



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE ADIÇÕES MINERAIS EM PASTA DE
CIMENTO PORTLAND UTILIZANDO CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR
(*HEAT-FLOW CALORIMETRY*)**

Tese apresentada por:
DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

Orientador: THOMAS SCHELLER
Co-Orientador: RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA

BELÉM
2005



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE ADIÇÕES MINERAIS EM
PASTA DE CIMENTO PORTLAND UTILIZANDO CALORIMETRIA
DE FLUXO DE CALOR (*HEAT FLOW CALORIMETRY*)**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências
na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: / /

Comitê de Tese:

THOMAS SCHELLER (Orientador)

HERBERT PÖLLMANN

ROBERTO DE FREITAS NEVES

BELÉM
2005

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Lacerda, Dayane Izabelita Santos

Avaliação da reatividade de adições minerais em pasta de cimento Portland utilizando calorimetria de fluxo de calor (*Heat Flow Calorimetry*) / Dayane Izabelita Santos lacerda; Orientador, Thomas Scheller. – 2006

92f. : il

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, CG, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2005.

1.Cimento Portland 2.Calorimetria isotérmica 3.Adições minerais 4.Microscopia eletrônica de varredura 5.Análise térmica I.Scheller, Thomas, Orient. II. Título.

CDD 20. ed.: 553.68

Aos meus pais Orivaldo e Suely e aos meus amigos Georgiane, Raimundo e Elizane pelo amor, apoio, dedicação e incentivo.

“Viva cada dia como se não existisse o amanhã.”
(dayane)

AGRADECIMENTOS

A CNPq, pelo apoio financeiro recebido durante o curso de mestrado.

Ao professor Dr. Thomas Scheller, pela confiança depositada e pelo incentivo, apoio e orientação recebidos, importantes e indispensáveis para a elaboração deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Angélica pela orientação e ensinamentos sobre como fazer pesquisa e orientação, paciência e dedicação a este trabalho, com contribuições importantes na escrita.

Ao Sr. Márcio Barata, pelos conselhos, orientações ministradas e pelo fornecimento dos materiais empregados na produção das pasta utilizadas.

Ao Sr. Jéferson Lima pela liberação das análises químicas do cimento.

Ao Laboratório de materiais de construção (LMC) da UFPa pela liberação do seu espaço físico para análise de resistência a compressão.

Agradeço aos funcionários do laboratório de materiais de construção Emanuel (maneca) e Silvio pela ajuda na hora da desmoldagem dos corpos-de-prova.

Aos amigos da geociência, Elma Costa, Denis Guerra, Carla Landim, Fadia, Lidiane, Evandro, pela colaboração na realização da etapa experimental deste trabalho.

Aos meus amigos do peito, importantes para a minha formação e amigos para todas as horas.

Agradeço a Georgeane Titan, Elizane Lima, Raimundo Alves, Katiane, Iane

Agradeço à minha família que me apoiou incentivou.

Agradeço a Carlos Sarmiento que sempre esteve ao meu lado, pelo amor, pela dedicação e porque foi esteio em minhas atribulações.

SUMÁRIO

	p.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 – INTRODUÇÃO	5
1.1 – OBJETIVOS.....	6
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 – CALORÍMETRO.....	7
2.1.1 – Princípio.....	7
2.1.2 – Histórico do calorímetro.....	7
2.1.3 – Descrição do calorímetro.....	7
2.1.4 – Aplicação do calorímetro.....	7
2.1.5 – Tipos de calorímetros.....	8
2.2 – CIMENTO.....	9
2.2.1 – Definição.....	9
2.2.2– História.....	10
2.2.3 – Processo de Fabricação.....	10
2.2.4 – Composição Química – Minerais do clínquer.....	11
2.2.5 – Tipos de Cimento Portland.....	14
2.2.6 – Hidratação do cimento Portland.....	16
2.3 – ADIÇÕES MINERAIS.....	19
2.3.1 – Cinza de Casca de Arroz (CCA).....	21
2.3.2 – Cinza Volante (<i>Fly ash</i>).....	22
2.3.3 – Metacaulinita.....	24
2.3.4 – Sílica Ativa (microsílica).....	25
2.3.5 – Escória Granulada De Alto-Forno (EGAF).....	26
2.2.6 – Lama Vermelha (Red mud).....	27
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	28

