contar com uma sonda ultrassônica de baixa potência para dispersar partículas em meio aquoso.

4.2.11 Argamassadeira industrial

A argamassadeira, da marca Amadio, utilizada nesta pesquisa tem capacidade de produzir até 5 kg de material por vez. O equipamento também possui três opções de velocidades: 124, 220 e 450 rpm.

4.2.12 Máquina universal de ensaios

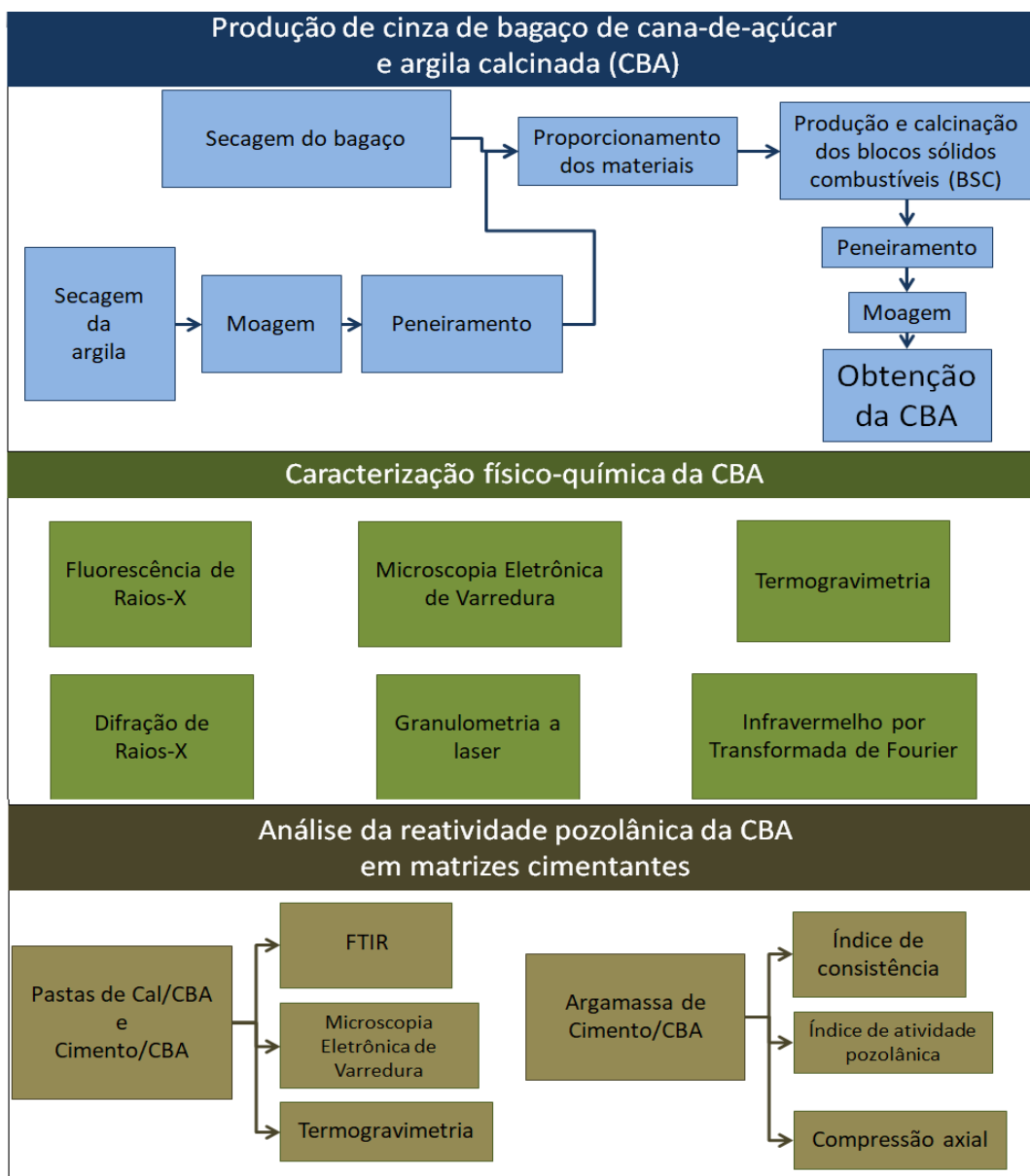
A máquina universal de ensaios foi utilizada para estudar as propriedades mecânicas das argamassas produzidas com cimento e pozolana, em função da resistência à compressão. A máquina, da marca EMIC, possui capacidade máxima de 200 toneladas. O ensaio foi realizado com uma taxa de carregamento de 0,30 MPa por segundo, conforme a NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996).

4.2.13 Demais equipamentos

Além dos equipamentos supracitados, foram necessários outros equipamentos, como balança de precisão, mesa de consistência, mesa vibratória, fôrmas de aço, câmara úmida e estufa.

4.3 METODOLOGIA

O procedimento experimental é esquematizado na Figura 11. O experimento se baseia na obtenção e caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA), além da produção e caracterização de aglomerantes compostos por cimento e CBA. A seguir, cada etapa é detalhadamente explicada.

Figura 11 – Organograma da metodologia aplicada na pesquisa

Fonte: Próprio autor.

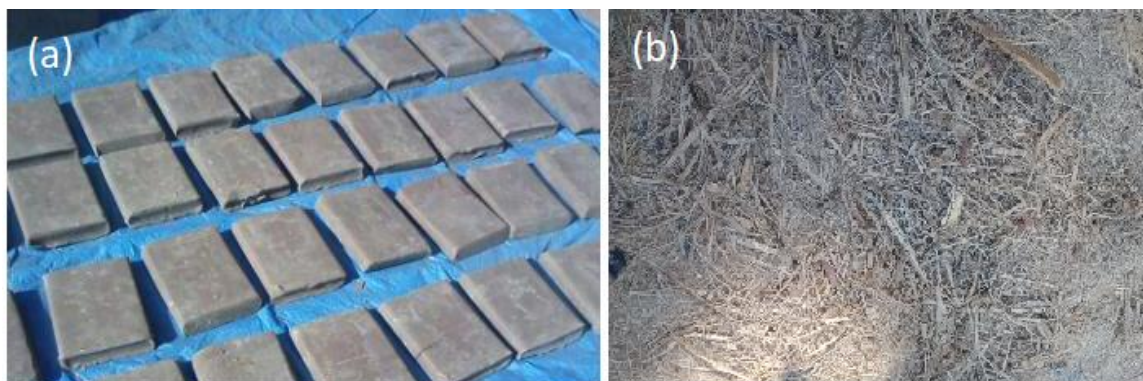
4.3.1 Produção de cinza de bagaço da cana-de-açúcar e argila calcinada (CBA)

4.3.1.1 Secagem da argila e do bagaço da cana-de-açúcar

A argila foi obtida em blocos de 5 kg cada, com teor de umidade visivelmente alto. Para reduzir a umidade, os blocos passaram por processo de secagem a céu aberto por um período de 48 horas.

O bagaço da cana-de-açúcar foi coletado em sacos e levado a secagem a céu aberto por um período de 24 horas. A Figura 12 mostra o processo de secagem dos materiais.

Figura 12 – Materiais utilizados: blocos de argila (a) e bagaço de cana-de-açúcar (b)



Fonte: Próprio autor.

4.3.1.2 Preparação da argila

Os blocos de argila foram moídos para reduzir o tamanho das partículas do material. O processo foi feito com 15 kg de material por vez, durante um período de 20 minutos. Foi utilizado este tempo de moagem pois foi verificado que era o suficiente para pulverizar o material, sem a necessidade de atingir partículas mais finas.

Em seguida, a argila passou por peneiramento, a fim de retirar impurezas grosseiras que poderiam estar nos blocos. Foram peneirados aproximadamente 5 kg de material por um período de 10 minutos e foi recolhido somente o material que passou na peneira ASTM 50, correspondente a 300 μm .

4.3.1.3 Confeção e calcinação dos blocos sólidos combustíveis (BSC)

A próxima etapa consistiu em confeccionar os blocos sólidos combustíveis (BSC). Misturou-se manualmente bagaço e argila nas proporções 1:0,10, 1:0,15 e 1:0,2 em massa, com a finalidade de se obter a proporção adequada. Adicionou-se água na proporção bagaço/água de 1:0,125 em massa. A água foi utilizada para promover aderência entre os materiais. Foi escolhida a proporção bagaço/argila de 1:0,15, pois verificou-se que o bloco adquiriu boa resistência à fragmentação, uniformidade e porosidade aparentemente alta, de modo a facilitar o processo de autocombustão. Após a compactação na prensa de tijolos, os BSC passaram por secagem a céu aberto por um período de 48 horas para retirada de umidade excessiva, como ilustra a Figura 13.

Figura 13 – BSC confeccionados (a) e em processo de secagem a céu aberto (b)



Fonte: Próprio autor.

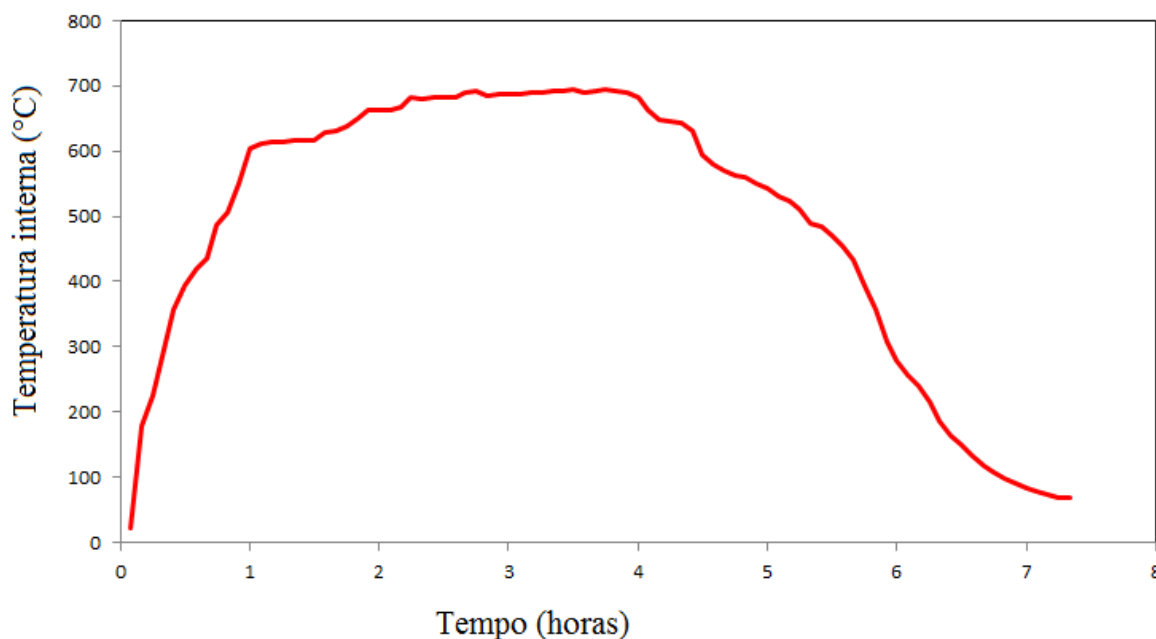
O próximo passo foi calcinar os blocos. Como procedimento, foram colocados aproximadamente 50 blocos no forno, totalizando em torno de 9,5 kg, conforme a Figura 14. O processo de queima inicia-se com o fornecimento da chama por um dispositivo fogareiro a gás. Após a chama se espalhar pelos blocos, o fornecimento de fogo é cessado, mantendo a combustão pela própria queima do material. A temperatura de queima foi monitorada a cada 5 minutos com a utilização de um termopar por um período de 450 minutos (7 horas e meia). A máxima temperatura atingida no forno foi 694 °C, durante aproximadamente 2 horas. Após 24 horas, a CBA foi retirada do forno. A curva da temperatura em função do tempo está na Figura 15.

Figura 14 – Colocação do BSC no forno



Fonte: Próprio autor.

Figura 15 – Curva da temperatura ao longo do tempo de calcinação do BSC



Fonte: Próprio autor.

Após retirada do forno, a CBA passou por processo de peneiramento, em que o material não calcinado corretamente e outras impurezas foram removidos. A massa de matéria removida é desprezível em comparação à massa de CBA obtida, porém a presença de impurezas poderia reduzir a reatividade da cinza. Foi colocado cerca de 1 kg de CBA por 5 minutos, coletando apenas o material que passou na peneira ASTM 50, referente à abertura de 300 μm .

Por fim, a última etapa a ser realizada foi a moagem da CBA, a fim de reduzir o tamanho das partículas e aumentar a superfície específica do material. No moinho foram colocados 15 kg de CBA. No estudo de Pereira et al., (2015) foi utilizado um moinho semelhante ao deste estudo para moer CBC e os resultados indicaram que o melhor tempo de moagem foi de 50 minutos. Desta forma, optou-se por realizar a moagem pelo mesmo período.

4.3.2 Caracterização físico-química

A caracterização da CBA é o primeiro passo para avaliar a reatividade pozzolânica e portanto, verificar seu potencial de utilização como pozzolana.

O ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado para analisar a composição química da CBA. Como resultado, espera-se que a composição seja principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 , justificado pelo aparecimento destes compostos em Tironi et al. (2014), Alujas et al. (2015) e Mermerdaş et al. (2012).

Para analisar com precisão a granulometria, foi realizado o ensaio com granulômetro a laser na CBA. A amostra foi lançada aos poucos no equipamento, para reduzir a possibilidade de aglomeração do material, uma vez que o equipamento realiza a detecção das partículas isoladas.

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado para analisar a superfície da microestrutura da CBA. Foi realizado o ensaio de MEV com a CBA antes e depois do processo de moagem, para comparação dos tamanhos e formatos das partículas de ambas as amostras. Para melhores resultados no ensaio, as amostras foram revestidas com uma camada de ouro, com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica do material. A exposição das amostras ao ouro ocorreu por um período de 90 segundos, sob uma pressão de $2,4 \times 10^{-2}$ mbar, com intensidade de 40 mA a uma distância de 5 mm.

Com a finalidade de avaliar a presença de estruturas amorfas na CBA, foi realizado ensaio de difração de raios-X (DRX), o qual possibilitou analisar a mineralogia da amostra. Os difratogramas foram obtidos no intervalo entre 5° e 60° de 2θ , com passo de $0,02^\circ$.

Ainda utilizando a CBA como amostra, foi realizado ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Para preparar o material, a amostra passou por processo de peneiramento em abertura de $75 \mu\text{m}$ (ASTM 200) e secagem em estufa a 60°C por 30 minutos. Após este processo, foi preparada uma pastilha de 7 mm com auxílio de uma prensa manual.

Por fim, foi realizada a análise termogravimétrica da amostra de CBA. O modo de preparo da amostra foi o mesmo realizado no ensaio de FTIR, contudo, ao invés de serem produzidas pastilhas, as amostras foram ensaiadas em crisoles de alumínio de $100 \mu\text{L}$ em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 75 mL/min . A temperatura, durante o ensaio, variou de 35 a 1000°C , a uma taxa de 10°C/min . Ao final, as informações obtidas foram utilizadas para analisar a variação de massa em função da temperatura.

4.3.3 Estudo da reatividade pozolânica da CBA em pastas de Cimento/Pozolana e Cal/Pozolana

Aqui estão apresentados os procedimentos realizados para produção de pastas, tanto de cal como de cimento. Em seguida, são listados os ensaios realizados com as pastas produzidas.

4.3.3.1 Pastas de cimento e pozolana

Para o estudo da reatividade pozolânica da CBA em pastas de cimento/pozolana, foram produzidas pastas com substituição parcial de cimento por CBA nos teores de 0%, 10%, 30% e 50% em massa, as quais foram nomeadas como Controle, 10%CBA, 30%CBA e 50%CBA, respectivamente. A justificativa destas substituições se dá por já terem sido realizadas nos estudos de Alujas et al. (2015) e Martirena Hernández et al. (1998). A relação água/aglomerante utilizada foi de 0,5, valor igual ao utilizado de Tashima (2006) e Tironi et al. (2012). As pastas foram curadas a 20 °C em câmara úmida, em recipientes cilíndricos descartáveis. Atingida a idade de teste, as amostras foram preparadas de acordo com os ensaios específicos.

4.3.3.2 Pastas de cal e pozolana

Foi produzida uma pasta de cal/pozolana para avaliação da reatividade pozolânica da CBA. A relação cal/pozolana foi de 1:1 em massa, justificando-se por não haver conhecimento prévio sobre a reatividade entre CBA e cal. A relação água/aglomerante foi de 0,5, justificada pelo estudo de Martirena Hernández et al. (1998). A pasta foi nomeada de 50%CH/CBA.

4.3.3.3 Ensaios realizados com as pastas

Os ensaios com as pastas foram realizados aos 7 e 28 dias. A cura das pastas ocorreu até as datas de ensaio, em temperatura controlada de 20 °C. Foram realizados ensaios de FTIR, MEV e TG.

Para preparar as amostras para os ensaios de FTIR e TG, inicialmente as pastas foram moídas e mergulhadas em acetona, para que o fornecimento de água no processo de

hidratação fosse interrompido. Após isto, as amostras sofreram filtração para retirada da acetona e permaneceram na estufa a 60 °C por 30 minutos. Em seguida, o material passou por peneiramento na abertura de 75 µm. Preparadas as amostras, foram realizados os ensaios de FTIR e TG, como já explicado no item 4.3.2.

Para análise microestrutural por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram quebradas em pedaços de 5 a 10 mm, mergulhadas em acetona, filtradas e permaneceram na estufa a 60 °C por 30 minutos. O procedimento de ensaio também é descrito no item 4.3.2.

4.3.4 Estudo da aplicação da CBA em argamassas de cimento

Aqui são apresentadas inicialmente as dosagens de argamassas produzidas, o método de confecção e moldagem e, por fim, os ensaios de caracterização das amostras. Este procedimento foi realizado no Laboratório Central de Engenharia Civil e no Núcleo de Ensino e Pesquisa de Alvenaria Estrutural da UNESP campus de Ilha Solteira.

4.3.4.1 Estudo das dosagens de argamassa de cimento e CBA

Foram confeccionadas argamassas com substituição parcial de cimento por CBA nos teores de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, em massa (Tabela 3). Os materiais utilizados foram cimento, CBA, areia e água.

Gmür, Thienel e Beuntner (2016) indicaram substituições de até 30% de cimento, salientando que maiores substituições provocam prejuízo na resistência mecânica. Contudo, foram realizadas dosagens com até 50% de CBA, visto que o material permitiu a substituição sem necessidade de se adicionar água ou aditivo superplastificante. A relação aglomerante/areia foi de 1:2,5. Justifica-se esta relação por ser próxima à relação utilizada por Cordeiro et al. (2008), que foi de 1:3. Contudo, optou-se por usar menor quantidade de areia, pois a argamassa apresentou boa consistência com esta relação aglomerante/areia.

A relação água/aglomerante foi de 0,5, uma vez que uma relação maior que 0,5 resultaria em prejuízos à resistência mecânica. Além disto, verificou-se que esta relação proporcionou boa consistência à mistura. A Tabela 3 apresenta as proporções entre os materiais das dosagens realizadas no estudo.

Tabela 3 – Dosagem das argamassas de cimento e CBA

Argamassa	Cimento (g)	CBA (g)	Areia (g)	Água (g)
Controle	1000	0	2500	500
10%CBA	900	100	2500	500
20%CBA	800	200	2500	500
30%CBA	700	300	2500	500
40%CBA	600	400	2500	500
50%CBA	500	500	2500	500

Fonte: Próprio autor.

4.3.4.2 Confeção das argamassas de cimento e CBA

O método utilizado para misturar as argamassas é adaptado do processo citado na NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996), com alteração apenas do tempo de mistura. Optou-se por aumentar o tempo de mistura para garantir a homogeneidade da argamassa. A Tabela 4 expõe o procedimento realizado.

Tabela 4 – Processo de mistura das argamassas de cimento e CBA

Etapa	Material a ser adicionado	Rotação do misturador (rpm)	Tempo da etapa (segundos)	Tempo Acumulado (segundos)
1	Água+Cimento+CBA	124	30	30
2	-	220	30	60
3	Areia	124	60	120
4	-	450	60	180
5	-	Desligado	60	240
6	-	450	60	300

Fonte: Próprio autor.

4.3.4.3 Procedimento de moldagem e cura

Foram utilizadas fôrmas metálicas (Figura 16) para moldar as argamassas produzidas. Cada fôrma tem capacidade para 3 corpos de prova cúbico de 50 mm de aresta. Para garantir que todas as amostras recebessem a mesma energia de compactação, foi utilizada uma mesa vibratória no processo de moldagem das argamassas. Após 24 horas, as argamassas foram desmoldadas e mantidas em cura submersa em água a 20 °C até o ensaio (Figura 17).

Figura 16 – Procedimento de moldagem das argamassas em fôrmas de aço na mesa vibratória



Fonte: Próprio autor.

Figura 17 – Processo de cura submersa em água das argamassas para ensaio de resistência mecânica



Fonte: Próprio autor.

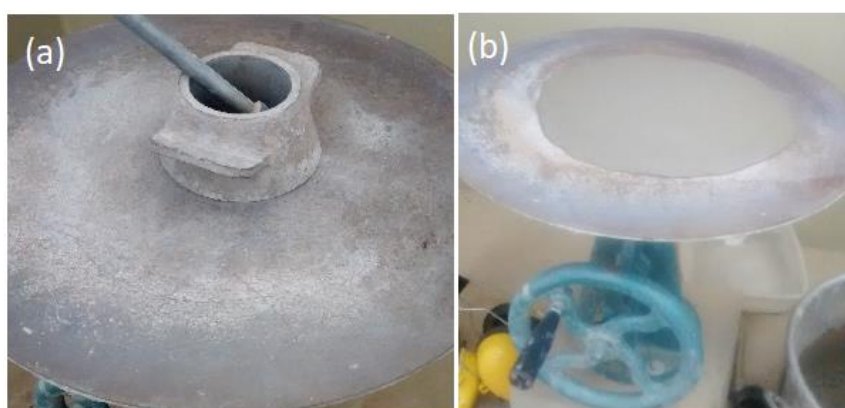
4.3.4.4 Ensaios realizados com as argamassas de cimento e CBA

Os ensaios com argamassas foram realizados para avaliar a consistência das misturas e a variação da resistência mecânica em função do teor de substituição de cimento por CBA. Desta forma, logo após serem confeccionadas, ainda no estado fresco, as argamassas passaram por ensaio de índice de consistência, seguindo a NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996).

O ensaio foi realizado em uma mesa de consistência e um tronco-cônico, de 65 mm de altura, com base maior e menor de 125 mm e 80 mm, respectivamente (Figura 18). Para realização do ensaio, inicialmente se preenche o tronco-cônico com a argamassa em 3

camadas iguais, seguidas de 15, 10 e 5 golpes de soquete, respectivamente. Em seguida, retira-se o mini tronco de cone e, por meio da manivela instalada na mesa, são efetuados 30 golpes na mesa, a uma taxa de 1 golpe/segundo. Finalizado o ensaio, mede-se o diâmetro que a argamassa atingiu, por meio da média de 3 diâmetros. Assim, foi possível verificar a evolução da consistência da argamassa em função do teor de substituição de cimento por CBA.

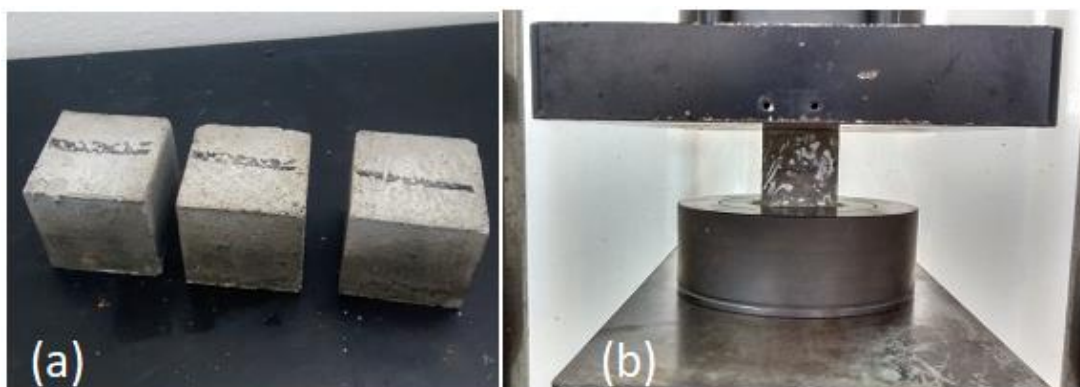
Figura 18 – Mesa utilizada no ensaio de Índice de Consistência (a) e ensaio realizado (b)



Fonte: Próprio autor.

Por último, as argamassas foram avaliadas em relação ao comportamento de resistência à compressão, para análise da resistência mecânica. Os ensaios foram realizados em argamassas com 3, 7, 28 e 90 dias de cura. As argamassas permaneceram em câmara úmida, submersas em água a uma temperatura de 20 °C, até o dia de ensaio. Atingida a data de ruptura, elas foram retiradas do banho e ensaiadas na máquina universal de ensaios (Figura 19). Por meio dos resultados, foi avaliada a evolução do ganho de resistência ao longo do tempo em função do teor de substituição de cimento por CBA.

Figura 19 – Argamassas após tempo de cura (a) e execução do ensaio de ruptura (b)



Fonte: Próprio autor.

Para complementar o estudo da reatividade da CBA em argamassas, foi reproduzido o ensaio para determinação do índice de desempenho pozolânico da CBA segundo a NBR 5752 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). O ensaio consistiu em confeccionar duas argamassas conforme descrição na Norma. Para cada argamassa, foram moldados 3 corpos de prova em fôrmas cilíndricas de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura. Após 28 dias de cura, os corpos de prova passaram por ensaio de resistência à compressão. A dosagem das argamassas está mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Dosagem das argamassas de cimento e CBA segundo a NBR 5752

Material	Argamassa A	Argamassa B
CP II-F-32	624	468
Material pozolânico (CBA)	-	156
Areia normal	1872	1872
Água	300	300
Aditivo superplastificante	-	Análise empírica

Fonte: Adaptado de NBR 5752 (ABNT, 2014)

Após o ensaio de compressão aos 28 dias das argamassas, o Índice de Desempenho da CBA é dado pela Equação 8.

$$I = \frac{F_{CB}}{F_{CA}}$$

Equação 8

Em que:

I é o índice de desempenho do material pozolânico em argamassas de cimento;

F_{CB} é a resistência à compressão média da argamassa B aos 28 dias de cura, em MPa; e

F_{CA} é a resistência à compressão média da argamassa A aos 28 dias de cura, em MPa.

4.3.5 Reprodução do procedimento experimental utilizando metacaulim como pozolana

Nesta etapa, o objetivo foi verificar semelhanças no comportamento dos materiais, uma vez que a CBA é composta por uma mistura de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e argila calcinada e o metacaulim, por sua vez, é composto de argila caulínica calcinada de alta reatividade, que é muito estudado em pesquisas deste tema.

Desta forma, realizou-se também ensaios de reatividade pozolânica do metacaulim em pastas de cal/pozolana e cimento/pozolana, assim como análise da resistência mecânica em argamassas de cimento/pozolana.

Foram produzidas pastas de cimento/pozolana com 0%, 10% e 30% de substituição de cimento por metacaulim, nomeadas de Controle, 10%MK e 30%MK, com relação água/aglomerante de 0,5. A pasta de cal/pozolana produzida possui relação 1:1 entre cal e metacaulim. O fator água/aglomerante foi de 0,5. A pasta foi nomeada de 50%CH/MK. O procedimento reproduzido com as pastas produzidas com metacaulim é o mesmo citado no item 4.3.3.3.

Para produção de argamassas de cimento e metacaulim, o cimento foi substituído nos teores de 0%, 10%, 20% e 30% por metacaulim. Não foram realizadas as substituições de 40% e 50% pois as misturas não adquiriram trabalhabilidade suficiente para serem moldadas. As dosagens das argamassas estão na Tabela 6. Os ensaios realizados com as argamassas de cimento e metacaulim foram os mesmos citados nos itens 4.3.4.2, 4.3.4.3 e 4.3.4.4.

Tabela 6 – Dosagem das argamassas de cimento e MK

Argamassa	Cimento (g)	MK (g)	Areia (g)	Água (g)
Controle	1000	0	2500	500
10%MK	900	100	2500	500
20%MK	800	200	2500	500
30%MK	700	300	2500	500

Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos procedimentos e ensaios descritos no capítulo 4. Aqui, os resultados foram divididos em: caracterização da cinza de bagaço e argila calcinada, estudo da reatividade pozolânica da CBA em pastas e estudo da reatividade pozolânica da CBA em argamassas de cimento. Ao longo do capítulo, os resultados são comparados com a reatividade pozolânica do metacaulim.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 Caracterização química

Com o ensaio de FRX foram obtidos os principais óxidos presentes na argila bruta e da CBA, assim como a porcentagem de cada composto. Os valores estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química e Perda ao Fogo (em %) da argila bruta, da CBA e do metacaulim

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Perda ao Fogo
Argila bruta	60,58	24,64	9,62	1,53	0,12	0,31	0,75	1,82	0,06	9,52%
CBA	58,97	24,45	8,74	1,66	0,18	1,45	0,97	2,08	0,46	4,42%
Metacaulim	58,39	35,47	2,71	1,44	-	0,01	0,30	1,51	-	2,5%

Fonte: Próprio autor.

De acordo com o resultado obtido com a CBA, são notadas uma relação SiO₂/Al₂O₃ igual a 2,4:1 e uma grande quantidade de SiO₂ e Al₂O₃, cuja soma atinge 83,42%. No estudo de Frías et al. (2005), a cinza produzida pelos autores, composta de cinza de folha de cana-de-açúcar e argila calcinada atingiu cerca de 80% de SiO₂ e Al₂O₃ em sua composição. A argila calcinada utilizada na pesquisa de Mechti et al. (2014) atingiu 85,46% destes óxidos na composição.

Já no estudo de Tironi et al. (2014), a soma dos mesmos óxidos em argilas calcinadas chegou a 82,90%. No estudo de Pereira et al. (2015), a concentração destes óxidos na cinza do bagaço da cana-de-açúcar foi de 83,05%. Cordeiro, Tavares e Toledo Filho (2016) utilizaram duas cinzas de bagaço de cana, as quais foram processadas de diversas formas. Em todos os

casos, as cinzas apresentaram composição química com teores de SiO_2 e Al_2O_3 entre 80,6% e 87,8%.

Desta forma, é correto afirmar que o método de produção da CBA adotado neste estudo mostrou-se eficiente, uma vez que a composição de óxidos obtida é muito semelhante aos resultados encontrados por outros autores, com teores SiO_2 e Al_2O_3 próximos dos materiais que a compõem.

Outro óxido com quantidade significativa na amostra é Fe_2O_3 , com 8,74%, valor maior que os encontrados na cinza do bagaço da cana-de-açúcar nos estudos de Pereira et al. (2015) e Cordeiro et al. (2008), que foram 4,9% e 3,61%, respectivamente. Este óxido aparece com quantidade menos relevante em argilas calcinadas, de acordo com os estudos de Tironi et al. (2014) e Hollanders et al. (2016), em que a presença do óxido foi de 0,92% e 1,12%, respectivamente. Porém, no resultado de FRX, verificou-se elevada quantidade de Fe_2O_3 , tanto na argila bruta como na CBA, indicando que o óxido de ferro presente na cinza é proveniente da argila bruta. Demais óxidos, como CaO , MgO , P_2O_5 e SO_3 são apresentados em menores quantidades, somando aproximadamente 10%. No estudo de Cordeiro et al. (2008), a CBC apresentou menor quantidade destes óxidos.

A CBA mostrou um baixo valor de perda ao fogo, o que indica pouca quantidade de matéria orgânica ou impurezas na cinza. O resultado mostra que os processos de queima e peneiramento utilizados neste estudo foram eficazes no que se refere à remoção de impurezas do material.

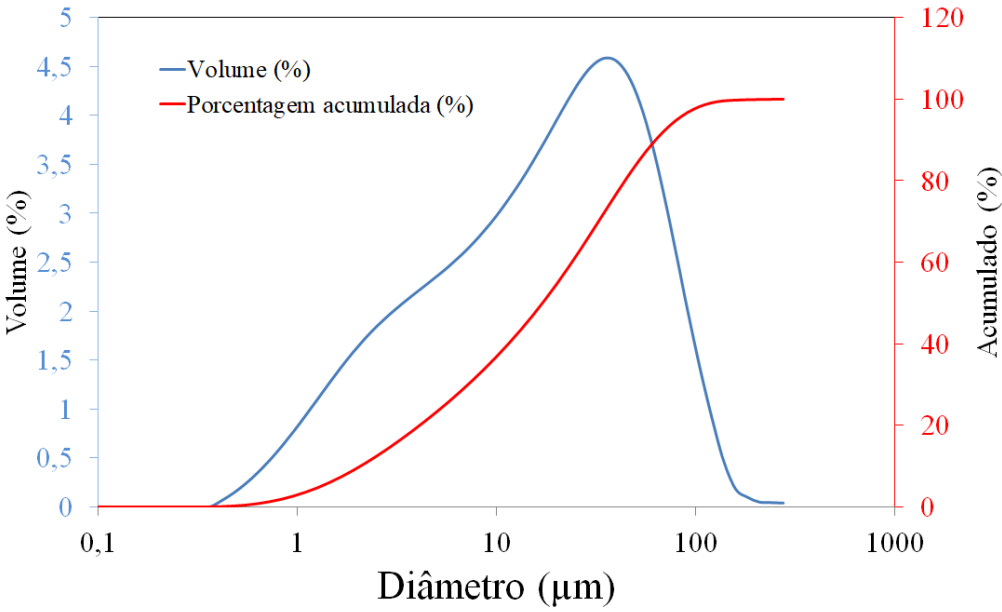
Ao se comparar os resultados da CBA e do metacaulim, verifica-se que ambos possuem praticamente o mesmo teor de SiO_2 . O teor de Al_2O_3 é consideravelmente maior no metacaulim, mas por outro lado, o teor de Fe_2O_3 é menor. Os demais óxidos aparecem em menores quantidades. O resultado mostra de modo geral uma grande semelhança na composição química entre os dois materiais. Contudo, o grau de cristalinidade da microestrutura tem fundamental importância na determinação da reatividade pozolânica dos materiais, sendo necessário ainda analisar se estes compostos possuem estrutura amorfa.

5.1.2 Granulometria a laser

Os valores obtidos no ensaio de granulometria a laser estão na Figura 20. A curva granulométrica refere-se à CBA moída por 50 minutos. Além da curva granulométrica, foi calculado o percentual volumétrico em função da distribuição granulométrica das partículas.

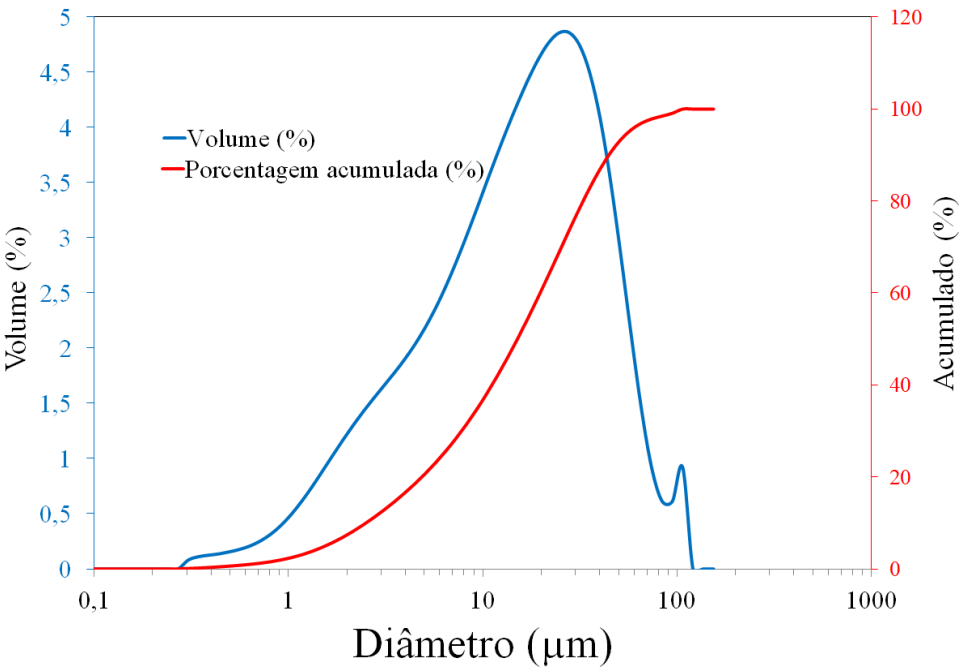
Outro resultado obtido está na Tabela 8, que mostra alguns parâmetros interessantes para compreensão da granulometria da CBA.

Figura 20 – Curva e porcentagem volumétrica da distribuição granulométrica da CBA



Fonte: Próprio autor.

Figura 21 – Curva e porcentagem volumétrica da distribuição granulométrica do metacaulim



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Parametrização dos diâmetros (valores em μm)

Material	D₁₀	D₅₀	D₉₀	D_{méd}	Superfície específica (m²/g)
CBA	2,1	17,0	62,9	27,9	1,05
MK	2,5	15,0	44,7	21,6	23,00

Fonte: Próprio autor.

Por meio da Figura 20, verifica-se que o processo de moagem foi eficaz para reduzir as dimensões da partícula, cujos valores atingiram tamanhos menores que 10 μm . A Tabela 8 indicou como resultado que 10% das partículas possuem menos de 2,1 μm , 50% delas possuem menos de 17,0 μm e 90% delas possuem diâmetros menores que 62,9 μm .

Comparando com os resultados obtidos por Pereira et al. (2015), verificou-se o mesmo comportamento com a granulometria da CBC moída por 50 minutos, cujos valores foram de D₁₀=2,2 μm , D₅₀=25,1 μm e D₉₀=82,3 μm . É importante ressaltar que os materiais e as energias de moagem utilizados foram diferentes nos dois estudos, que resultam em valores diferentes para os parâmetros estudados.

No estudo de Tironi et al. (2014) o mesmo ensaio de granulometria a laser foi realizado em duas argilas calcinadas. Os valores obtidos para uma argila foram D₁₀=1,3 μm , D₅₀=19,6 μm e D₉₀=131,4 μm . Para outra argila, os resultados foram D₁₀=2,1 μm , D₅₀=7,4 μm e D₉₀=47 μm . Segundo os autores, a diferença nos resultados se deu pelas diferentes formas de calcinação das argilas. Para a primeira argila, a temperatura de calcinação foi de 700 °C por 30 minutos, enquanto a segunda sofreu calcinação a 750 °C por 20 minutos.

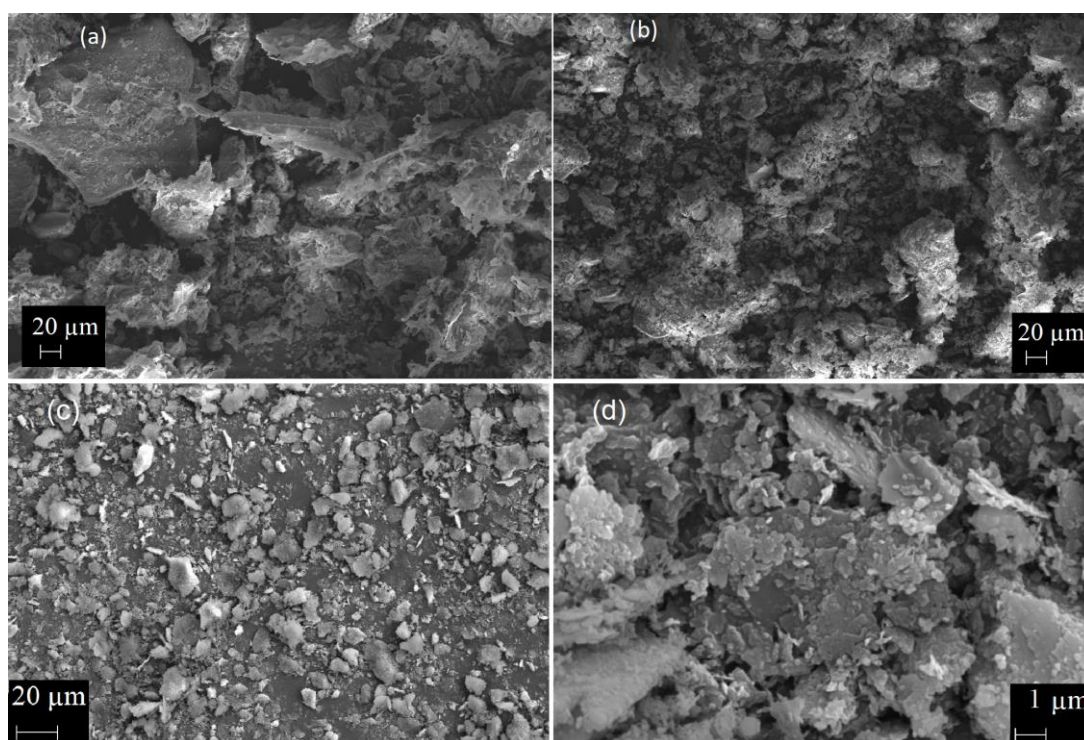
Considerando os resultados obtidos e os resultados de outros autores, verifica-se que o método e os equipamentos utilizados para o processamento da CBA, incluindo a calcinação e a moagem, foram fundamentais para se obter a distribuição granulométrica adequada.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado nas amostras de CBA sem moer e após 50 minutos de moagem. As imagens coletadas estão na Figura 22. Pela análise da microestrutura, é possível ver que houve uma redução na granulometria da amostra moída. A CBA se moer (Figura 22.a) apresentou formato irregular, com partículas de diversas dimensões. A CBA moída (Figura 22.b) apresentou maior homogeneidade nas dimensões e

formatos mais regulares. As informações sobre a morfologia das amostras obtidas no ensaio de MEV permitem afirmar que somente o processo de calcinação no forno não é suficiente para se obter a granulometria adequada e grande pureza da CBA. Deste modo, ficou comprovado que o processo de peneiramento e moagem proporcionou a otimização da morfologia da CBA, relativa à granulometria e à presença ocasional de matéria orgânica. A Figura 22.c e 22.d mostram o ensaio de MEV para a amostra de metacaulim.

Figura 22 – Imagens de MEV para a CBA sem moer (a), CBA após 50 minutos de moagem (b) e Metacaulim (c e d)



Fonte: Próprio autor.