3.1 – MATERIAIS DE PARTIDA.....	28
3.2 – LABORATÓRIO.....	28
3.2.1 – Difratometria de raios X (DRX).....	28
3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
3.2.3 – Calorimetria.....	29
3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.2.5 – Atividade Pozolânica (Resistência à compressão simples).....	31
4 – RESULTADOS.....	32
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	32
4.1.1 – Cimento Anidro.....	32
4.1.2 – Adições Minerais.....	38
4.1.3 – Pasta de cimento.....	45
5 – CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXOS	81

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Estágios do processo de hidratação Fonte Faria (2004).....	18
Figura 2 – Microestrutura da cinza de casca de arroz Fonte Figueiredo et al (2002).....	21
Figura 3 – Microestrutura da cinza volante Fonte Figueiredo et al (2002).....	23
Figura 4 – Desenho Esquemático do Calorímetro (Modificado Pöllmann, 1984).....	30
Figura 5 – Forma e Corpo de prova.....	31
Figura 6 – Ensaio da Atividade Pozolânica (a) Cura (b) Prensa hidráulica e (c) Corpo de prova na prensa.....	31
Figura 7 – Difratoograma de raios-x dos cimentos C e N.....	34
Figura 8 – Análise calorimétrica (DSC) dos cimentos C e N.....	36
Figura 9 – Análise termogravimétrica (TG) dos cimentos C e N.....	37
Figura 10 – Difratoograma de raios-x da cinza de casca de arroz.....	40
Figura 11 – Difratoograma de raios-x da cinza volante (<i>Fly ash</i>)	41
Figura 12 – Difratoograma de raios-x da escória granulada de alto-forno (EGAF)	42
Figura 13 – Difratoograma de raios-x da Lama vermelha (<i>Red mud</i>)	43
Figura 14 – Difratoograma de raios-x da Metacaulinita.....	43
Figura 15 – Difratoograma de raios-x da Sílica Ativa.....	44
Figura 16 – Influência do teor de Cinza de Casca de Arroz (CC) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5)	47
Figura 17 – Influência do teor de Cinza Volante (CV) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5).....	47
Figura 18 – Influência do teor de Escória granulada de alto-forno (ES) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5).....	48
Figura 19 – Influência do teor de Lama Vermelha (LV) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5)	48
Figura 20 – Influência do teor de Metacaulinita (MC) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5)	49
Figura 21 – Influência do teor de Sílica Ativa (SA) na hidratação da pasta de cimento C (a/c= 0,5)	49

Figura 22 – Influência do teor de Cinza de casca de arroz (CC) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	51
Figura 23 – Influência do teor de Cinza Volante (CV) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	51
Figura 24 – Influência do teor de Escória Granulada de alto-forno (ES) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	52
Figura 25 – Influência do teor de Lama Vermelha (LV) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	52
Figura 26 – Influência do teor de Metacaulinita (MC) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	53
Figura 27 – Influência do teor de Sílica Ativa (SA) na hidratação da pasta de cimento N (a/c= 0,5)	53
Figura 28 – Análise térmica do cimento C com e sem adições.....	55
Figura 29 – Análise térmica do cimento N com e sem adições.....	56
Figura 30 – Pasta de cimento C com adição de cinza de casca de arroz observado ao microscópio eletrônico.....	57
Figura 31 – Pasta de cimento C com adição de cinza volante observado ao microscópio eletrônico.....	58
Figura 32 – Pasta de cimento C com adição de escória granulada observado ao microscópio eletrônico.....	59
Figura 33 – Pasta de cimento C com adição de lama vermelha observado ao microscópio eletrônico.....	60
Figura 34 – Pasta de cimento C com adição de metacaulinita observado ao microscópio eletrônico.....	61
Figura 35 – Pasta de cimento C com adição de sílica ativa observado ao microscópio eletrônico.....	62
Figura 36 – Pasta de cimento N com adição de cinza de casca de arroz observado ao microscópio eletrônico.....	63
Figura 37 – Pasta de cimento N com adição de cinza volante observado ao microscópio eletrônico.....	64
Figura 38 – Pasta de cimento N com adição de escória granulada observado ao	

microscópio eletrônico.....	65
Figura 39 – Pasta de cimento N com adição de lama vermelha observado ao microscópio eletrônico.....	66
Figura 40 – Pasta de cimento N com adição de metacaulinita observado ao microscópio eletrônico.....	67
Figura 41 – Pasta de cimento N com adição de sílica ativa observado ao microscópio eletrônico.....	68
Figura 42 – Resistência à compressão do cimento C e adições a 7 dias.....	69
Figura 43 – Resistência à compressão do cimento N e adições a 7 dias.....	70
Figura 44 – Resistência à compressão do cimento C e adições a 28 dias.....	70
Figura 45 – Resistência à compressão do cimento N e adições a 28 dias.....	70