5.1.4 Difração de raios-X

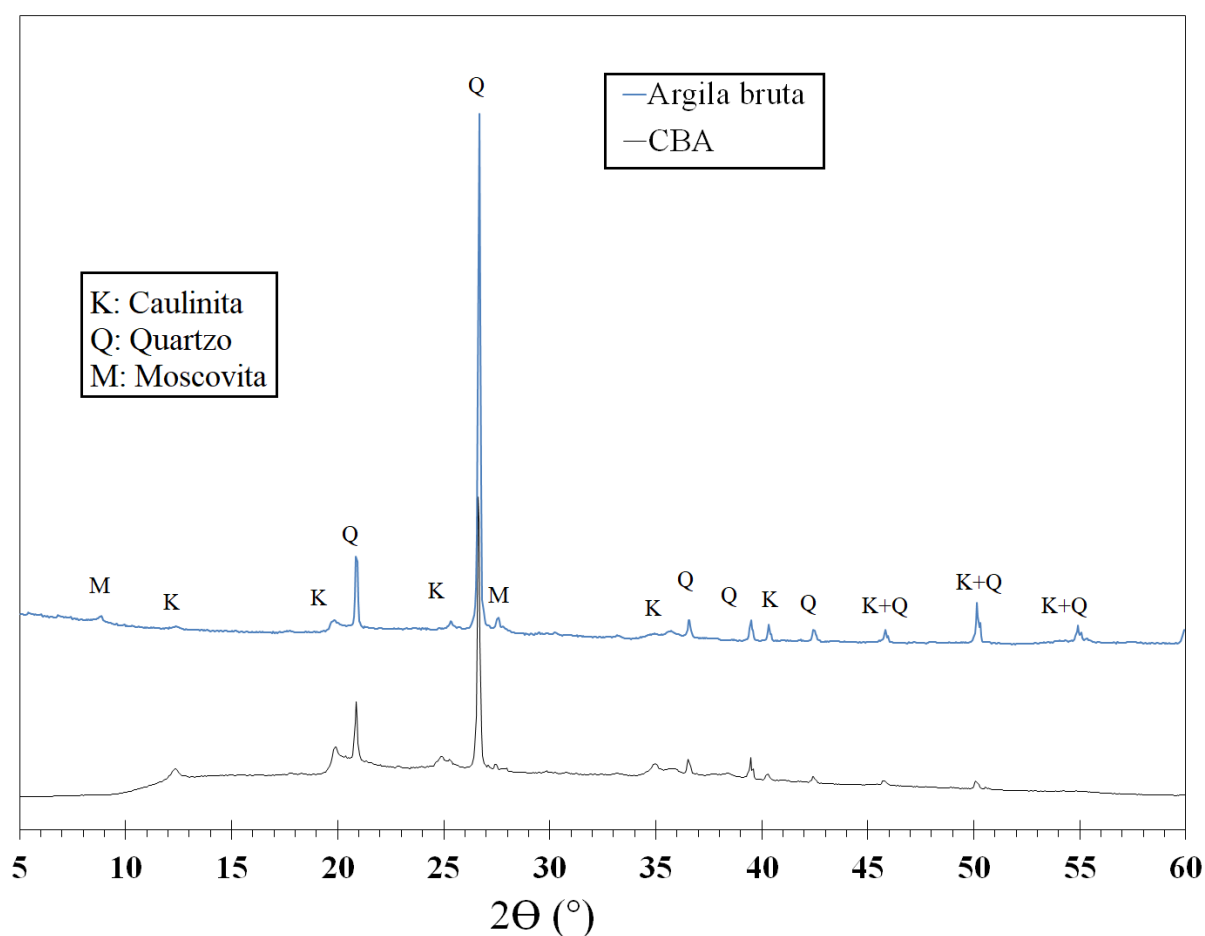
O difratograma mostrado na Figura 23 mostra a mineralogia da CBA. Entre os ângulos 10° e 35° observa-se um desvio em relação à base, característico de fases amorfas. Contudo, foi verificada a presença de material cristalino, especificamente de quartzo e caulinita cristalina, por meio dos picos aparecidos no gráfico. Hollanders et al. (2016) realizaram o ensaio de DRX em amostras de argilas calcinadas em diversas temperaturas. Verificou-se que a argila bruta não possui sinais de fases amorfas e, conforme se eleva a temperatura de

calcinação, há surgimento do desvio da curva entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$. Os autores citaram a presença caulinita com alta cristalinidade nos difratogramas das argilas calcinadas.

No estudo de Krishnan et al. (2018), o ensaio de DRX realizado com a argila calcinada em análise mostrou um comportamento semelhante. Houve a formação de uma curva característica de compostos amorfos no intervalo de $2\theta=15^\circ$ e $2\theta=30^\circ$. Já no estudo de Said-Mansour et al. (2011), a mesma curva surgiu no intervalo de $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=30^\circ$, evidenciando a amorficidade dos compostos da amostra de argila calcinada.

Com base nos resultados obtidos por estes autores, verifica-se que a CBA mostrou comportamento de acordo com o esperado de um material reativo, apesar de serem notados picos referentes a compostos cristalinos na amostra.

Figura 23 – Difratograma de raios-X da amostra de CBA



Fonte: Próprio autor.

5.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier

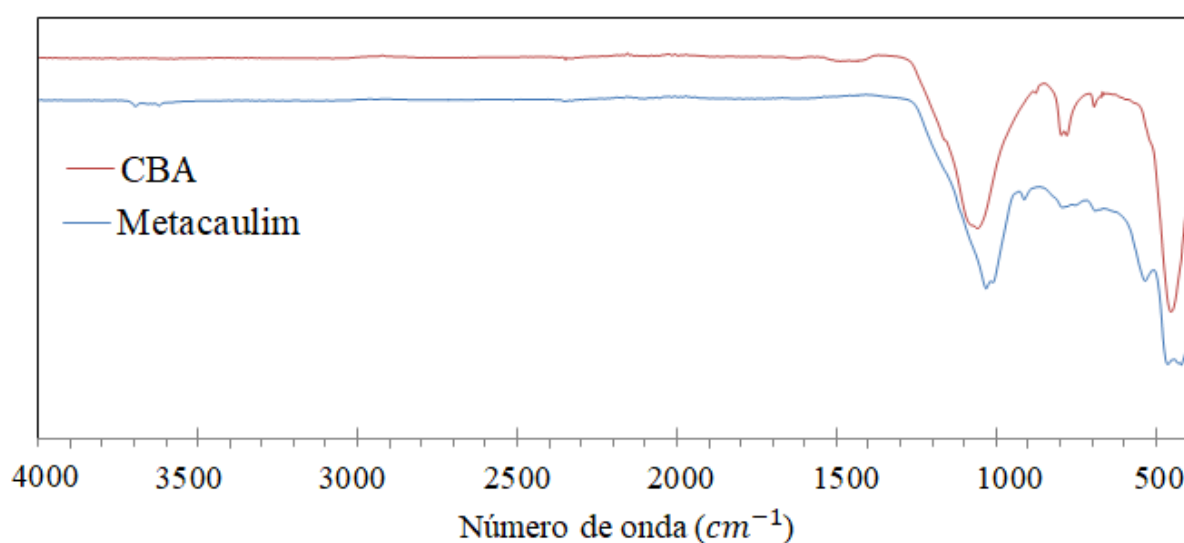
O estudo da CBA prosseguiu com os resultados fornecidos pela análise de FTIR, mostrados na Figura 24. Materiais de origem silicoaluminosa, como é o caso de pozolanas, possuem curvas bastante características na espectroscopia de infravermelho (TASHIMA, 2012). As bandas de 1065 cm^{-1} , 779 cm^{-1} e 692 cm^{-1} são representativos de ligações Si-O-Si e Al-O-Si e 449 cm^{-1} é relacionada às ligações de Si-O-Si ou Si(Al)-O-Si. Estas bandas formadas indicam que a CBA é um material com grande teor de SiO_2 .

As bandas em 1444 cm^{-1} e 877 cm^{-1} são pequenos desvios na curva e referentes às ligações de O-C-O e CO_3^{2-} , provavelmente provenientes de matéria orgânica na amostra.

Verifica-se um comportamento consideravelmente semelhante entre a CBA e o metacaulim, sobretudo nas bandas entre 900 e 1400 cm^{-1} , que são representativas de SiO_2 . Os picos comuns entre as bandas de 400 e 500 cm^{-1} são referentes às ligações de Si-O-Si ou Al-O-Si. Na curva do metacaulim, verificam-se vibrações entre as bandas 3600 e 3700 cm^{-1} , correspondentes às ligações O-H (ZENG et al., 2014), possivelmente proveniente de impurezas da amostra.

Na amostra de metacaulim, há a ocorrência de vibrações de ligações O-H, referente às bandas entre 3700 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} .

Figura 24 – FTIR da CBA e do metacaulim

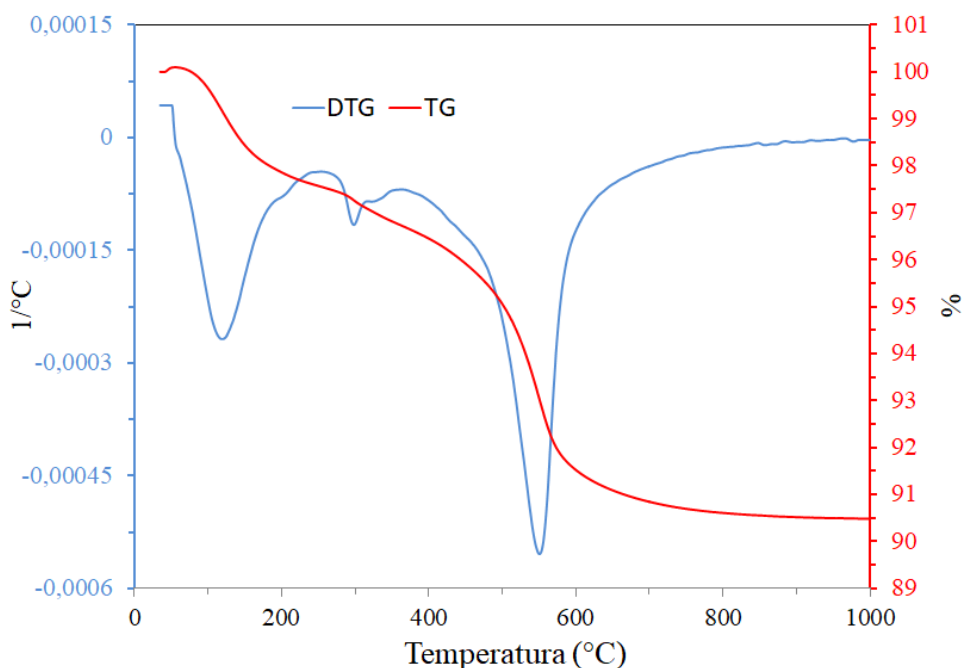


Fonte: Próprio autor.

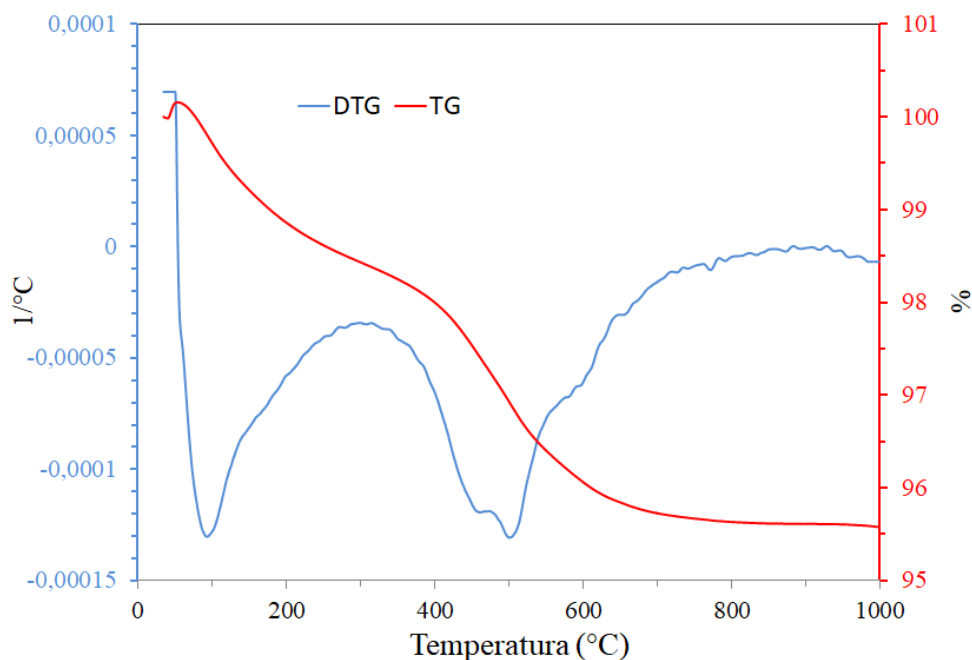
5.1.6 Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTG da amostra de CBA são indicadas na Figura 25. A análise permite verificar a perda de massa decorrente da decomposição de materiais com a variação de temperatura. De acordo com a curva TG, houve perda de 4,42 % de massa até a temperatura de 1000 °C. O primeiro pico visível ocorre entre as temperaturas de 27 °C e 170 °C, que pode ser associado à perda de água da amostra. A perda de massa neste intervalo é de aproximadamente 1,5%. No estudo de Samet, Mnif e Chaabouni (2007), os autores indicaram uma perda de 1% entre as temperaturas de 27 °C e 160 °C. A figura 26 mostra ainda dois picos referentes à perda de massa entre as temperaturas de 400 °C e 600 °C. Este comportamento é semelhante ao que é visto no trabalho de Samet, Mnif e Chaabouni (2007), entre 428 °C e 620 °C. Acredita-se que um pico seja referente à desidroxilação da argila e outro à matéria orgânica.

Figura 25 – Curvas TG e DTG da argila bruta



Fonte: Próprio autor.

Figura 26 – Curvas TG e DTG da CBA

Fonte: Próprio autor.

5.2 ESTUDO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBA EM PASTAS

Aqui são apresentados os resultados dos ensaios de avaliação da reatividade pozolânica da CBA em pastas de Cimento/CBA e Cal/CBA.

5.2.1 Pastas de cimento e pozolana

Os ensaios realizados com as pastas produzidas com cimento e CBA foram FTIR, TG e MEV. Os resultados são mostrados a seguir.

5.2.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 27 mostra os resultados de FTIR da pasta Controle (sem adição de CBA) e as pastas com 10%, 30% e 50% de substituição de Cimento por CBA, aos 7 e 28 dias. Não foi realizado ensaio de FTIR aos 90 dias por não ser notada grande variação nos resultados de 7 e 28 dias.

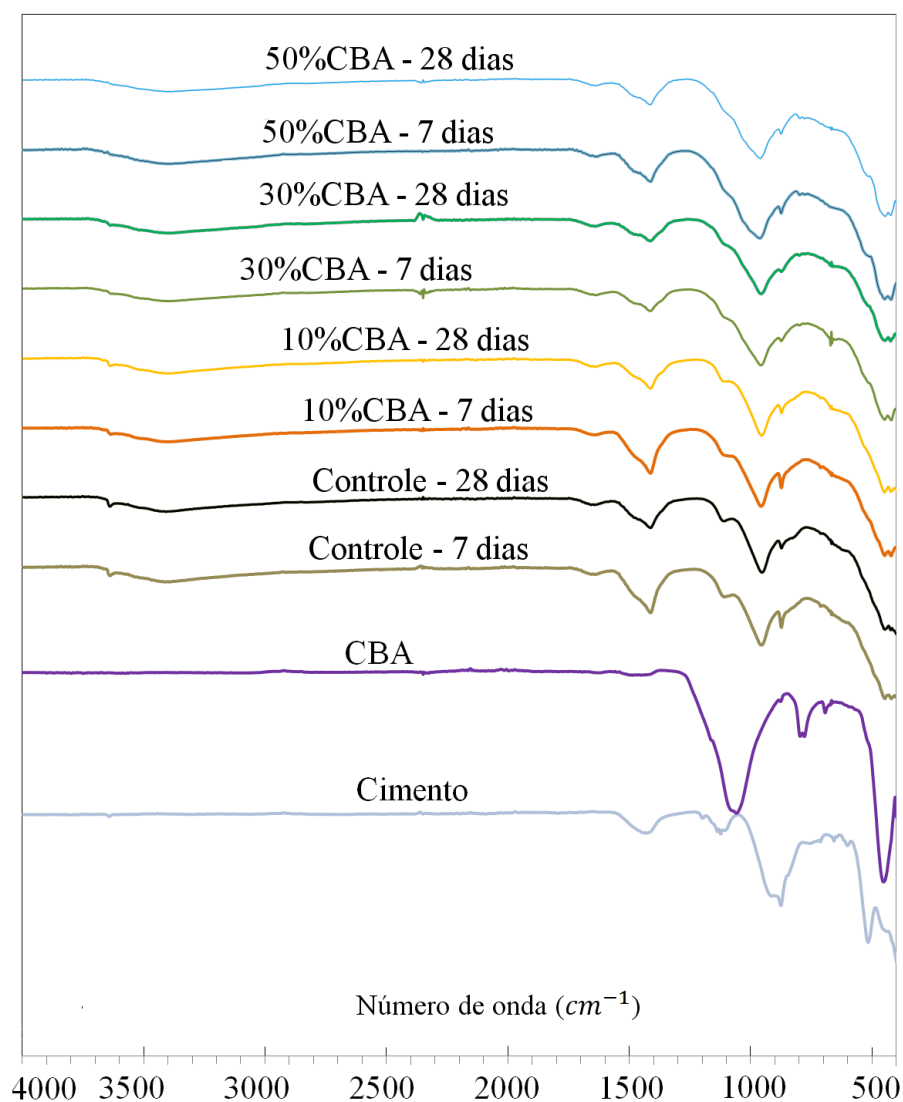
Entre as bandas 3600 e 3800 cm^{-1} é visualizado um pequeno pico nas pastas de cimento e CBA. Estas bandas são atribuídas às vibrações de O-H (ZENG et al., 2014). Este pico é

característico da portlandita e quanto maior é o teor de substituição de cimento, menor é a intensidade do pico nestas bandas.

Os picos encontrados nas bandas entre 800 e 1200 cm^{-1} são provavelmente indicações de produtos de hidratação. É possível notar que todas as pastas possuem intensidades semelhantes nestas bandas, até mesmo nas pastas com menor teor de cimento.

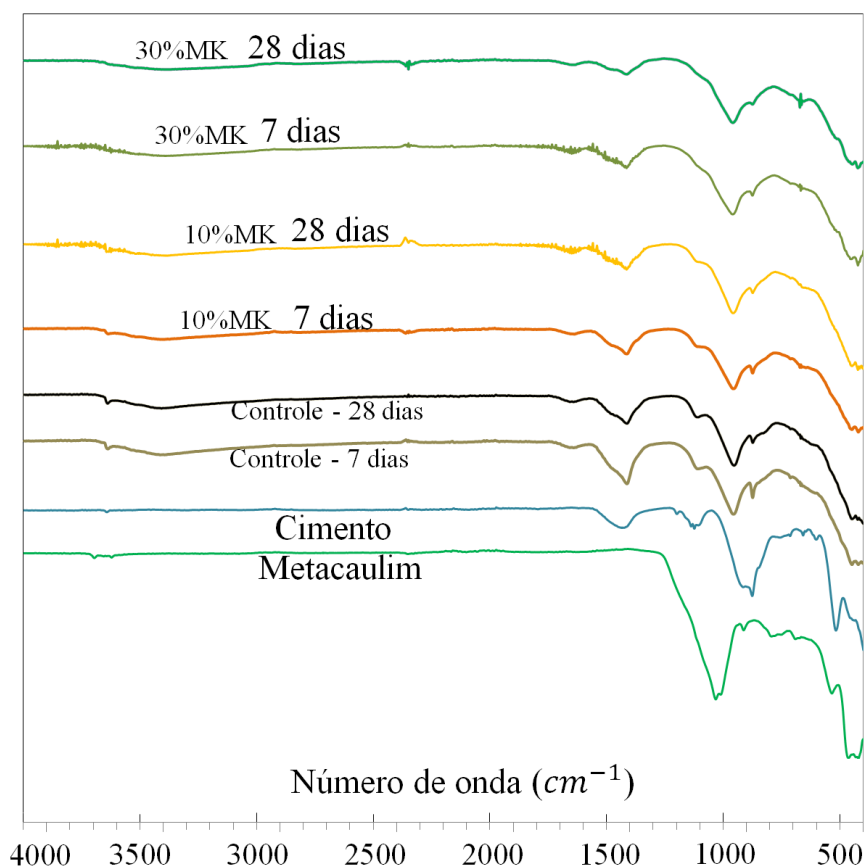
A Figura 28 mostra os resultados obtidos com as pastas de cimento e metacaulim. O comportamento das curvas são muitos semelhantes. Na pasta 30%MK não há pico entre as bandas 3600 e 3800 cm^{-1} , o que indica um maior consumo de portlandita nesta dosagem.

Figura 27 – FTIR das pastas de cimento e CBA



Fonte: Próprio autor.

Figura 28 – FTIR das pastas de cimento e metacaulim

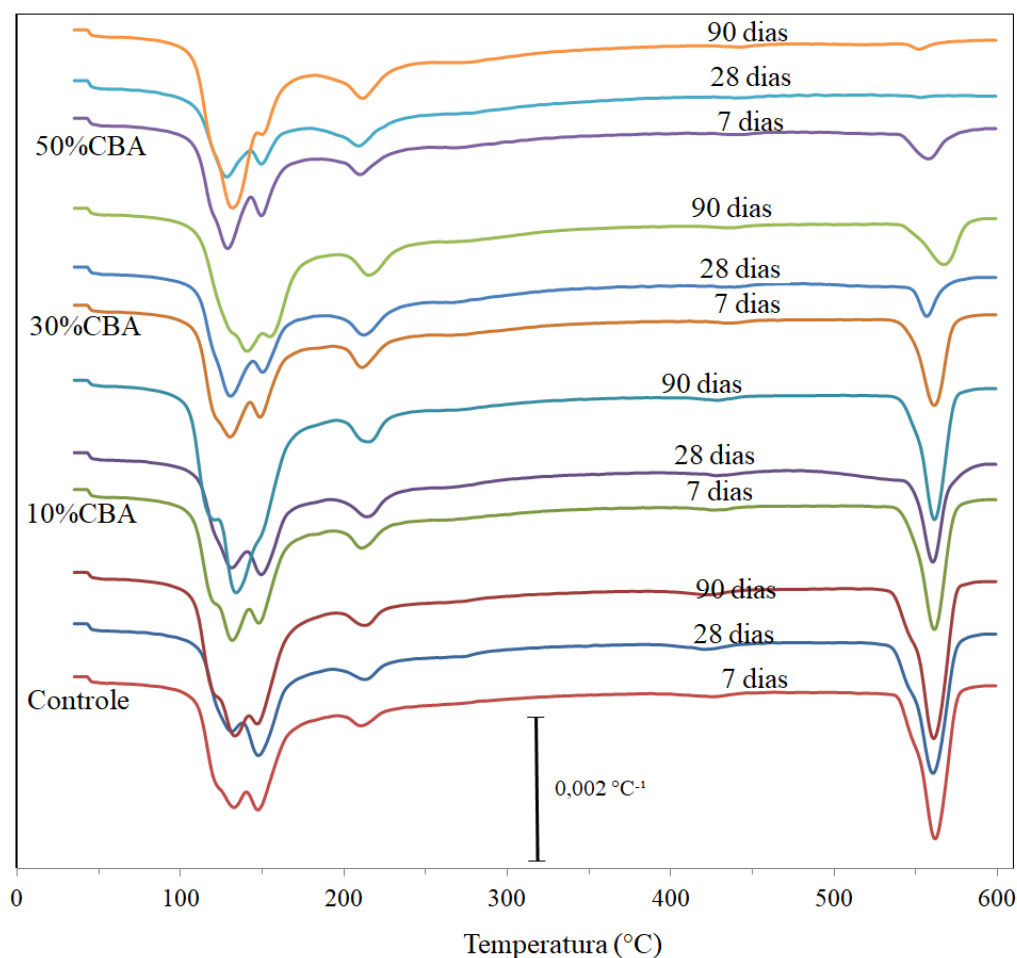


Fonte: Próprio autor.