TABELAS

Tabela 1 – Composição do cimento portland.....	15
Tabela 2 – Propriedades dos principais componentes do cimento	16
Tabela 3 – Principais características dos produtos de hidratação do cimento portland....	17
Tabela 4 – Propriedades Físicas da Sílica Ativa.....	25
Tabela 5 – Procedência das Adições Minerai.....	28
Tabela 6 – Composição do cimento.....	33
Tabela 7 – Resistências à compressão.....	33
Tabela 8 – Dados de difração de raios-x dos padrões Alita (Ali), Aluminato (alu), Belita (Bel), Ferrita (Fer), Gipsita (Gyp).....	35
Tabela 9 – Análise química das adições minerai.....	39

RESUMO

A utilização de adições minerais na produção de cimento composto ou na elaboração de concreto, traz benefícios tanto do ponto de vista econômico quanto da preservação do meio ambiente. Apesar de que as jazidas de calcário sejam abundantes na maior parte do país, contudo a introdução de resíduos diminui o custo na produção do cimento. Além disso, a indústria do cimento constitui uma alternativa de reciclagem de resíduos de outras indústrias.

As pozolanas e escórias granuladas de alto-forno são os principais materiais utilizados como adição no cimento portland. As principais vantagens da utilização são: o baixo custo, a durabilidade em meios agressivos e o baixo calor de hidratação.

No que se refere à reação de hidratação, o cimento produz compostos hidratados que influenciam diretamente na resistência mecânica. Os principais produtos constituem-se de silicatos hidratados, portlandita Ca(OH)_2 e sulfoaluminatos. Contudo, a presença de aditivos minerais ocasiona a combinação e redução da portlandita da pasta com formação de silicatos de cálcio hidratados com maior resistência e maior estabilidade.

O uso de aglomerante alternativo ao cimento portland tem sido objeto de vários estudos no Brasil e no exterior. Existe um grande número de trabalhos publicados a respeito da utilização de resíduos industriais tais como Flores (1989), Marteli (1997), Hildebrando (1998), Barata & Dal Molin (2002) e Carneiro (2003). Entretanto, existem poucos dados sobre o comportamento destes resíduos quando misturados ao cimento principalmente no que diz respeito ao estudo de calorimetria de fluxo de calor nos produtos de hidratação de cimento.

O calorímetro isotérmico ou de condução é empregado mais extensamente para a pesquisa sobre a cinética da reação. Termopares são usados para converter o fluxo térmico em voltagem a qual pode ser continuamente monitorada. O calorímetro de fluxo de calor pode ser usado para estudo de reações de carbonatação do calcário, reações de hidratação e influência de líquidos, reações de polimerização e vidros e etc.

O objetivo principal deste trabalho é a utilização do calorímetro de fluxo de calor do laboratório do grupo de mineralogia e geoquímica aplicada (GMGA) para estudo do comportamento da pasta de cimento com adições minerais com a finalidade de comparar e verificar a influência destes materiais na reação de hidratação do cimento.

Para análise calorimétrica foi utilizado cimento portland CP I ao qual foram adicionados cinza de casca de arroz, cinza volante (fly ash), escória granulada de alto-forno (EGAF), lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa para preparação da pasta com relação água/cimento de 0,5, nas concentrações de 10, 20 e 30 % com duração de 50 horas. Apenas na lama vermelha, ocorreu adição de caulim e calcinação a 900 °C para neutralização do hidróxido de sódio presente devido o processo Bayer.

Análise de difração de raios-x e Análise térmica (ATD/ATG) permitiram identificar a presença dos principais produtos da reação de hidratação e da portlandita.

Os resultados apresentados indicam que substituição de parte do cimento por aditivos minerais reduz o calor de hidratação formado na reação do cimento com a água. No entanto lama vermelha e metacaulinita apresentaram uma antecipação do calor de hidratação. A metacaulinita é altamente reativa, pois se apresenta finamente dividida e constitui-se de um material em grande parte amorfo.