Os resultados dos ensaios de FTIR nas pastas de cimento e CBA fornecem uma indicação de que a estrutura amorfa da CBA promove aumento da quantidade de compostos resistentes na pasta.

5.2.1.2 *Análise termogravimétrica*

As informações contidas na Figura 29 são resultados dos ensaios de Análise termogravimétrica das pastas de cimento e CBA aos 7, 28 e 90 dias.

Figura 29 – Curvas DTG das pastas de cimento e CBA

Fonte: Próprio autor.

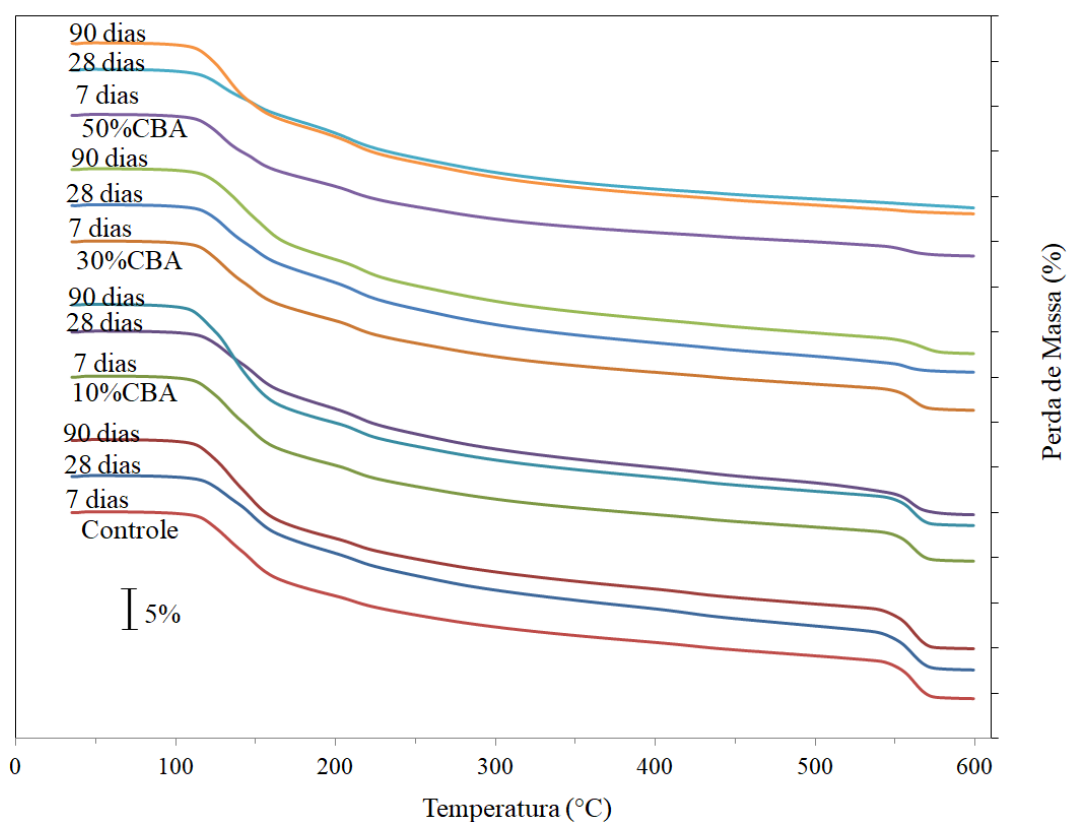
Com auxílio das equações 4, 5, 6 e 7, pode-se verificar que os picos no intervalo de 100 °C a 150 °C são relativos à decomposição de C-S-H. Este pico é evidente em todas as pastas. Outro pico comum a todas as pastas está entre 200 e 250 °C, que possivelmente é referente aos compostos C-A-H e/ou C-A-S-H. Por fim, os picos próximos a 550 °C são característicos da decomposição de portlandita. Na pasta Controle ocorre um evidente acréscimo neste pico de 7 a 28 dias, que é resultado de uma maior concentração de portlandita, em detrimento da hidratação do cimento e, aos 90 dias, o pico também sofre um aumento em relação aos 28 dias de cura. Nas dosagens 30%CBA e 50%CBA ocorre redução nos picos de 550 °C entre 7 e 90 dias. Por outro lado, há um aumento nos picos referentes a C-S-H e C-A-H de acordo com o tempo de cura. Este comportamento pode ser explicado pela reatividade da sílica e alumina com a portlandita.

Considerando os resultados aqui obtidos, observa-se comportamentos muito

semelhantes aos encontrados por outros autores que utilizaram argila calcinada, como Tironi et al. (2015), que citaram o surgimento de picos referentes a C-S-H, C-A-S-H e portlandita em pastas de argila calcinada e cimento.

Outros resultados obtidos foram as curvas TG (Figura 30), que indicam o percentual de massa perdido ou ganho nas pastas ensaiadas.

Figura 30 – Curvas TG das pastas de cimento e CBA



Fonte: Próprio autor.

Por meio da análise da Figura 30, verifica-se que a perda de massa decorrente da decomposição de portlandita (550 °C) é maior na pasta Controle que em outras pastas. Por outro lado, as demais pastas, sobretudo 50%CBA, sofreram menores perdas aos 28 e 90 dias. Segundo Tironi et al. (2015), os picos em temperaturas próximas a 550 °C, que correspondem a desidroxilação da portlandita, são menores quando há a adição de pozzolana na mistura, a qual promove o consumo destes compostos por meio da reação pozzolânica. Isto justifica as perdas de massa mais acentuadas na pasta Controle, uma vez que não há consumo de

portlandita, por não ocorrer reação pozolânica.

Com o auxílio das curvas TG e DTG foram determinados os teores de cal fixada em todas as pastas, que expressa a porcentagem de cal que reagiu com a pozolana. O cálculo da porcentagem de cal fixada em um dado período de cura é calculado conforme a Equação 9.

$$CF = \frac{c \times CH_{100} - CH_f}{c \times CH_{100}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

CF é o teor de cal fixada (em %);

c é o teor de cimento na pasta em análise (em %);

CH₁₀₀ é a quantidade de Ca(OH)₂ livre inicial na pasta com 100% de cimento (em %); e

CH_f é a quantidade de Ca(OH)₂ livre na pasta com pozolana para o período em análise (em %);

Para calcular CH_f, é preciso recorrer à Equação 7, a qual nos fornece a relação estequiométrica entre Ca(OH)₂ e H₂O. Esta equação indica a decomposição da portlandita, que libera água. Este mesmo fenômeno pode ser observado nas curvas DTG da Figura 29, representado pelos picos próximos a 550 °C. Obtendo por meio das curvas DTG e TG a massa de água perdida decorrente da decomposição do Ca(OH)₂, calcula-se a quantidade de Ca(OH)₂ livre, conforme a Equação 10.

$$CH_f = H \times \frac{M_{CH}}{M_H} \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

CH_f é a quantidade de Ca(OH)₂ livre na pasta para o período em análise (%);

H é a porcentagem de H₂O liberada pela decomposição da Ca(OH)₂;

M_{CH} é a massa molecular da portlandita, igual a 74 u; e

M_H é a massa molecular da água, igual a 18 u.

Outra análise que pode ser discutida é sobre o restante de massa perdida durante o ensaio. É esperado que as demais perdas de massa sejam referentes à decomposição dos produtos hidratados, conforme ocorre nas Equações 4, 5 e 6, em que os compostos C-S-H, C-A-S-H e C-A-H tem sua estrutura rompida, promovendo a perda de massa. Portanto, subtraindo-se a massa de água perdida (H) da Perda Total, obtém-se a massa de água perdida referente aos produtos de hidratação (HH). A Tabela 9 contém os valores de perda de água das pastas para as idades de 7, 28 e 90 dias.

Tabela 9 – Perda total de massa, perda de água devido à desidratação da cal e perda de água dos compostos hidratados

Pasta	Idade (dias)								
	7	28	90	7	28	90	7	28	90
	Perda Total (%)			H (%)			HH (%)		
Controle	20,61	21,43	23,08	4,21	4,22	4,56	16,40	17,21	18,52
10%CBA	20,38	20,24	24,43	3,34	2,64	3,06	17,04	17,60	21,38
30%CBA	18,67	18,45	20,39	2,41	1,06	1,59	16,26	17,39	18,80
50%CBA	15,58	15,25	18,91	1,03	0,22	0,24	14,55	15,03	18,67

Fonte: Próprio autor.

É possível verificar que a massa de água perdida devido à decomposição dos compostos hidratados é maior aos 90 dias, em detrimento da reorganização da estrutura das pastas. É possível analisar também que a pasta 10%CBA possui maior perda de massa de água dos compostos hidratados. Este resultado está de acordo com a curva DTG, a qual indica picos de perda de massa referente à água liberada dos compostos hidratados mais evidentes para a pasta 10%CBA.

Nas argamassas 10%CBA, 20%CBA e 30%CBA foi observado que aos 28 dias de cura as perdas de massa referente à cal sofreram consideráveis reduções e estes valores se mantiveram com pouca variação em comparação aos 90 dias.

Utilizando os dados da Tabela 9, foram calculados os valores de cal fixada para as pastas em análise. As Equações 11, 12 e 13 exemplificam os cálculos realizados para determinação da cal fixada para a pasta 10%CBA aos 7 dias e os resultados das demais pastas estão na Tabela 10.

Para cálculo de cal fixada da pasta 10%CBA aos 7 dias, foi calculada primeiramente a

quantidade cal livre, conforme a Equação 11.

$$CH_f = Hx \frac{M_{CH}}{M_H} = 3,339x \frac{74}{18} = 13,727\% \quad \text{Equação 11}$$

O teor de cal livre na pasta controle foi determinado em função de sua perda de água, indicado na Equação 12.

$$CH_{100} = H_{100}x \frac{M_{CH}}{M_H} = 4,216x \frac{74}{18} = 17,332\% \quad \text{Equação 12}$$

Enfim, a cal fixada foi calculada, utilizando $c = 0,9$ para o traço com 10% de substituição de cimento, conforme a Equação 13.

$$CF = \frac{c \times CH_{100} - CH_f}{c \times CH_{100}} \times 100 = \frac{0,9 \times 17,332 - 13,727}{0,9 \times 17,332} \times 100 = 12,00\% \quad \text{Equação 13}$$

Repetindo os cálculos para todas as pastas e idades, a Tabela 10 fornece os resultados.

Tabela 10 – Cal Fixada (em %) das pastas de cimento e CBA

Pasta	7 dias	28 dias	90 dias
10%CBA	12,00	30,60	25,54
30%CBA	18,45	64,27	50,34
50%CBA	51,07	89,63	89,51

Fonte: Próprio autor.

Conforme a Tabela 10 mostra, ocorre aumento do consumo de portlandita com o acréscimo do teor de substituição de cimento. A pasta 10%CBA atingiu um consumo de 30,60% de portlandita aos 28 dias e 25,54% aos 90 dias.

A pasta 30%CBA, aos 28 dias, consumiu cerca de 64% da portlandita produzida na

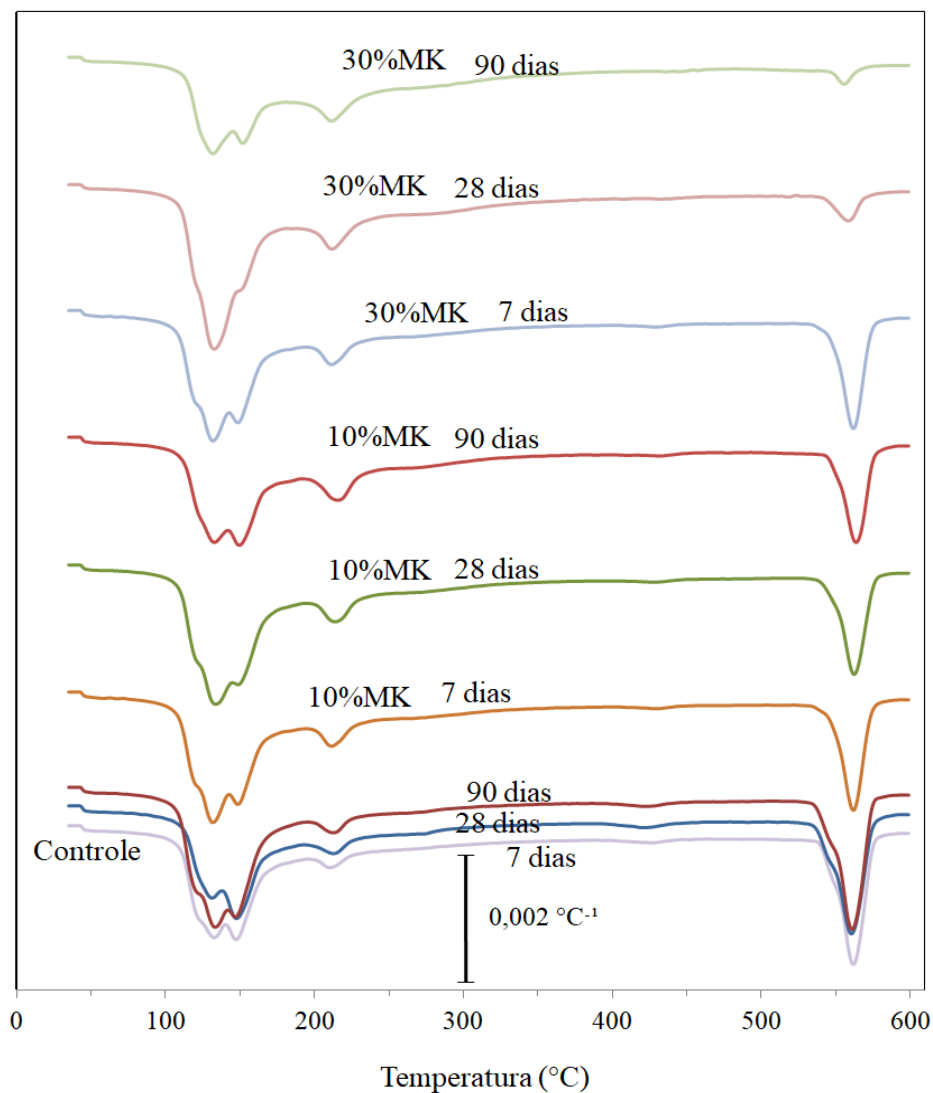
hidratação do cimento. Contudo, aos 90 dias, a fixação de cal é reduzida para 50%. Este fenômeno pode ser uma indicação de que, aos 28 dias, ocorre uma estagnação no processo de reações pozolânicas, possivelmente devido ao consumo total dos compostos amorfos presentes na CBA.

À medida em que o processo de hidratação do cimento ocorre, as reações pozolânicas reduzem a disponibilidade de SiO_2 e Al_2O_3 , conforme as Equações 1, 2 e 3, de forma que a partir dos 28 dias a disponibilidade destes compostos seja reduzida ou encerrada.

Este comportamento é mais evidente nas dosagens 10%CBA e 30%CBA, em que o teor de substituição é menor. Por outro lado, a pasta 50%CBA mostra uma redução muito discreta na cal fixada de 28 a 90 dias, mostrando que, quando em maior quantidade, a CBA promove boa reatividade, sobretudo em idades mais avançadas, como 28 e 90 dias de cura.

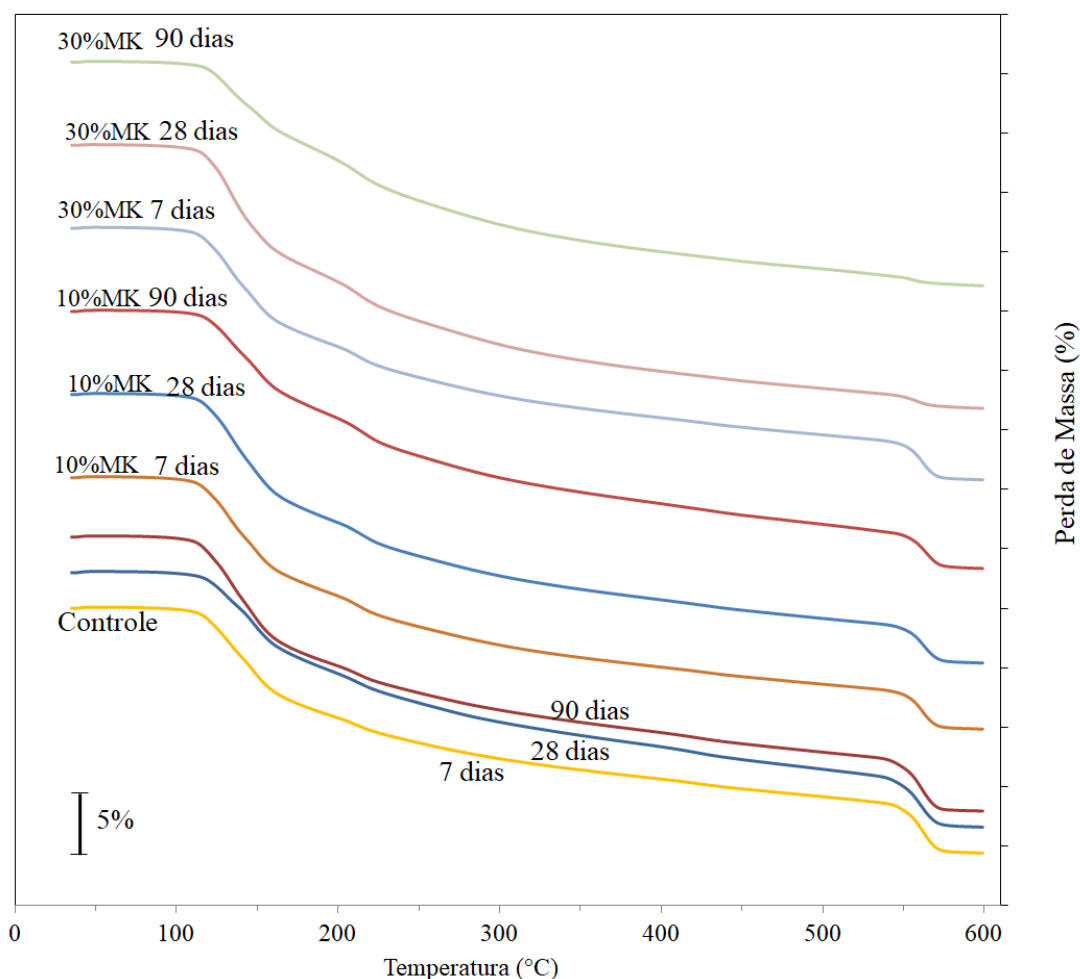
De forma geral, os resultados mostraram que a CBA possui boa reatividade pozolânica, uma vez que há o consumo de grande porção da cal disponível, principalmente na dosagem 50%CBA, em que o teor de cal fixada foi de 89,51% aos 90 dias de cura.

As Figuras 31 e 32 mostram as curvas DTG e TG, respectivamente, das pastas de metacaulim, as quais foram utilizadas para cálculo do teor de cal fixada nas amostras. A Figura 31 mostra que os picos obtidos nas curvas DTG das pastas de metacaulim ocorrem em temperaturas iguais às pastas de CBA, alterando somente a intensidade.

Figura 31 – Curvas DTG das pastas de cimento e metacaulim

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 32 observa-se que a perda de massa é mais acentuada entre 100 e 150 °C, referente à decomposição dos produtos hidratados e também em 550 °C, referente à decomposição de portlandita. Na pasta 10%MK verifica-se que a perda de massa referente à portlandita ocorre em todas as idades. Na pasta 30%MK aos 28 e 90 dias, observa-se uma perda menos acentuada em 550 °C, evidenciando uma menor presença de portlandita na mistura.

Figura 32 – Curvas TG das pastas de cimento e metacaulim

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos por meio dos cálculos de cal fixada das pastas de cimento e metacaulim. É possível averiguar o aumento do consumo de portlandita de acordo com a idade de cura.

As pastas com metacaulim tiveram um comportamento diferente do que foi verificado nas pastas de CBA. Ao contrário do que ocorre nas pastas de CBA, houve um aumento significativo do teor de cal fixada entre 28 e 90 dias. Isto significa que o processo de reação pozolânica se mantém, mesmo que de forma menos acentuada, a partir dos 28 dias de cura.

Comparando os resultados das Tabelas 10 e 11, verifica-se que nas pastas com 10% de substituição de cimento, a CBA mostrou maior reatividade que o metacaulim, uma vez que o teor de cal fixada aos 28 e 90 dias de cura são maiores na dosagem 10%CBA.