ABSTRACT

The use of mineral additions in the production of cement compounds or in concrete elaboration generates some benefits, either from an economic point of view or when related to the environment preservation. Although limestone deposits are abundant all over the country, the introduction of residues decrease the production costs, besides the fact that the cement industry constitutes an alternative way for reciclation of some other industrial residues.

The pozzolan and blast furnace slag are the main raw materials utilized as addition in the ordinary portland cement. The main advantage of their use is the low cost, the durability in aggressive environments and their low hydration heat.

As for the hydration reaction, the ordinary portland cement produces hydrated compounds that directly influence its mechanical resistance. The main products are hydrated silicates, portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sulphoraluminates. On the other hand, the presence of addition minerals leads to the combination and reduction of the paste of the portlandite, with the formation of more stable and more resistant hydrated calcium silicates.

The use of alternative agglomerate_in ordinary portland cement has been the target of investigations in Brazil and abroad. Despite of great number of works on the subject published so far, such as Flores (1989), Marteli (1997), Hildebrando (1998), Barata & Dal Molin (2002) e Carneiro (2003), there are few data about the behavior of these residues when they are mixed to the cement, principally with respect to the study of the heat flux calorimetry of the hydration products of the cement.

The isothermal or conduction calorimeter is extensively used in the research of reaction kinematics. Thermal ocouples are used to convert the thermal flow into voltage, which in turn can be monitored. The heat flow calorimeter can be used in the study of limestone carbonatation reactions, hydration reactions and liquid influence, as well as polymerization reactions and glasses, etc.

The main objective of this work is the use of the heat flow calorimeter of the Applied Geochemistry and Mineralogy Group (AGMG) laboratory in the study of cement paste behavior with mineral additions, with the aim of comparing and verifying the influence of these materials in the reaction of hydration of the ordinary cement.

For the calorimeter analysis, we have used an ordinary portland cement CP I, in which was added rice husk ash, fly ash, blast furnace slag (BFS), red mud, metakaolin, and silica fume

in the preparation of the paste, with an water/cement ratio of 0.5, using concentrations of 10, 20, 30%, respectively, with a total duration of 50 hours. Only in the red mud we have added kaolin a calcinated at 900 °C, in order to neutralize the sodium hydroxide present in the sample, due to the Bayer process.

X-ray diffraction analysis and thermal analysis (ATD/ATG) permitted the identification of the presence of the main products of the hydration reaction and of the portlandite.

The results presented indicate that the substitution of part of the cement with mineral additions reduces the hydration heat formed during the reaction of the cement with water. However, the red mud and the metakaolin presented an anticipation of the hydration heat. The metakaolin is highly reactive, since it is composed of fine grains and a large amount of amorphous materials.

1- INTRODUÇÃO

O cimento é considerado o material de construção mais utilizado no mundo, atualmente a China (36,1%) é a principal produtora de cimento portland com 595 milhões de toneladas seguida da Índia (6,1%), Estados Unidos (5,5%), Japão (5,0%) e Coréia do Sul (3,2%) segundo o DNPM (1994). O Brasil ocupa a 12ª posição (2,3%) na produção de cimento no mundo com consumo estimado de 34 milhões de toneladas em 2003. (SNIC, 2004).

Hoje, os principais produtos minerais utilizados na produção de cimento portland são calcário, argila e gesso. Eles são abundantes na maior parte do país, embora nem sempre localizadas suficientemente próximas ao mercado. No Brasil, a Região Sudeste concentra 51,6% da produção nacional, seguida pelas regiões Nordeste (18,6%), Sul (16,1%), Centro - Oeste (10,6%) e Norte (3,0%). Nos tempos do Egito antigo já se tinha um pequeno conhecimento sobre construção e naquela época já era utilizada uma liga constituída de gesso calcinado. Os romanos usavam terras de origem vulcânica que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água. Assim, já se conhecia a importância do uso de pozolanas naturais nas adições em pasta de cimento. Disto, as pozolanas podem baratear o custo das argamassas de cimento portland através de sua adição. Assim, pozolanas são geralmente utilizadas por razões econômicas.

Atualmente, as fábricas de cimento procuram cada vez mais uma economia na produção do cimento. Desta forma, as utilizações de adições minerais têm sido incorporadas tanto no processo industrial quanto na confecção de concreto.