Tabela 11 – Cal fixada (em %) das pastas de cimento e metacaulim

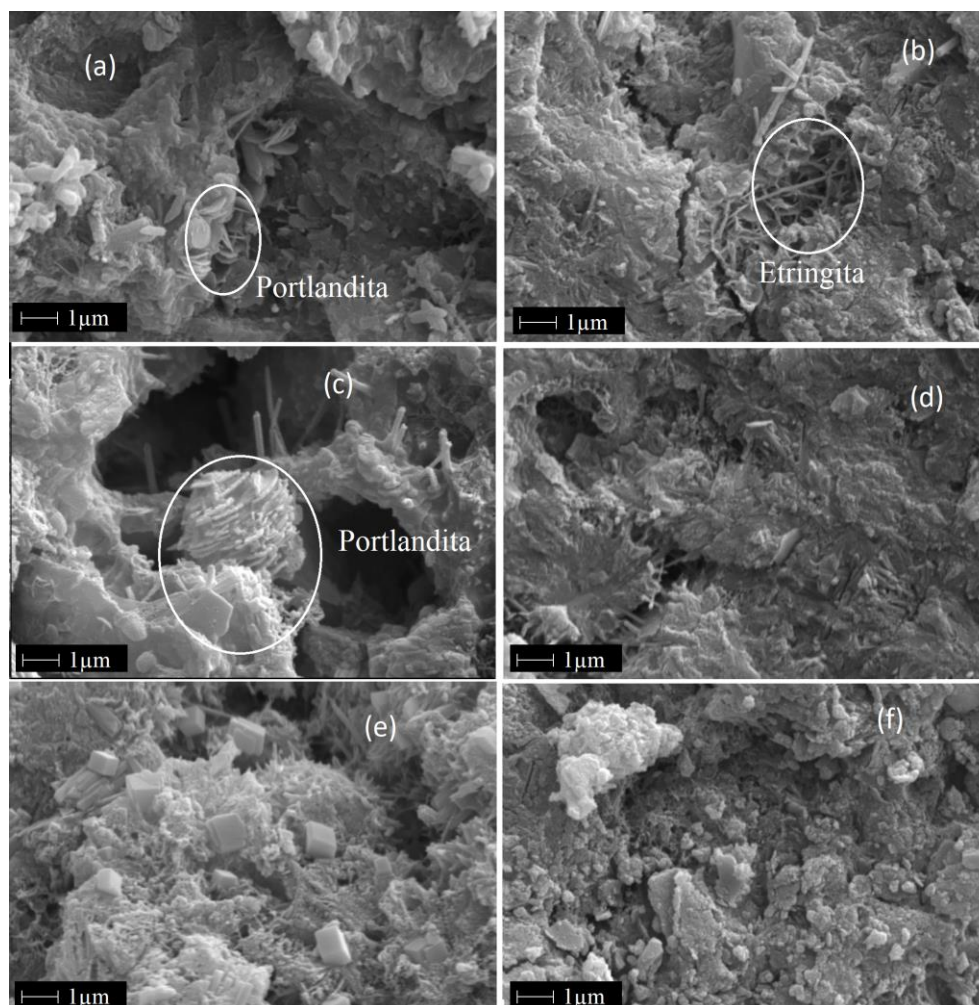
Pasta	7 dias	28 dias	90 dias
10%MK	18,06	22,43	24,68
30%MK	-5,86	69,16	81,15

Fonte: Próprio autor.

5.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de MEV foi realizado aos 7 e 28 dias para todas as pastas produzidas. O objetivo deste ensaio foi analisar a evolução dos produtos hidratados e o consumo de portlandita de acordo com o tempo de cura das amostras. Os resultados estão na Figura 33.

Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 10%CBA aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b), 30%CBA aos 7 dias (c) e aos 28 dias (d), 50%CBA aos 7 dias (e) e aos 28 dias (f)

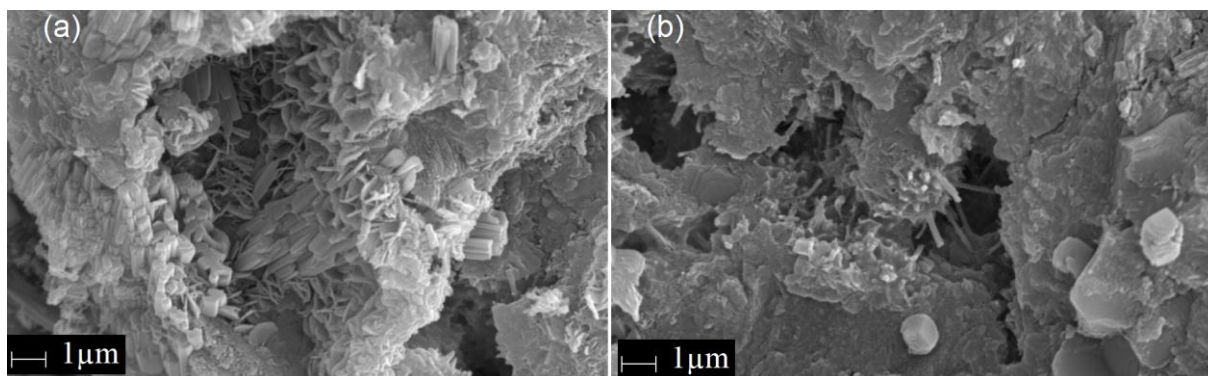


Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 33, verifica-se que aos 7 dias as pastas contêm cristais de portlandita, provenientes da reação de hidratação do cimento. Aos 28 dias, a presença de portlandita é menos evidente e, além disso, todas as amostras indicam formação de géis e uma densificação na estrutura, indicando a formação de produtos hidratados. A redução dos cristais de portlandita é devida às reações com sílica ou alumina reativas. É possível também ver outros produtos de hidratação do cimento, como a etringita, a qual é citada em Tashima et al. (2012) e surge geralmente idades mais avançadas. A Figura 33.e apresenta estruturas de formato cúbico, o que aparentam ser compostos de aluminatos, uma vez que não estão mais presentes aos 28 dias (Figura 33.f).

A Figura 34 mostra o ensaio de MEV para a pasta 30%MK. Aos 7 dias, observa-se a presença de portlandita em grande quantidade, mas já é evidente a formação de géis amorfos. Aos 28 dias, o gel mostra uma estrutura densa e menor quantidade de portlandita é observada. As imagens reafirmam os resultados obtidos no ensaio de termogravimetria, uma vez que é observada a redução de cal livre nas pastas.

Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 30%MK aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b)



Fonte: Próprio autor.

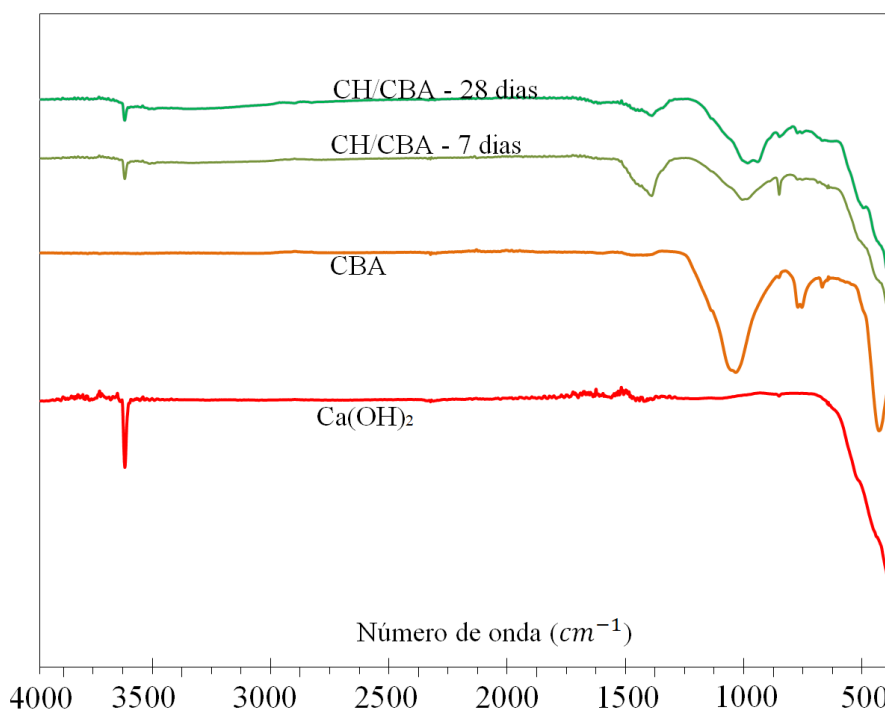
5.2.2 Pastas de cal e pozolana

5.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A pasta de cal e pozolana passou pelo ensaio de FTIR e seus resultados foram comparados com a pasta Controle e com os materiais CBA e hidróxido de cálcio. A Figura 35 mostra os resultados obtidos. As bandas entre 3600 e 3700 cm^{-1} representam as vibrações

devidas às ligações de O-H, presentes no hidróxido de cálcio. Este fato se reforça por não haver a presença destas bandas na amostra de CBA, uma vez que não possui o hidróxido de cálcio em sua composição. No estudo de Mohammed, Elhem e Mekki (2016), ensaios de FTIR em argilas cruas indicaram a presença de ligações de O-H em bandas próximas a 3600 cm^{-1} .

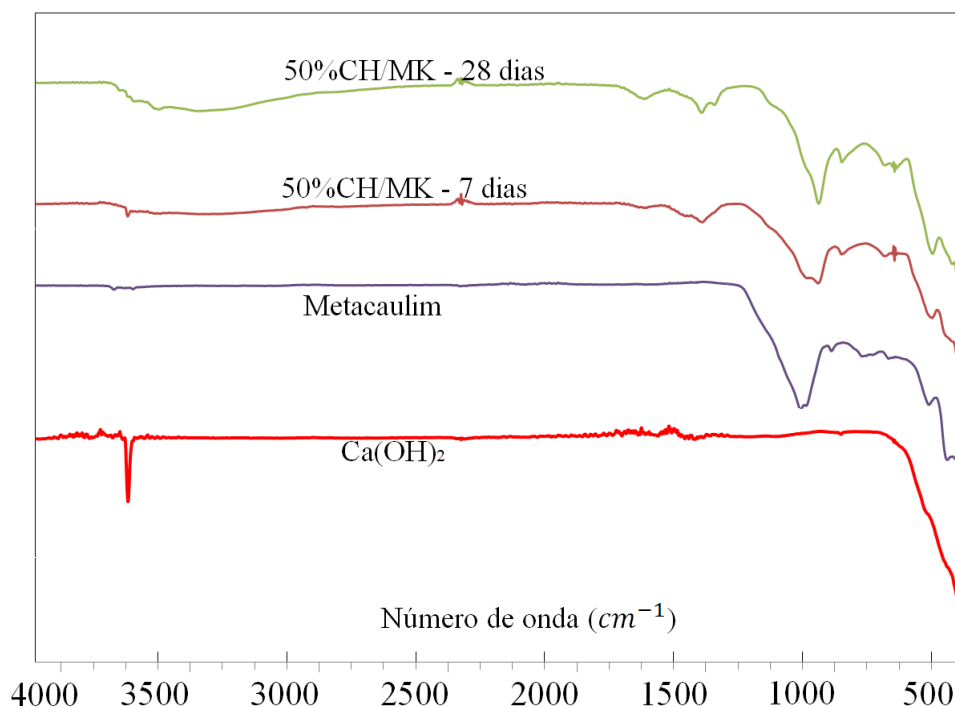
Figura 35 – FTIR das pastas de cal e CBA



Fonte: Próprio autor.

Ao se analisar as curvas das pastas Controle e 50%CH/CBA, nota-se a existência de picos em comum, principalmente nas bandas entre $800\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$ e nas bandas entre $1300\text{ e }1500\text{ cm}^{-1}$. Este fato indica que existem compostos semelhantes em ambas as amostras. Estes picos podem estar ligados aos silicatos e aluminatos cálcicos hidratados, que podem ser originados pela reação pozolânica, no caso da pasta de cal, ou ser originados pela hidratação de cimento, no caso da pasta Controle.

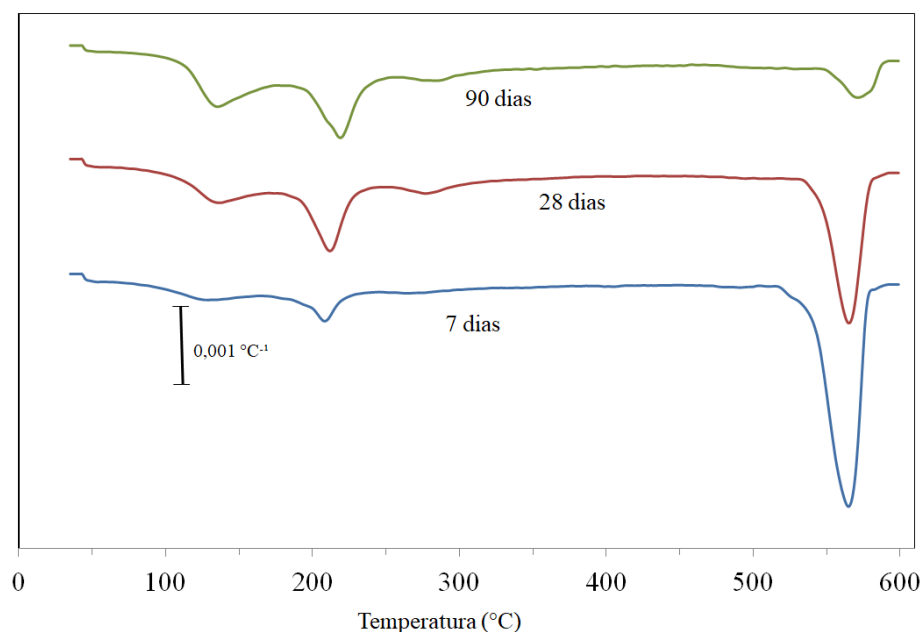
A Figura 36 mostra os resultados obtidos com a pasta de cal e metacaulim, em que se verifica semelhança entre os picos da pasta Controle e 50%CH/MK. Todos os compostos formados entre as bandas $900\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$ são produtos hidratados.

Figura 36 – FTIR da pasta de cal e metacaulim

Fonte: Próprio autor.

5.2.2.2 Análise termogravimétrica

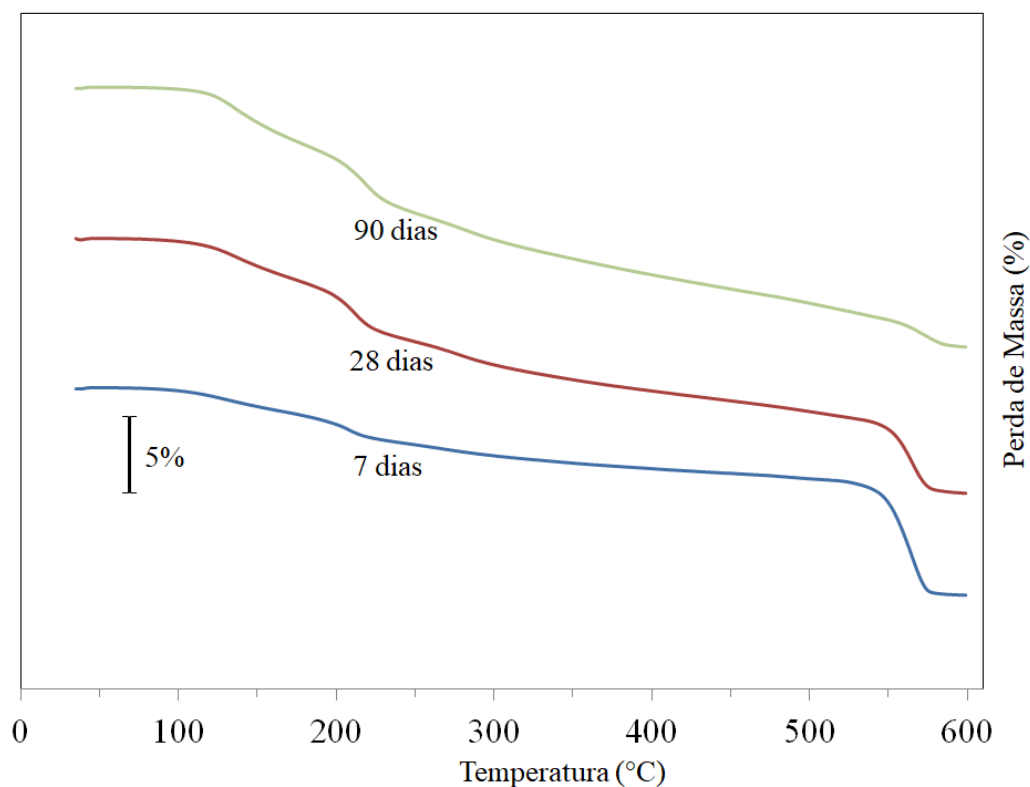
O ensaio de Análise termogravimétrica foi realizada na pasta 50%CH/CBA aos 7, 28 e 90 dias, visando analisar o consumo de portlandita e a produção de compostos hidratados resistentes. A Figura 37 mostra as curvas DTG da pasta de cal e CBA.

Figura 37 – Curvas DTG da pasta 50%CH/CBA

Fonte: Próprio autor.

Pela análise da Figura 37, verifica-se que houve redução da quantidade de portlandita livre na pasta, uma vez que o pico a 550 °C é gradualmente reduzido entre 7 e 90 dias. Por outro lado, há um aumento nos picos entre 100 e 150 °C e próximos a 200 °C, os quais são associados aos produtos da reação entre portlandita e CBA.

As curvas termogravimétricas da pasta de cal e CBA estão na Figura 38. Os resultados obtidos foram utilizados para calcular o teor de cal fixada. A curva termogravimétrica indica uma perda de massa menos acentuada entre 500 °C e 600 °C, relacionada à cal não fixada na mistura.

Figura 38 – Curvas TG da pasta 50%CH/CBA

Fonte: Próprio autor.

Com o auxílio das curvas TG e DTG, foram determinados os teores de cal fixada em todas as pastas. O cálculo da porcentagem de cal fixada em um dado período de cura é calculado baseado na relação entre o teor de cal reagida neste período e o teor de cal inicial da amostra, conforme a Equação 14.

$$CF = \frac{CH_i - CH_f}{CH_i} \times 100$$

Equação 14

Em que:

CF é o teor de cal fixada (em %);

CH_i é a quantidade de Ca(OH)₂ livre inicial na pasta (em %), igual a 50% para a pasta 50%CH/CBA; e

CH_f é a quantidade de $Ca(OH)_2$ livre na pasta para o período em análise (em %), calculada pela Equação 10.

Utilizando as Equações 10 e 14 e as curvas TG e DTG, foi calculado o teor de cal fixada na pasta de cal e CBA nas idades de 7, 28 e 90 dias. A Tabela 12 mostra os resultados referentes à perda total, perda de água e cal fixada.

Tabela 12 – Perda total de massa, perda de água devido à desidratação da cal, perda de água dos compostos hidratados liberada e cal fixada na pasta de cal e CBA

Pasta 50%CH/CBA	Perda Total (%)	H (%)	HH (%)	Cal Fixada (%)
7 dias	13,13	7,50	5,64	38,27
28 dias	16,95	4,73	12,22	61,13
90 dias	17,22	1,70	15,52	86,05

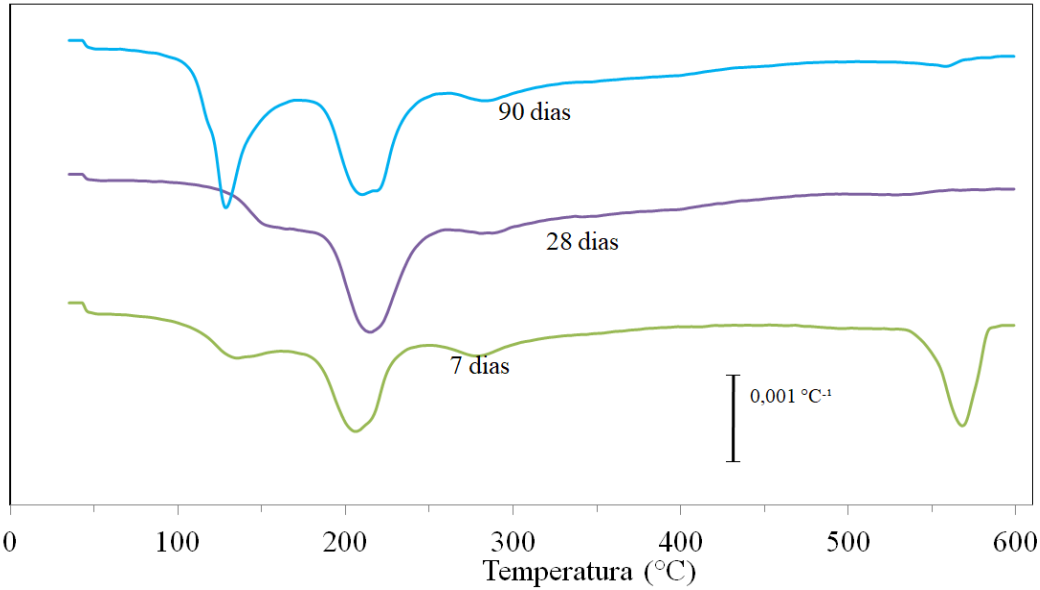
Fonte: Próprio autor.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 12, a perda total aumentou com o tempo de cura. A perda de água devida à desidratação da cal se reduziu consideravelmente, de 7,50% para 1,70%, dos 7 aos 90 dias. Já a perda de água referente a produtos hidratados se elevou até os 90 dias, indicando que a proporção entre os materiais contribuiu para que a reação pozolânica permanecesse ocorrendo. Aos 90 dias, a reação pozolânica consumiu 86,05% da cal livre, valor considerado alto, uma vez que a proporção entre cal e CBA foi de 1:1. Os resultados obtidos neste ensaio indicam que a CBA é um material consideravelmente reativo no que se refere à interação com portlandita em presença de água e em temperatura ambiente.

A Figura 39 mostra as curvas DTG da pasta de cal e metacaulim. Nos picos próximos a 550 °C, verifica-se que ocorre redução nestes pontos ao longo da idade, resultante da redução da quantidade de portlandita livre.

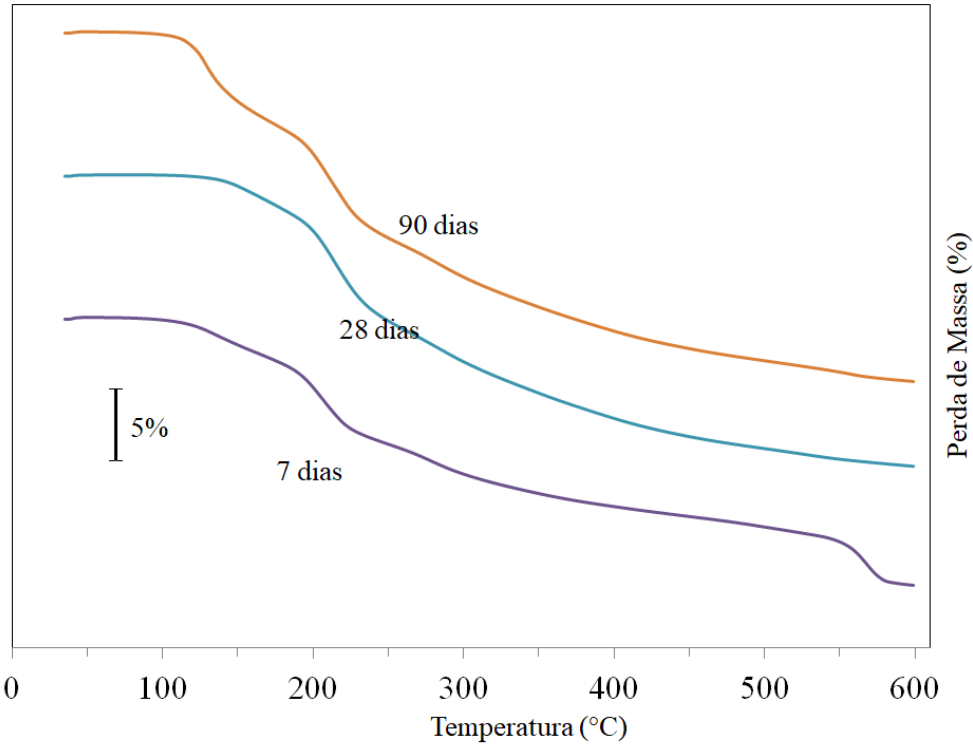
A Figura 40 mostra as curvas de TG para a pasta de cal e metacaulim aos 7 e 28 dias, que foram utilizadas para o cálculo de teor de cal fixada. A curva TG da amostra 50%CH/MK aos 7 dias indica uma visível perda de massa entre as temperaturas de 550 °C e 600 °C. Esta perda é menos acentuada nas amostras de 28 e 90 dias de cura.

Figura 39 – Curvas DTG da pasta 50%CH/MK



Fonte: Próprio autor.

Figura 40 – Curvas TG da pasta 50%CH/MK



Fonte: Próprio autor.

O teor de cal fixada na amostra 50%CH/MK foi calculado e os resultados foram comparados aos dados da amostra 50%CH/CBA, os quais estão dispostos na Tabela 13. Segundo os resultados obtidos aos 7 dias, o teor de cal fixada a amostra de cal e metacaulim é 48% maior que a amostra de CBA. Contudo aos 28 e 90 dias, as diferenças caem para 34% e 11%, respectivamente.

Este comportamento pode estar associado à maior reatividade e pureza dos compostos silicosos e aluminosos do metacaulim, uma vez que o processo de produção do material promove a otimização da estrutura amorfa. Porém, como a diferença no teor de cal fixada nas amostras aos 90 dias é relativamente baixa, pode-se afirmar que a reatividade do metacaulim é mais efetiva em primeiras idades, enquanto a CBA adquire uma reatividade tardia, entre 28 e 90 dias de cura, embora os dois materiais possam ser considerados pozolanas com alta reatividade.

Tabela 13 – Cal fixada na pasta de 50%CH/MK

Pasta	7 dias	28 dias	90 dias
50%CH/MK	73,60	92,80	96,84
50%CH/CBA	38,27	61,13	86,05

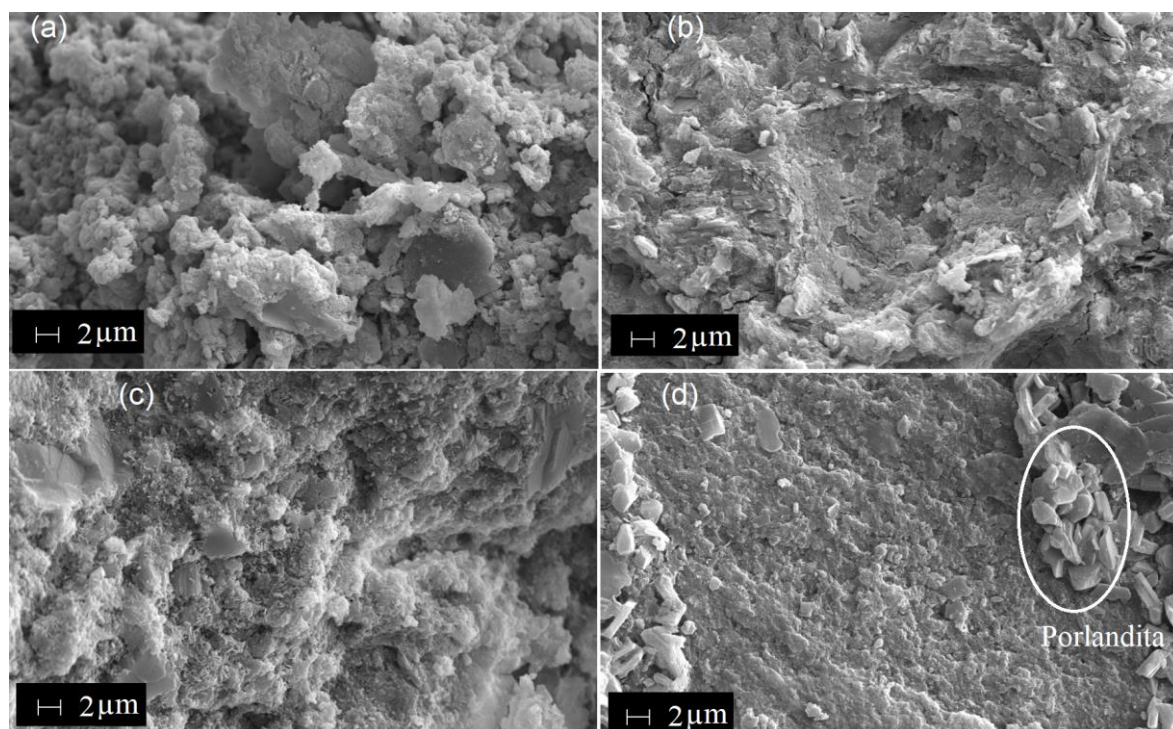
Fonte: Próprio autor.

5.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Com o ensaio de MEV na pasta de cal e CBA, buscou-se analisar a morfologia da microestrutura. Pela análise da Figura 41, observa-se que a pasta aos 7 dias (41.a) aparenta possuir compostos, como portlandita, cobertos por géis hidratados. Aos 28 dias (41.b), a estrutura aparenta ser mais densa, com menos poros e uma formação mais uniforme de géis hidratados. As Figuras 41.c e 41.d mostram a morfologia da amostra de cal e MK aos 7 e 28 dias, respectivamente. Aos 7 dias, a estrutura mostra partículas menores e mais densas que a amostra de cal e CBA na mesma idade. Aos 28 dias, a amostra apresenta uma estrutura uniforme, com quantidade reduzida de poros e portlandita, proveniente da reação pozolânica.

Estes resultados reforçam aqueles obtidos no ensaio de TG, os quais sugerem que, à medida em que se prolonga o tempo de cura, há um aumento na quantidade de compostos hidratados, inerentes à reação entre a pozolana e a cal e, conseqüentemente, verifica-se o aumento do consumo de portlandita.

Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura em pastas: 50%CH/CBA aos 7 dias (a) e aos 28 dias (b) e 50%CH/MK aos 7 dias (c) e 28 dias (d)



Fonte: Próprio autor.

5.3 ESTUDO DA APLICAÇÃO DA CBA EM ARGAMASSAS DE CIMENTO

Aqui são apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados visando caracterizar as propriedades mecânica de argamassas produzidas com CBA como substituinte parcial do cimento. Os procedimentos e ensaios realizados estão descritos nos itens 4.3.4.1, 4.3.4.2, 4.3.4.3 e 4.3.4.4.

5.3.1 Ensaio da Mesa de Consistência

O ensaio da mesa de consistência teve por objetivo avaliar o comportamento da viscosidade e trabalhabilidade das argamassas de acordo com o teor de substituição de cimento pela CBA, mantendo-se a mesma relação água/aglomerante em todas as dosagens. A Tabela 14 mostra os resultados obtidos pela média de três diâmetros de espalhamento das argamassas. Neste ensaio, quanto menor é o diâmetro médio da amostra, maior é a consistência adquirida pela mistura. Consequentemente, a argamassa torna-se menos manuseável, em detrimento da quantidade de água disponível.

A análise dos diâmetros indica que o aumento do teor de CBA na mistura a torna mais viscosa. Essa redução da fluidez ocorre provavelmente devido à elevada superfície específica da CBA, que provoca aumento na adsorção de água pelas partículas. Como visto em Gmür, Thienel e Beuntner (2016), a demanda de água na mistura se eleva com o aumento da superfície específica de argilas calcinadas. Isto reduz a quantidade de água livre, o que torna a mistura mais resistente ao escoamento.

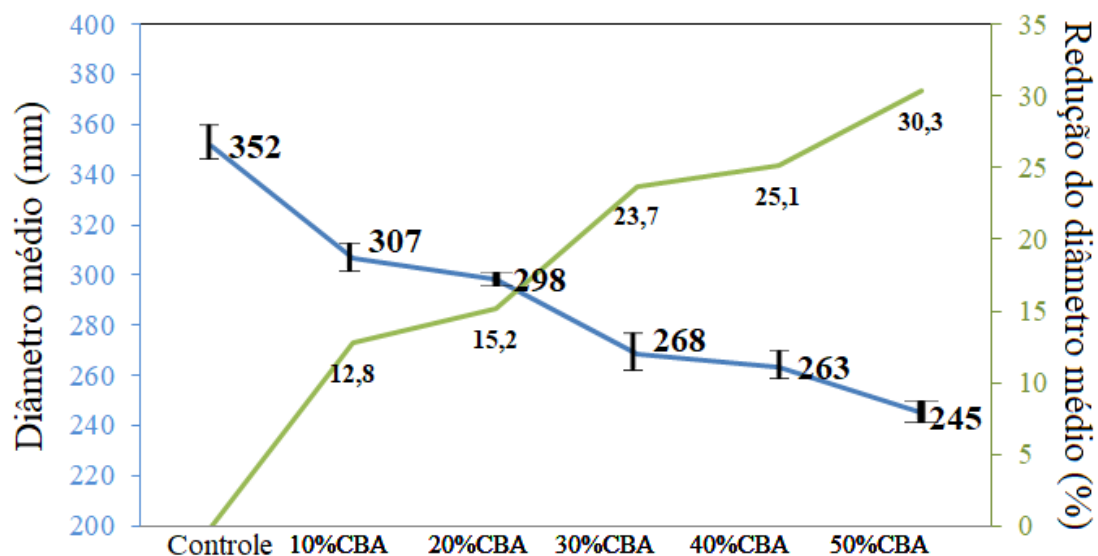
Tabela 14 – Índice de consistência das argamassas de cimento e CBA

Argamassa	Controle	10%CBA	20%CBA	30%CBA	40%CBA	50%CBA
Diâmetro (mm)	352 ± 8	307 ± 6	298 ± 3	268 ± 8	263 ± 6	245 ± 5

Fonte: Próprio autor.

A Figura 42 expõe as mesmas informações da Tabela 14 para uma melhor comparação e análise dos resultados. Pelas informações da Figura 42, verifica-se que há uma tendência linear na redução do diâmetro com o aumento do teor de CBA na mistura. Em relação ao diâmetro médio do traço Controle, a redução ocorrida em cada dosagem foi de 12,8%, 15,2%, 23,7%, 25,1% e 30,3% para as substituições de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. Este resultado mostra que a redução do diâmetro não ocorre na mesma proporção que o teor substituição de cimento. Embora tenha se observado redução dos diâmetros, todas as argamassas atingiram trabalhabilidade suficiente para serem moldadas, sem necessidade de acréscimo de água ou utilização de aditivos superplastificantes.

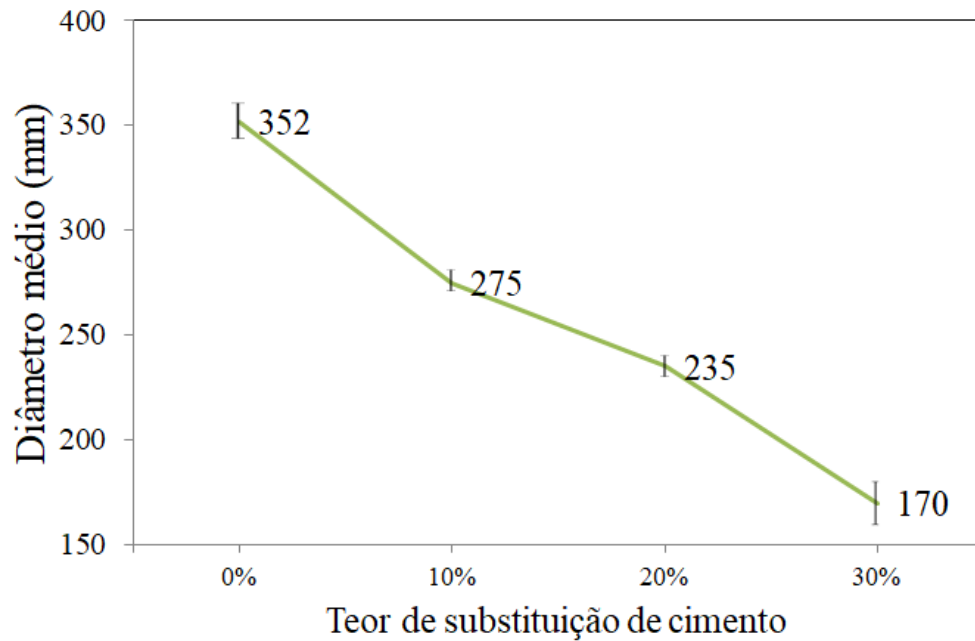
Figura 42 – Diâmetro médio das argamassas com CBA no ensaio de índice de consistência



Fonte: Próprio autor.

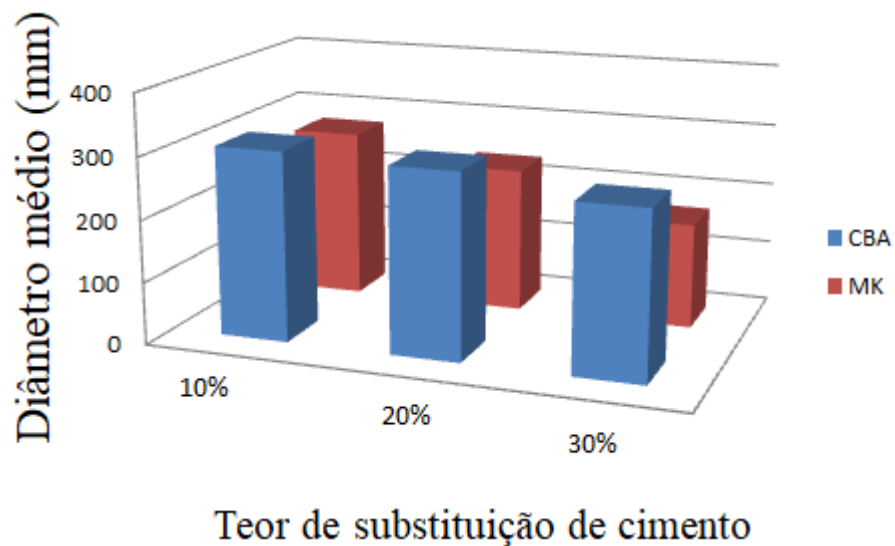
O mesmo ensaio foi realizado com as argamassas produzidas com cimento e metacaulim, a fim de realizar a comparação com as dosagens de cimento e CBA. Inicialmente, foram realizadas as mesmas dosagens de substituição (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%), contudo, após confecção e realização do ensaio de consistência, constatou-se que as argamassas com 40% e 50% não adquiriram a consistência mínima necessária para realização dos ensaios, tampouco para moldagem dos corpos de prova. Desta maneira, foi possível analisar somente os traços Controle, 10%MK, 20%MK e 30%MK. A Figura 43 expõe os resultados obtidos no ensaio da mesa de consistência e a Figura 44 faz a comparação dos diâmetros médios das argamassas de CBA e MK, nas substituições de 10%, 20% e 30% de cimento. Os resultados mostram que, para quaisquer dos teores de pozolana utilizados, as argamassas com metacaulim adquiriram um diâmetro médio relativamente menor que as argamassas com CBA, refletindo em uma maior viscosidade à mistura. A redução do diâmetro médio entre as argamassas de metacaulim e CBA foram de 10,4%, 21,2% e 36,6% para as substituições de 10%, 20% e 30%, respectivamente. O comportamento ocorrido foi o mesmo citado por Pereira (2014). Em consideração a tais fatos, acredita-se que o metacaulim possui uma maior demanda de água em detrimento de sua maior superfície específica.

Figura 43 – Diâmetro médio das argamassas com MK no ensaio de índice de consistência



Fonte: Próprio autor.

Figura 44 – Comparação dos diâmetros de espalhamento entre as argamassas com CBA e MK



Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Determinação do índice de desempenho pozolânico da CBA

O ensaio de determinação do índice de desempenho pozolânico da CBA em argamassas de cimento Portland foi realizado com base nos procedimentos descritos na NBR 5752 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). Os resultados de resistência à compressão aos 28 dias e Índice de Desempenho Pozolânico da CBA estão na Tabela 15. O valor de 0,94 do índice de desempenho significa que a CBA utilizada na substituição de cimento na argamassa B forneceu 94% da resistência que o cimento substituído teria fornecido à mistura. Contudo, é preciso ressaltar que a Norma citada exige o mesmo teor de água fixado para ambas as misturas confeccionadas, o que não garante necessariamente a mesma trabalhabilidade.

Tabela 15 – Resistência à compressão e índice de desempenho pozolânico (I) da CBA

Argamassa	A	B	I
Resistência (MPa)	45,12 ± 2,20	42,41 ± 1,20	0,94

Fonte: Próprio autor.

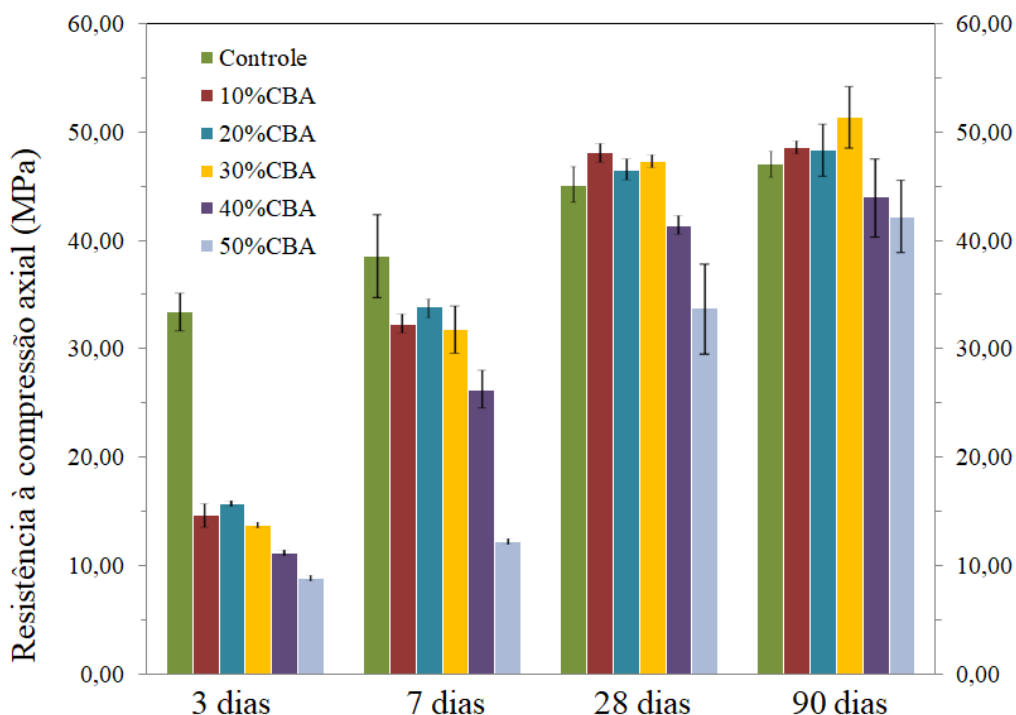
5.3.3 Resistência mecânica das argamassas de cimento e CBA

Os ensaios de caracterização das propriedades mecânicas tiveram como objetivo avaliar a evolução da resistência à compressão, tendo como variáveis o teor de CBA e o tempo de cura das amostras. Os resultados de compressão das argamassas estão na Tabela 16 e Figura 45.

Tabela 16 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e CBA

Argamassa	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
Controle	33,5 ± 1,7	38,6 ± 1,8	45,07 ± 1,6	47,1 ± 1,2
10%CBA	14,6 ± 0,3	32,3 ± 1,1	48,44 ± 1,3	48,6 ± 0,6
20%CBA	15,8 ± 0,2	33,8 ± 0,8	46,52 ± 1,0	48,3 ± 2,4
30%CBA	13,7 ± 0,2	31,8 ± 2,2	47,29 ± 0,6	51,4 ± 2,8
40%CBA	11,2 ± 0,3	26,2 ± 1,6	41,36 ± 0,9	44,0 ± 1,6
50%CBA	8,8 ± 0,2	12,2 ± 0,2	33,75 ± 2,0	42,2 ± 1,4

Fonte: Próprio autor.

Figura 45 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e CBA

Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, verifica-se que a resistência mecânica aumenta de acordo com a idade de cura. A argamassa Controle, logo aos 3 dias, adquiriu resistência acima de 30 MPa. Era esperado que, nas primeiras idades, a resistência da argamassa Controle atingisse valores maiores, comparada às dosagens com substituição, uma vez que o cimento utilizado possui a característica de promover grande resistência nas idades iniciais. Por outro lado, em idades mais avançadas, o ganho de resistência tende a ser mais discreto na argamassa Controle. Ainda aos 3 dias, 10%CBA, 20%CBA e 30%CBA adquiriram resistências semelhantes (entre 13,72 e 15,75 MPa), enquanto 40%CBA e 50%CBA atingiram valores pouco menores que as demais argamassas, sendo 11,16 MPa e 8,87 MPa, respectivamente. Aos 3 dias de cura, o processo de reação pozolânica se mostrou pouco efetivo, pois é visível que as argamassas com substituição de cimento tiveram queda na resistência mecânica. Desta forma, acredita-se que a ação da CBA no comportamento mecânico das argamassas possa ter maior efetividade em idades mais avançadas.