A indústria cimenteira é um setor que tem grande papel no consumo de resíduos gerados por vários processos produtivos. Esta solução foi devida ao interesse global de minimizar a degradação ambiental e a possibilidade de reciclagem do resíduo. Por outro lado, possibilita a diminuição de emissão de gás carbônico para atmosfera, possibilita a conservação de recursos naturais e permite uma economia de energia.

As universidades brasileiras têm pesquisado cada vez mais o reaproveitamento de resíduos produzidos pela indústria em geral, confeccionando argamassas, tijolos, placas para isolamento térmico, forros, cimento, concretos e outros materiais afins. Os materiais utilizados com adições minerais são pozolanas artificiais como cinza volante, sílica ativa, cinzas de cascas de arroz, metacaulinita, argilas calcinadas, resto de tijolo e escória granulada de alto-forno.

O centro de Geociência através do grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) da UFPA adquiriu um calorímetro condução que está instalado no Laboratório de Raios-X, do Centro de Geociências. O mesmo foi adquirido através do Projeto de Cooperação Internacional Brasil-Alemanha "Da Matéria Prima ao resíduo Mineral", No 910038/99-8, entre o CNPq e o BMBF (Ministério Alemão de Ciência e Tecnologia), que envolve a nossa Universidade e a Universidade de Halle-Wittenberg, na Alemanha. Os coordenadores do referido Projeto são o Prof. Marcondes e o Prof. Herbert Pöllmann, que produziu e doou o referido equipamento.

Existe um grande número de trabalhos publicados a respeito da utilização de resíduos de indústrias tais como Flores (1989), Marteli (1997), Hildebrando (1998), Barata & Dal Molin (2002), Carneiro (2003). Entretanto, existem poucos dados sobre o comportamento destes resíduos quando misturados ao cimento. Existem poucos dados na literatura sobre o estudo de calorimetria de condução nos produtos de hidratação de cimento.

1.1 – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a utilização do calorímetro de fluxo de calor do laboratório do grupo de mineralogia e geoquímica aplicada (GMGA) para estudo do comportamento da pasta de cimento com adições minerais com a finalidade de comparar e verificar a influência destes materiais na reação de hidratação do cimento.

Com isso, serão caracterizados por análise de difração de raios-x e análise térmica tanto os cimentos quanto as adições minerais. A seguir serão avaliados a pasta dos cimentos de diferentes procedências com materiais pozolânicos em distintas concentrações, especialmente rejeitos de mineração, como as lamas vermelhas (rejeitos do processo Bayer na produção de alumina) e rejeitos de caulim, que tem sido objeto de estudos de caracterização mineralógica, geoquímica e de aplicação, pelos pesquisadores do GMGA. As principais variáveis que serão acompanhadas durante a análise calorimétrica são tipo de cimento e pozolana e a proporção de mistura.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CALORÍMETRO

2.1.1. Princípio

A calorimetria é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de calor em função do tempo e que permite realizar estudos cinéticos, bem como medição do calor de reação química ou mudança física de uma determinada amostra. Para isso, o equipamento usado para a medição é conhecido como calorímetro. A calorimetria é uma das técnicas mais antiga do mundo, ela é conhecida desde o século 18 e tem grande aplicabilidade (Landau, 1996).

2.1.2 – Histórico do calorímetro

O primeiro calorímetro de condução de calor foi produzido a partir de 1920 por Tian (Tian¹ apud Auguet et al, 2002). Calvet progressivamente melhorou o calorímetro e após 1956, com a publicação de seu livro, o sistema transformou-se em equipamento comercial. Por muitos anos, diversos fabricantes desenvolveram diferentes tipos de instrumentos automatizados. Hoje, os calorímetros de condução são usados amplamente para caracterização de materiais.

2.1.3 – Descrição do calorímetro

O calorímetro isotérmico ou de condução é empregado mais extensamente para a pesquisa sobre a cinética da reação. Termopares são usados para converter o fluxo térmico em voltagem a qual pode ser continuamente monitorada. Embora, as células são sempre calibradas eletricamente.

2.1.4 – Aplicação do calorímetro

Segundo Pöllmann *et al.* (1991), o calorímetro de condução tem várias aplicações tais como:

- Calcário – reações de hidratação e carbonatação
- Controle da qualidade do clínquer

¹Tian, A.1933. Recherches sur la calorimétrie par compensation. Emploi des effets Peltier et Joule. Étude d'un microcalorimètre intégrateur, oscillographe et balistique, L. Jean, Imprimeur, Gap.