Aos 7 dias, a evolução da resistência sofreu um salto. As amostras 10%CBA, 20%CBA, 30%CBA e 40%CBA adquiriram aumento de resistência à compressão maior que 100%, em relação aos 3 dias de cura. Este aumento pode estar associado à reação pozolânica que, nesta

idade, ocorre simultaneamente com a hidratação do cimento. Outro fator que reforça esta ideia é o resultado obtido no ensaio de termogravimetria, o qual indicou teores de cal fixada próximos de 10% aos 7 dias (resultados mostrados na Tabela 10, no item 5.2.1.2). Portanto, é possível afirmar que as reações pozolânicas entre a CBA e a portlandita passam a influenciar na resistência mecânica a partir dos 7 dias de cura. Por outro lado, a argamassa 50%CBA sofreu aumento sua resistência menor que as outras dosagens, em cerca de 30% em relação aos 3 dias. Este aumento menos evidente na mistura ocorreu devido à significativa redução de cimento nesta dosagem, que resulta em menor quantidade de portlandita formada para reagir com a CBA, resultando em um déficit de produtos hidratados, quando comparado às outras argamassas.

Aos 28 dias, 10%CBA, 20%CBA e 30%CBA atingiram resistências ligeiramente superiores à argamassa Controle. Este resultado sugere que a contribuição dos produtos da reação pozolânica à resistência mecânica das argamassas, juntamente com os efeitos fíler e nucleação, é mais significativa aos 28 dias. Para reforçar esta análise, é possível verificar, por meio dos resultados de FTIR e TG (Figuras 27 e 29, respectivamente), que há redução nos picos referentes à portlandita e aumento nos picos associados aos produtos hidratados. Por conseguinte, foi constatado que o processo de reação pozolânica da CBA ocorre com maior intensidade aos 28 dias de cura.

As argamassas 40%CBA e 50%CBA, aos 28 dias, apresentaram resistências 8,2% e 25% menores que o Controle, respectivamente. A diferença nas resistências ocorreu em detrimento da elevada substituição de cimento, que provocou redução da quantidade de produtos hidratados que garantem a propriedade resistente. Embora a resistência da dosagem 50%CBA tenha sido consideravelmente menor que as outras, os resultados de FTIR e TG mostram um alto consumo de portlandita aos 28 dias, uma vez que há maior disponibilidade de CBA na amostra, que acaba consumindo grande parte da portlandita produzida durante hidratação do cimento.

Aos 90 dias, a evolução das resistências foi pequena, se comparada aos 28 dias. Acredita-se que este ligeiro aumento na resistência entre 28 e 90 dias esteja associado à atividade do cimento, uma vez que os cálculos de cal fixada indicaram redução de cal livre aos 90 dias, resultante da diminuição da atividade pozolânica. Estes fatores indicam que a reatividade da CBA é mais efetiva aos 28 dias.

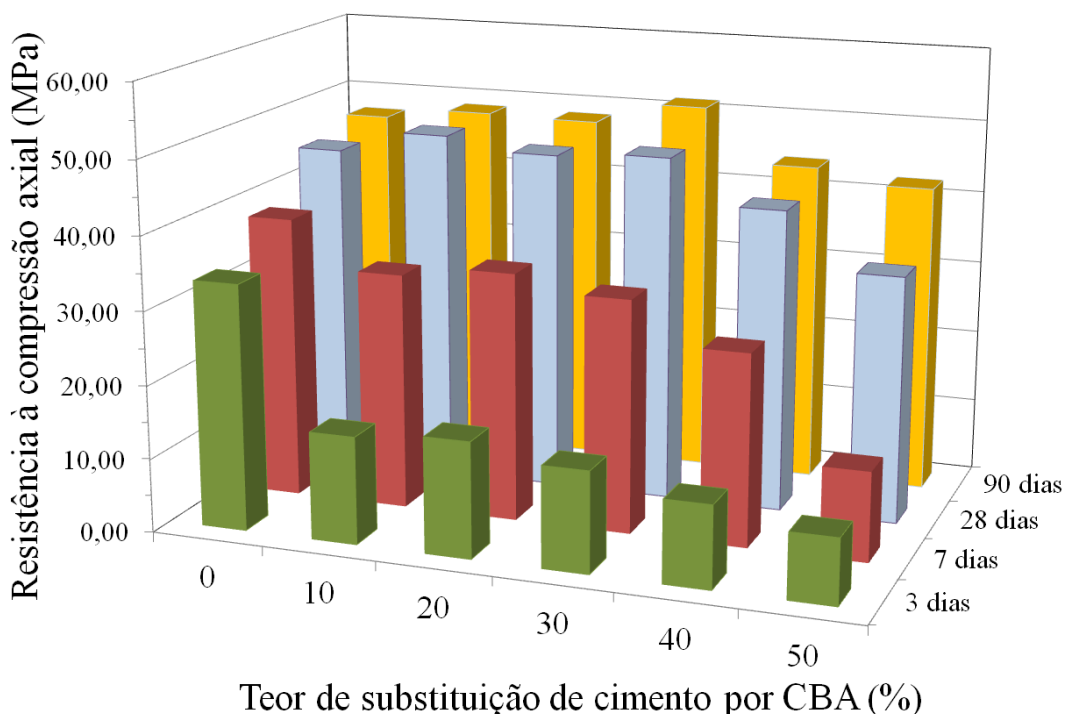
As argamassas 10%CBA, 20%CBA e 30%CBA mantiveram resistências superiores ao Controle, enquanto 40%CBA e 50%CBA mantiveram-se abaixo, embora a dosagem com 50%

de substituição adquiriu resistência 10,3% menor que o Controle.

O resultado geral evidenciou que nas idades iniciais, o Controle tende a obter resistência mais rapidamente, uma vez que o processo de hidratação do cimento ocorre logo nos 3 primeiros dias de cura, por ser tratar de um material puro e reativo. O processo de reação pozolânica se torna mais evidente entre 7 e 28 dias, em que as resistências mecânicas de algumas argamassas superam a resistência à compressão do Controle. Aos 90 dias de cura, as pequenas variações de resistência são provavelmente decorrentes da hidratação de cimento, pois as reações pozolânicas promovidas pela CBA ocorrem com menor intensidade.

A Figura 46 mostra a evolução da resistência mecânica das argamassas de acordo com a substituição de cimento pela CBA. As curvas de 28 e 90 dias indicam que os teores de 10%, 20% e 30% resultam em resistências mecânicas superiores ao Controle. O gráfico permitiu analisar que existe uma dosagem ótima para substituição de cimento por CBA, no que diz respeito à resistência mecânica das argamassas, que é 30%.

Figura 46 – Resistência à compressão em função do teor de CBA

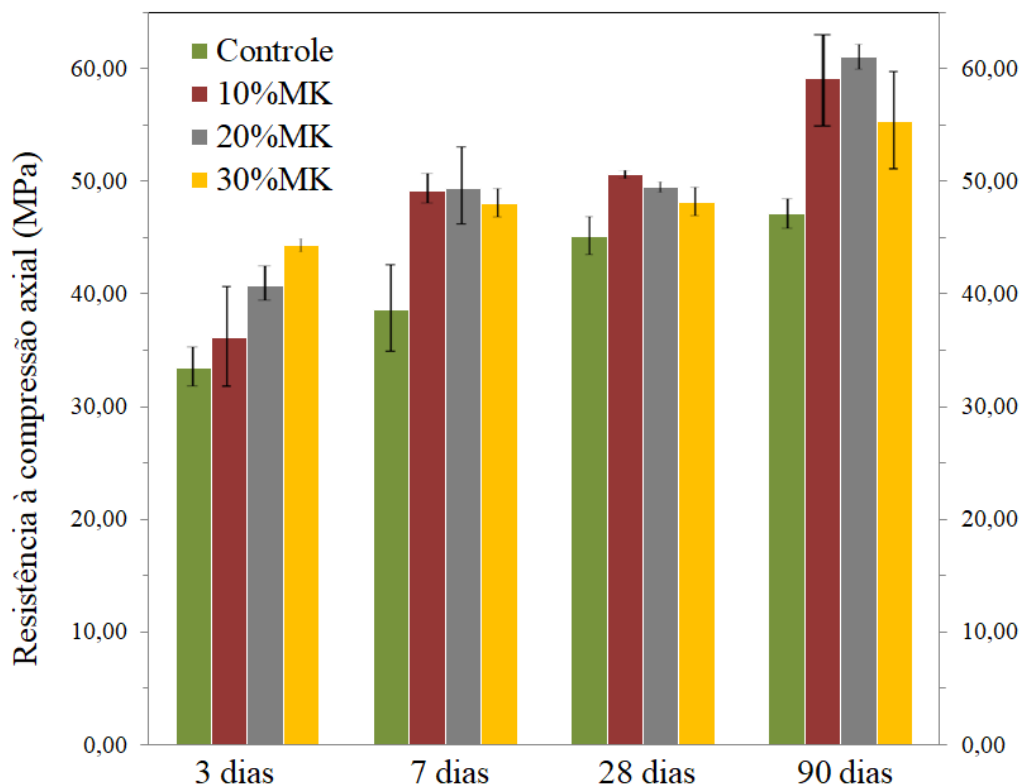


Fonte: Próprio autor.

A Figura 47 apresenta os resultados de resistência à compressão obtidos com as argamassas produzidas com substituição parcial de cimento por metacaulim. Logo aos 3 dias de cura já é possível observar que as argamassas 10%MK, 20%MK e 30%MK atingiram resistências superiores ao Controle e a resistência aumentou conforme se eleva o teor de metacaulim.

Aos 7 dias, as argamassas metacaulim atingiram resistências muito próximas entre si (aproximadamente 49 MPa) e apresentaram um aumento médio de 25% de resistência em relação ao Controle. Aos 28 dias de cura, a evolução de resistência mecânica foi quase nula, exceto pelo Controle sofreu um aumento de aproximadamente 11%. Os resultados indicam que o metacaulim promove um aumento muito significativo nas primeiras idades em detrimento da ação física de efeito fíler e nucleação das partículas, os quais promovem a velocidade de hidratação do cimento. Isto também pode ser constatado nos resultados de FTIR e TG, os quais mostram que, aos 28 dias, o consumo de portlandita nas amostras de cimento e metacaulim é relativamente baixo.

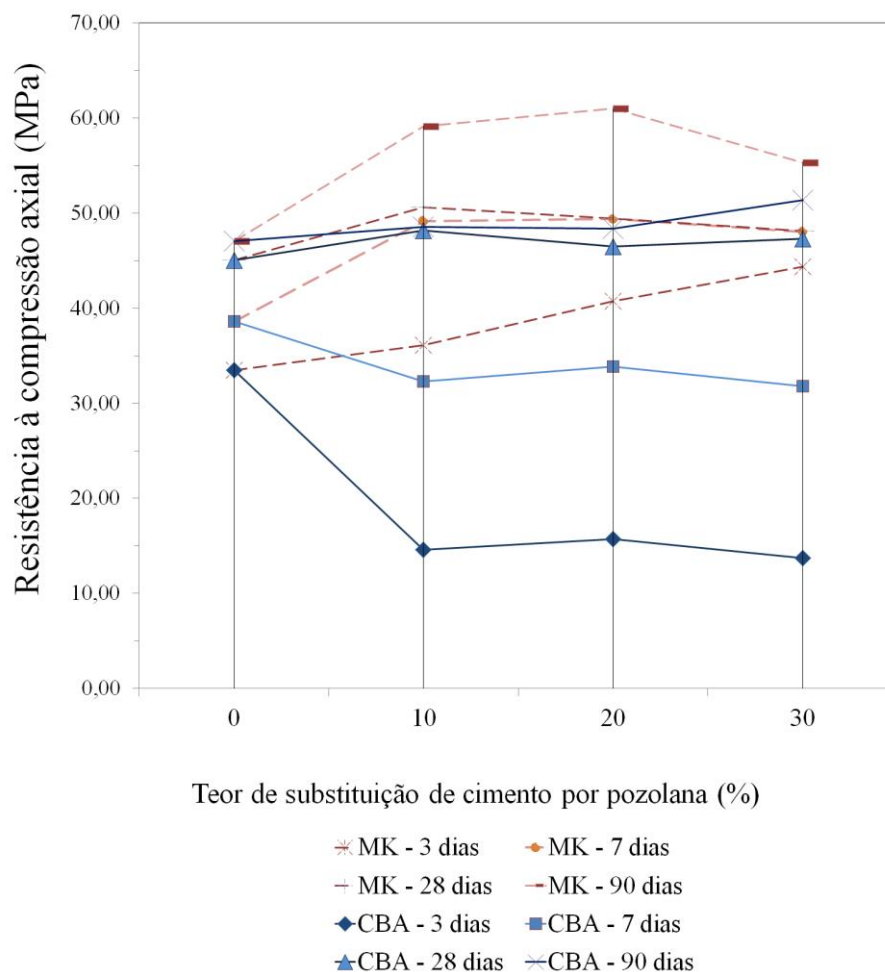
Já aos 90 dias, ocorre uma nova evolução da resistência nas argamassas com metacaulim. As argamassas 10%MK, 20%MK e 30%MK atingiram 59, 61 e 55 MPa, respectivamente, enquanto o Controle se manteve com resistência próxima de 47 MPa. Com base nos resultados de termogravimetria (Figuras 29 e 30) e FTIR é possível verificar que aos 90 dias houve maior consumo de portlandita. Isto indica que este acréscimo de resistência esteja relacionado com o processo de reação pozolana entre o metacaulim e a portlandita.

Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas de cimento e MK

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 48, os resultados de resistência à compressão das argamassas com CBA e MK foram comparados em função do teor de substituição e da idade de cura. Ao se analisar a evolução da resistência em função do tempo de cura e fixando o teor de substituição, é possível visualizar que o ganho de resistência se dá entre as idades de 3 e 28 dias, não havendo aumento significativo entre 28 e 90 dias.

Ao realizar a mesma análise com as argamassas de metacaulim, verifica-se aumento da resistência entre 3 e 7 dias e depois, somente aos 90 dias. Como já dito, acredita-se que o ganho de resistência nas primeiras idades seja referente aos efeitos físicos que a pozolana promove na mistura e, nas idades avançadas, a reatividade do metacaulim promove a produção de novos compostos hidratados.

Figura 48 – Resistência à compressão das argamassas: comparação entre CBA e MK

Fonte: Próprio autor.

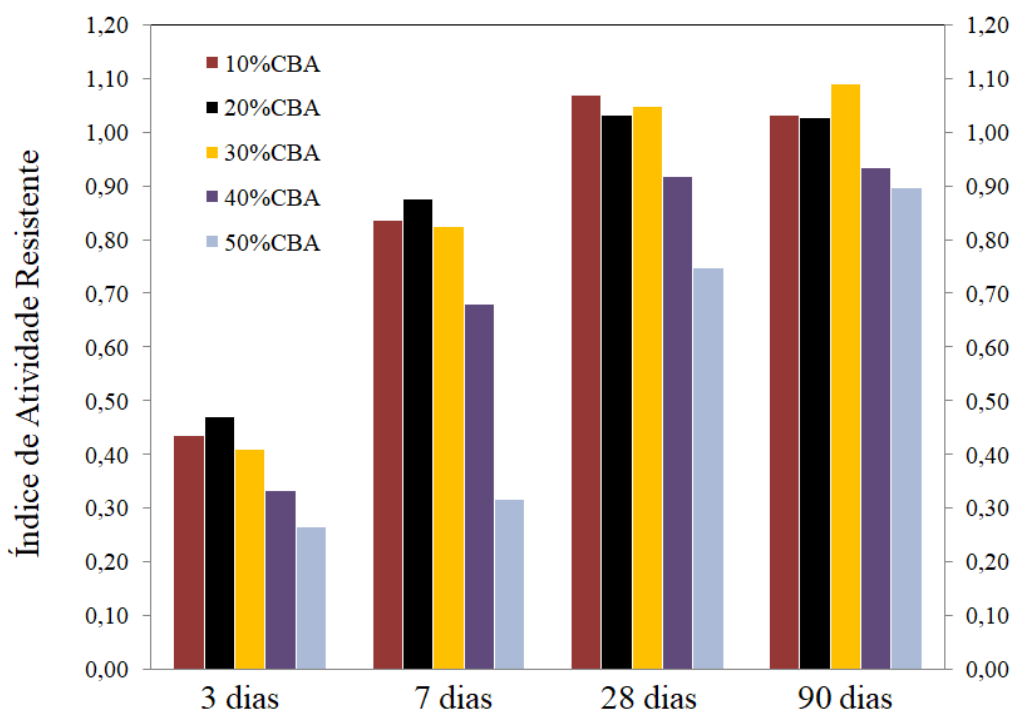
5.3.3.1 Índice de atividade resistente

O Índice de Atividade Resistente (IAR) foi calculado por meio dos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão. A Figura 49 apresenta os valores calculados. Valores de IAR no intervalo entre 0 e 1 indicam que a resistência mecânica da argamassa Controle superou a resistência da dosagem em análise. Aos 3 e 7 dias de cura, todas as dosagens atingiram IAR menor que 1. Este resultado é explicado pela substituição de cimento e pelo baixo teor de cal fixada nas primeiras idades, que passam a aumentar aos 28 e 90 dias de cura.

Aos 28 dias, 10%CBA, 20%CBA e 30%CBA atingiram IAR maior que 1, indicando resistências maiores que o Controle. Isto mostra que estes teores de substituição promoveram boa reatividade entre a CBA e portlandita. Aos 90 dias, o comportamento destas dosagens foi o mesmo, mantendo os índices iguais aos de 28 dias. Já as argamassas 40%CBA e 50%CBA

atingiram IAR próximos a 0,9. Embora estas misturas tenham mostrado resistências menores que o Controle, o resultado se mostrou satisfatório, uma vez que os teores de substituição de cimento são muito elevados, mostrando a efetividade da CBA, seja na reatividade como pozolana ou nos efeitos fíler e nucleação.

Figura 49 – Índice de atividade resistente das argamassas de cimento e CBA



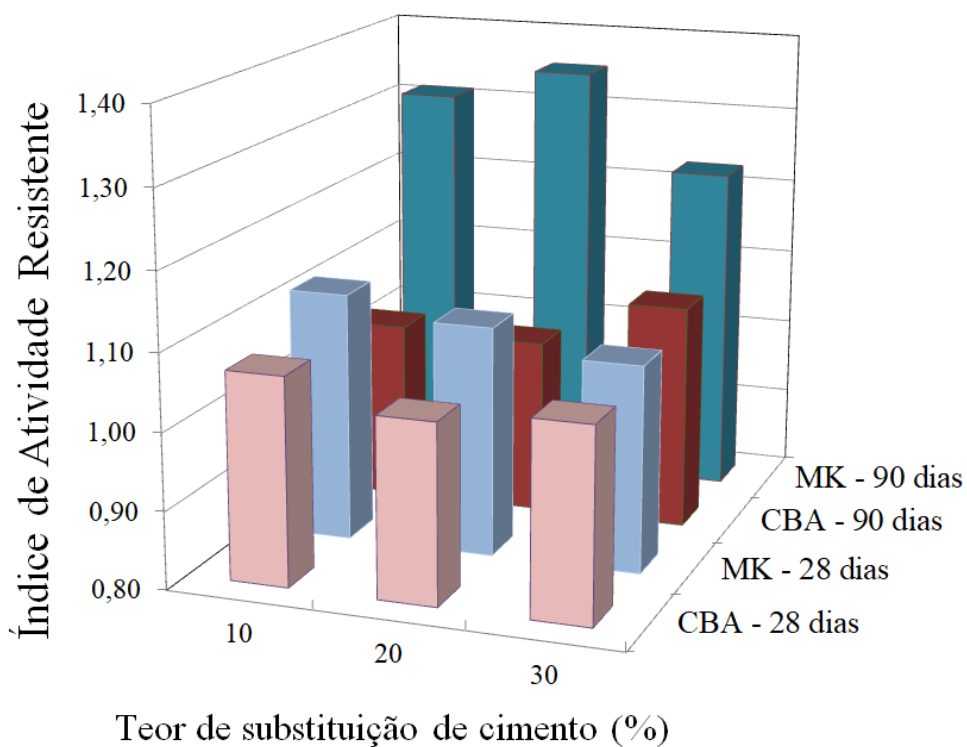
Fonte: Próprio autor.

A Figura 50 aborda uma comparação entre os índices de atividade resistente das argamassas com CBA e metacaulim, aos 28 e 90 dias. Aos 28 dias, as dosagens 10%MK e 20%MK indicam índices próximos a 1,10, enquanto as argamassas 10%CBA e 20%CBA apresentam valores próximos a 1,05. Estes valores mostram que a substituição do cimento pelas pozolanas promoveu melhorias nas propriedades mecânicas, comparadas à argamassa Controle.

Aos 90 dias, o IAR das argamassas com metacaulim saltam para valores entre 1,20 e 1,35. Esta evolução também é vista na Figura 50, em que as misturas 10%MK, 20%MK e 30%MK sofrem um grande aumento da resistência à compressão, em comparação com o Controle. Além disso, verifica-se que o teor ótimo de substituição de cimento por MK é 20%, uma vez que este teor promove IAR de 1,35, o que representa um aumento de 35% na

resistência à compressão.

Figura 50 – Índice de atividade resistente: comparação entre argamassas CBA e MK



Fonte: Próprio autor.

5.3.3.2 Ganho de resistência

O cálculo do Ganho de Resistência (GR) foi realizado com base nos resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas de cimento e CBA. Este índice define o ganho de resistência da argamassa produzida com CBA, tomando como base o teor de cimento na dosagem, a resistência da argamassa Controle e da argamassa com pozolana. O Ganho de Resistência é calculado conforme a Equação 15 e os valores são mostrados na Figura 51.

$$GR = \frac{R_{poz} - R_c \times \%C}{R_c \times \%C} \times 100\% \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

GR é o ganho de resistência da argamassa com CBA;

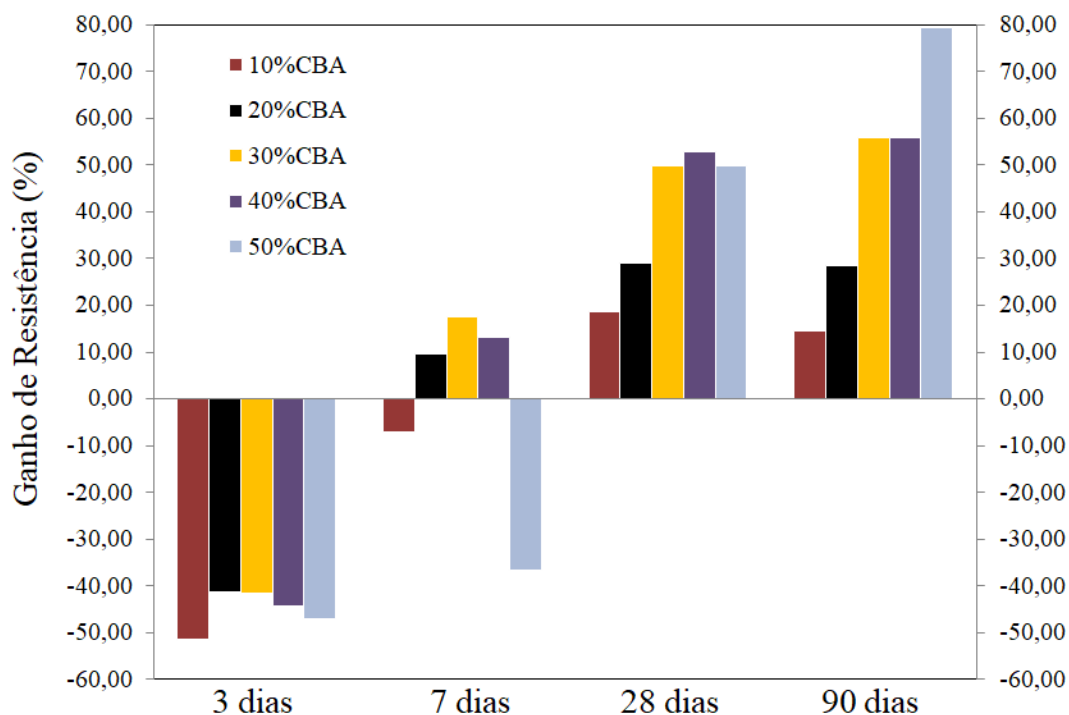
R_{poz} é a resistência da argamassa com CBA;

R_c é a resistência da argamassa Controle; e

$\%C$ é o teor de cimento na argamassa com CBA.

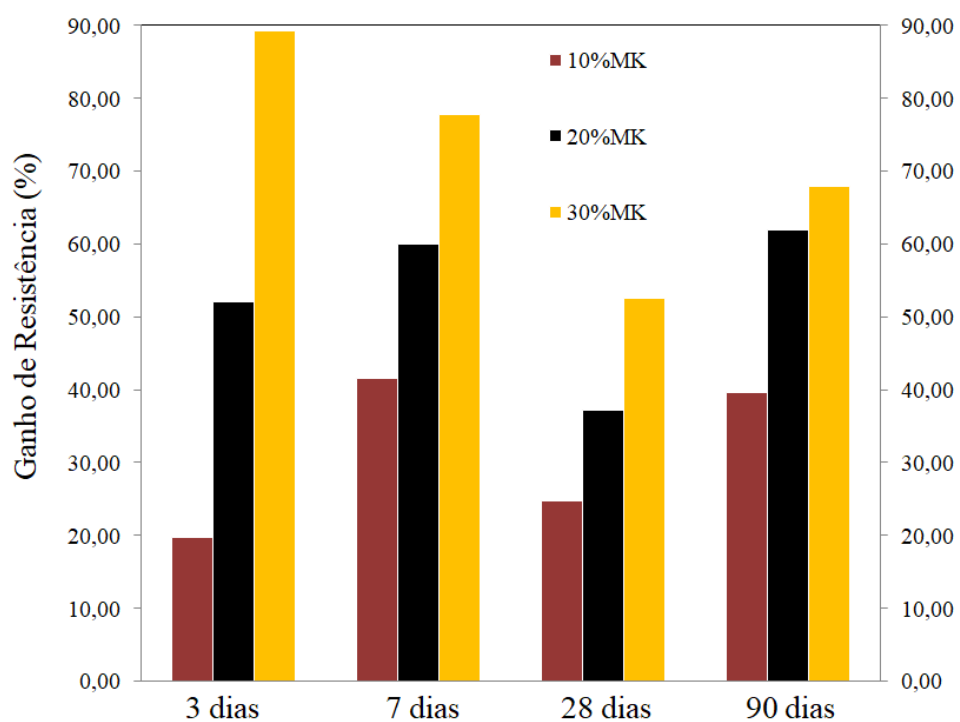
Valores de GR menores ou iguais a zero indicam que a substituição não promove a mesma resistência que seria fornecida pelo cimento substituído. É o caso das argamassas aos 3 dias, em que os valores de GR são negativos. Isto significa que a substituição de cimento provocou uma queda na resistência, a qual não foi reposta pela CBA, o que pode ser entendido como um prejuízo nas propriedades mecânicas das argamassas com substituição parcial de cimento. Contudo, como já foi mostrado, a ação da CBA passa a ser mais efetiva em idades mais avançadas, como 28 e 90 dias, o que explica o ganho de resistência negativo aos 3 dias.

Aos 7 dias, 20%CBA, 30%CBA e 40%CBA promoveram ganhos de resistência significativos, entre 10 e 15%. O aumento do ganho de resistência nesta idade pode estar relacionado às interações físicas da estrutura e ao início do processo de reação pozolânica. Aos 28 dias as argamassas 30%CBA, 40%CBA e 50%CBA atingiram GR maiores que 50%, em detrimento das resistências obtidas e dos elevados teores de substituição de cimento. Aos 90 dias, todas as dosagens não apresentaram variação significativa do GR, exceto a mistura 50%CBA, que apresentou valor próximo a 80%. Isto significa que, mesmo não atingindo a resistência mecânica do Controle, a mistura mostrou ótimo desempenho mecânico com substituição de 50% de cimento.

Figura 51 – Ganho de Resistência das argamassas com CBA

Fonte: Próprio autor.

A Figura 52 mostra os ganhos de resistências das argamassas com metacaulim. É possível analisar que os resultados apresentam grande variação, uma vez que o GR é obtido em função do teor de substituição de cimento e da resistência à compressão da argamassa Controle. Aos 3 dias, o ganho de resistência das argamassas 10%MK, 20%MK e 30%MK foram de 20%, 50% e 90%. De 7 aos 28 dias, a resistência à compressão da argamassa Controle adquiriu resistência semelhante às dosagens com metacaulim, resultando na redução do ganho de resistência nesta idade. Por outro lado, aos 90 dias, a estagnação da resistência do Controle e aumento das resistências das demais argamassas promoveram aumento do GR para as amostras. Isto quer dizer que o metacaulim possui grande reatividade entre 28 e 90 dias, influenciando na melhoria das propriedades nesta idade.

Figura 52 – Ganho de Resistência das argamassas com MK

Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade pozzolânica de um material produzido por meio da mistura de uma matéria-prima e um material residual da agroindústria: argila e bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente. Foi possível produzir a CBA utilizando o processo de autocombustão, em que se aproveitou a energia gerada pela queima do bagaço da cana-de-açúcar para calcinar a argila, obtendo um produto final com excelentes propriedades pozzolânicas. A cinza passou por processo de peneiramento e moagem, para garantir as características físicas e químicas almejadas. As propriedades da cinza foram analisadas por ensaios de caracterização físico-química, os quais indicaram a CBA como um material com excelentes propriedades pozzolânicas. Foram produzidas pastas de cimento/pozolana e cal/pozolana, cujo objetivo foi avaliar a influência da CBA como pozzolana nas misturas. Por fim, foi avaliado o comportamento mecânico de argamassas produzidas com substituição parcial de cimento por CBA.

A caracterização química da CBA, obtida por ensaio de fluorescência de raios-X indicou altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , seguido de Fe_2O_3 em menor quantidade, que também pode ser verificado no difratograma de DRX. O ensaio de granulometria por difração a laser foi realizado na argila moída por 50 minutos e indicou boa distribuição granulométrica, garantindo um diâmetro médio das partículas de 27,9 μm . O ensaio de microscopia eletrônica mostrou que a queima e moagem da cinza garantiu a remoção de matérias orgânicas, redução do diâmetro das partículas e homogeneidade na morfologia do material.

O ensaio de difração de raios-X mostrou comportamento característico de uma pozzolana. Entre os ângulos 2θ iguais a 10° e 35° foi observada um desvio na curva do difratômetro. Os resultados de FTIR mostraram bandas em que ocorrem vibrações referentes às ligações Si-O-Si e Si (Al)-O-Si, indicando que a CBA é um material de caráter silico-aluminoso. Por fim, a análise termogravimétrica mostrou perdas de massa referentes à água e à desidroxilação dos compostos.

Para as pastas produzidas com CBA/cimento, os resultados de FTIR mostraram que há formação dos produtos de hidratação ao longo das idades de cura. Os resultados de termogravimetria e cal fixada mostraram que o consumo de portlandita é proporcional ao tempo de cura e ao teor de CBA. Assim, foi possível concluir que a ação da Cinza de Bagaço

da Cana-de-Açúcar e Argila em argamassas de cimento promove o aumento da quantidade de compostos hidratados. Argamassas de metacaulim/cimento foram produzidas e ensaiadas a fim de comparação com as argamassas de CBA. A análise dos resultados permitiram concluir que a CBA e o metacaulim são materiais pozolânicos que promovem a formação dos mesmos compostos químicos por meio de reações pozolânicas, embora ocorram em diferentes idades e intensidades.

Na pasta com CBA/cal, o resultado de FTIR mostrou que há consumo de cal para formação de compostos hidratados. Os resultados de termogravimetria e cal fixada mostraram elevado consumo de portlandita e aumento de produtos hidratados ao longo do período de cura. Na pasta de metacaulim/cal, os resultados de FTIR e TG indicaram que os produtos formados são os mesmos da pasta com CBA/cal. Isto permite concluir que a interação ocorrida entre a Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar e a cal promove a formação dos mesmos compostos originados de reações pozolânicas.

Por fim, analisando as argamassas de CBA e cimento, concluiu-se que a cinza reduz a fluidez da mistura devido sua alta superfície específica e portanto, a viscosidade da mistura se eleva com o aumento do teor de CBA. Os valores de resistência mecânica das argamassas variaram de acordo com o teor de substituição de cimento. Os resultados de resistência à compressão e índice de atividade resistente indicaram que o melhor teor de Cinza de Bagaço da Cana-de-Açúcar na mistura deve ser de 30%. Porém, em termos de ganho de resistência, o teor de 50% de CBA na argamassa mostrou o melhor resultado.

6.2 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Os resultados obtidos até este presente trabalho apresentam grande relevância e indicam que o estudo pode se ampliar, de modo a abranger outros métodos de investigação e aplicação da CBA. O trabalho poderá dar prosseguimento à avaliação da atividade pozolânica de cinzas produzidas por meio da autocombustão de BSC utilizando outros resíduos da agroindústria, como a folha da cana-de-açúcar e a folha do bambu.

Outra vertente a ser inserida no estudo é a produção de misturas geopoliméricas a partir da utilização das cinzas. De forma geral, a continuidade sugerida para a pesquisa é:

- Utilização de folha da cana-de-açúcar e argila para produção de BSC e obtenção de cinza de folha da cana e argila calcinada (CFCA) e avaliação de sua reatividade com ensaios de caracterização em pastas e argamassas;

- Utilização da folha de bambu e argila para produção de BSC e obtenção de cinza da folha do bambu e argila calcinada (CFBA) e avaliação de sua reatividade com ensaios de caracterização em pastas e argamassas;
- Produção de aglomerantes ativados alcalinamente utilizando CBA, CFCA e CFBA, de modo a obter uma argamassa sem a utilização de cimento Portland e realizar o estudo comparativo com o metacaulim;
- Aprofundamento dos ensaios em argamassas e geopolímeros, em termos de durabilidade, capilaridade e comportamento mecânico;
- Análise microestrutural de geopolímeros e do comportamento mecânico em função do tempo e da temperatura de cura.

REFERÊNCIAS

-
- ALMENARES, R. S.; VIZCAÍNO, L. M.; DAMAS, S.; MATHIEU, A.; ALUJAS, A.; MARTIRENA, F. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. **Case Studies in Construction Materials**, Amsterdam, v. 6, p. 225–232, mar 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.005>>. Acesso: em 20. jun 2017.
- ALUJAS, A.; FERNANDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 108, p. 94–101, fev 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>>. Acesso em: 03 agos. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5732**: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 2014. P.1-3.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11172**: Aglomerantes de Origem Mineral. Rio de Janeiro, 1990. 5 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBRNM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 12 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos. 6 ed. Rio de Janeiro, 2015. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBRNM 52**: Agregado miúdo - determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009. 6 p.
- ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, set 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>>. Acesso em: 15 out. 2016.
- ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: Applications in cement and mortar production. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 128, p. 287–297, out 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.091>>. Acesso em: 24 mai. 2017.
- AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS DIAZ, A.; BEN HABA, M.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 85, p. 1–11, abr 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

BADOGIANNIS, E. G.; SFIKAS, I. P.; VOUKIA, D. V.; TREZOS, K. G.; TSIVILIS, S. G. Durability of metakaolin Self-Compacting Concrete. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 82, p. 133–141, fev 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.023>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira**. Brasília, dez 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_12_27_16_30_01_boletim_cana_portugues_3o_lev_-16-17.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2018.

CAO, Z.; SHEN, L.; ZHAO, J.; LIU, L.; ZHONG, S.; YANG, Y. Modeling the dynamic mechanism between cement CO₂ emissions and clinker quality to realize low-carbon cement. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 116–126, jun 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.06.011>>. Acesso em: 22 jul. 2017.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. [S. l.], 2009. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/5Bioetanol+de+Cana+de+A%C3%A7ucar+2009_6407.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2017.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI. **Indústria segue com dificuldades, mas há sinais positivos**. [S. l.], 2017. Disponível em: <<http://www.portaldaindustria.com.br/estatisticas/sondagem-industria-da-construcao/>>. Acesso em: 05 mar. 2017.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI. **Indústria brasileira de cimento: base para a construção do desenvolvimento**. [S. l.], 2012. Disponível em: <http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_18/2013/09/23/4970/20131002162355200901e.pdf>. Acesso em: 01 mar. 2017.

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 89, p. 269–275, set 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020>>. Acesso em: 06 out. 2017.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 39, n. 2, p. 110–115, jan 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.005>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 30, n. 5, p. 410–418, jan 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 36, n. 2, p. 264–277, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.cemconres.2005.07.001>>. Acesso em: 06 out. 2017.

DONATELLO, S.; FREEMAN-PASK, A.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 32, n. 1, p. 54–61, jan 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.09.002>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

DWIVEDI, V. N.; SINGH, N. P.; DAS, S. S.; SINGH, N. B. A new pozzolanic material for cement industry: Bamboo leaf ash. **International Journal of Physical Sciences**, [S. l.], v. 1, n. 3, p. 106–111, nov 2006.

FAN, Y.; ZHANG, S.; WANG, Q.; SHAH, S. P. The effects of nano-calcined kaolinite clay on cement mortar exposed to acid deposits. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 102, p. 486–495, jan 2016.

FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. **Journal of Environmental Management**, London, v. 101, p. 7–12, mar 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.032>>. Acesso em: 05 set. 2017.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 1, p. 113–122, jan 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J. S. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, n. June, p. 0–1, jan 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461730220X>>. Acesso em: 09 nov. 2017.

FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; SANCHEZ DE ROJAS, M. I.; VILLAR-COCIÑA, E.; RODRIGUES, M. S.; SAVASTANO JUNIOR, H. Advances on the development of ternary cements elaborated with biomass ashes coming from different activation process. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 136, p. 73–80, jan 2017.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 33, n. 4, p. 490–496, mar 2011.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; DE ROJAS, M. I. S.; VALENCIA-MORALES, E. The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 35, n. 11, p. 2137–2142, jul 2005.

GHARZOUNI, A.; JOUSSEIN, E.; SAMET, B.; BAKLOUTI, S.; ROSSIGNOL, S. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 410, p. 127–134, jan 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>>. Acesso em: 25 mar. 2017.

GMÜR, R.; THIENEL, K. C.; BEUNTNER, N. Influence of aging conditions upon the properties of calcined clay and its performance as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 72, p. 114–124, mai 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.020>>. Acesso em: 06 out. 2017.

HE, C.; MAKOVICKY, E.; ØSBÆCK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 9, n. 5, p. 337–354, jan 1995.

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Özlem; ELSSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 132–133, p. 552–560, agos 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Contas Nacionais Trimestrais**. Rio de Janeiro, 2017. p. 1–40. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Contas_Nacionais/Contas_Nacionais_Trimestrais/Fasciculo_Indicadores_IBGE/pib-vol-val_201604caderno.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

ISTUQUE, D. B.; REIG, L.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; MALMONGE, J. A.; TASHIMA, M. M. Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). **Materials Letters**, Amsterdam, v. 180, p. 192–195, mai 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.137>>. Acesso em: 08 out. 2017.

JAMSAWANG, P.; POORAHONG, H.; YOOBANPOT, N.; SONGPIRIYAKIJ, S. Improvement of soft clay with cement and bagasse ash waste. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 154, p. 61–71, jul 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.188>>. Acesso em: 19 jul. 2017.

KRISHNAN, S.; KANAUIA, S. K.; MITHIA, S.; BISHNOI, S. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 164, p. 265–274, jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.240>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

MARTINERA, J. F.; SCRIVENER, K. Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary blend cement in Cuba. **RILEM Bookseries**, [S. l.], v. 10, n. June, p. 75–82, jun 2015. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84930945194&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. .; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 28, n. 11, p. 1525–1536, ago. 1998.

MARTIRENA, F.; MIDDENDORF, B.; DAY, R. L.; GEHRKE, M.; ROQUE, P.; MARTÍNEZ, L.; BETANCOURT, S. Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 36, n. 6, p. 1056–1061, mar 2006.

MATIAS, G.; FARIA, P.; TORRES, I. Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 73, p. 125–136, set 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.028>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

MECHTI, W.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M.; ROUIS, J. Formulation of blended cement by the combination of two pozzolans: Calcined clay and finely ground sand. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 50, p. 609–616, jan 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.021>>. Acesso em: 22 abr. 2017.

MEDINA, G.; SÁEZ DEL BOSQUE, I. F.; FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; MEDINA, C. Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 135, p. 362–371, out 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.018>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

MERMERDAŞ, K.; GESOĞLU, M.; GÜNEYISI, E.; ÖZTURAN, T. Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 37, p. 766–774, set 2012.

MOHAMMED, S.; ELHEM, G.; MEKKI, B. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 132–133, p. 711–721, ago. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.027>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. (I)Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 94, p. 670–677, jul 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181530129X>>. Acesso em: 05 nov. 2016.

MURTA, F L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes, 2008. Disponível em: <http://uenf.br/Uenf/Downloads/LECIV_1693_1250196855.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2017.

PENNA, P. C. INDÚSTRIA DO CIMENTO VOLTA A REGISTRAR QUEDA NAS VENDAS NO MERCADO INTERNO EM JANEIRO / 17 Resultados Preliminares de Janeiro de 2017. p. 2016–2017, 2017.

PERA, J. Metakaolin and calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 23, n. 6, p. 696–701, 2001.

PEREIRA, A M. **Análise Da Viabilidade Da Utilização Da Cinza Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Como Aglomerante Para a Produção De Matrizes Cimentantes**. 2014. 2002 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/113845/000801735.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 22 abr. 2017.

PEREIRA, A.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, Faenza, v. 41, n. 10, p. 1–13, jul 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215012870>>. Acesso em: 02 abr. 2017.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.

SAID-MANSOUR, M.; KADRI, E. H.; KENAI, S.; GHRICI, M.; BENNACEUR, R. Influence of calcined kaolin on mortar properties. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 25, n. 5, p. 2275–2282, jan 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

SAMET, B.; MNIE, T.; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 29, n. 10, p. 741–749, abr 2007.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production—present and future. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000950>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 38, n. 2, p. 128–136, fev 2008.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, Kidlington, n. March, p. 0–1, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>>. Acesso em: 06 nov. 2017.

SHAFIQ, N.; NURUDDIN, M. F.; KHAN, S. U.; AYUB, T. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 81, p. 313–323, fev 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.050>>. Acesso em: 03 abr. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. **A Indústria do Cimento e a Infraestrutura no Brasil**. Brasília, DF, 2011. <http://www.senado.gov.br/comissoes/ci/ap/AP20090511_joseotaviocarvalho.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. **Relatório anual**. Rio de Janeiro, 2010. p. 59, [S. l: s. n.]. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2010.pdf>. Acesso em: 07 jul. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. **Relatório anual**. Rio de Janeiro, 2013. p. 40, [S. l: s. n.]. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2013.pdf>. Acesso em: 07 jul. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. **Resultados Preliminares de Dezembro de 2016**. Rio de Janeiro, 2017. p. 2. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/resultados-preliminares/1510231184.pdf>>. Acesso em: 07 jul. 2017.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; PAYÁ BERNABEU, J.; CIRQUEIRA SOUSA, L.; PINHEIRO MELGES, J. L. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozzolânica. **Ambiente Construído**, São Paulo, v. 12, n. 2, p. 151–163, abr. 2012.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)**. 2012. 454 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidad Politecnica de Valencia, Valência, 2012.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 64, p. 215–221, abr 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065>>. Acesso em: 03 mai. 2017.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays. **Procedia Materials Science**, [S. l.], v. 8, p. 211–217, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.066>>. Acesso em: 11 out. 2017.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 28, n. 1, p. 276–281, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>>. Acesso em: 13 agos. 2017.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, Kidlington, v. 37, n. 1, p. 319–327, jan 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>>. Acesso em: 28 fev. 2017.

ZENG, L.; CAO, D. yang; XU, Y.; FAN, C. wei; PENG, X. qin. Novel method for preparation of calcined kaolin intercalation compound-based geopolymer. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 101, p. 637–642, set 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.034>>. Acesso em: 06 jul. 2017.