- Determinação do calor de reação
- Determinação e influência de aditivos
- Propriedade específica de cimento de alta alumina
- Qualidade da argamassa com ou sem aditivos
- Reações de carbonatação de cimentos e argamassas
- Reações de hidratação como função da superfície específica
- Reações de hidratação e influência de líquidos
- Reações de polimerização e vidros
- Silicatos e Álcalis
- Teste de qualidade do cimento
- Teste do tipo e quantidade da adição de sulfatos para cimentos
- Uso no campo de produtos de gipsita

O calorímetro de condução é uma técnica experimental extensamente usada no estudo da hidratação do cimento e seus compostos. As reações da hidratação são medidas geralmente adiabaticamente ou isotermicamente. Nesta técnica, o calor de hidratação do cimento é medido diretamente do fluxo de calor das amostras quando ambas as amostras e a vizinhanças estão mantidas aproximadamente em condições isotérmicas.

Os dados calorimétricos podem desse modo servir para caracterizar aspectos macroscópicos do comportamento da hidratação de materiais cimentícios, bem como a influência das adições minerais. Carlson & Forbrich (1938) pesquisaram a correlação de resultados de diferentes tipos de calorímetros e suas limitações e vantagens medindo o calor de hidratação do cimento.

2.1.5 – Tipos de calorímetros

Existem outros tipos de calorímetro tais como: DSC (Calorimetria exploratória diferencial), calorímetro de condução, calorímetro adiabático, microcalorímetro isotérmico.

As três classificações preliminares para técnicas calorimétricas são relacionadas a:

1. O princípio da medição

- a. Compensação do calor: determinação da energia requerida para compensação do calor a ser medido.
- b. Acumulo do calor: a determinação da mudança de temperatura resultante do calor a ser medido.
- c. A troca de calor: determinação da diferença na temperatura entre a amostra e vizinhança resultante do calor a ser medido.

2. O modo de operação

- a.: Isotérmico (temperatura constante), isoperibol e adiabático (nenhuma troca de calor entre a medida do sistema e a vizinhança).
- b. Dinâmicos: exploração de vizinhança, exploração do isoperibol (exploração da amostra em uma temperatura constante vizinhança), exploração adiabática.

2.2 – CIMENTO

2.2.1 – Definição

Cimento portland é a denominação convencionada mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento. Ele é um pó fino com propriedades aglomerantes aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, o cimento portland não se decompõe mais (ABCP, 2000).

O cimento Portland é obtido a partir da queima de uma mistura bem balanceada de calcário e argila em temperaturas elevadas (próximas de 1500°C), transformando-se em um material sinterizado e peletizado, denominado clínquer. A princípio o cimento Portland pode se constituir unicamente de uma mistura de clínquer finamente moído e de uma substância reguladora do tempo de pega conhecida como gipsita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cálcio hidratado) ou receber alguns tipos de adições e formar diversas variedades de cimento com inúmeras finalidades (Lea, 1956; Sahu & Majling, 1993; Aitcin, 2000).

2.2.2 – História

Na antiguidade, O homem já procurava por materiais aglomerantes que pudessem ser usados em construções e que garantissem segurança e durabilidade. Na Roma antiga, os construtores romanos descobriram um material aglomerante chamado de *caementuns*, termo que originou a palavra cimento. *Caementuns* ou argamassa de cal era um produto formado por pozolana em conjunto com cal extinta (cal queimada). Esta mistura produzia um material aglomerante hidráulico.

Em 1756, O engenheiro John Smeaton observou que uma mistura calcinada de calcário e argila endureciam quando secava e era tão resistente quanto às pedras utilizadas nas construções. Esta observação somente foi possível porque estava a procura de um aglomerante que pudesse ser utilizado na construção do farol de Eddystone, na Inglaterra.

Porém foi Joseph Aspdin, pedreiro inglês que patenteou a descoberta em 1824, deu o nome de cimento portland devido à semelhança entre sua argamassa endurecida e as pedras da ilha de portland conhecida como Portlandstone, tipo de pedra arenosa muito usada em construções na região. Aspdin produziu um pó através da queima de uma mistura de calcário e argila. Essa designação, hoje genericamente mantida, não indica atributo técnico especial ou procedência estrangeira como supõem pessoas leigas.

Dessa época em diante, a indústria de cimento foi progredindo, aperfeiçoando, sofisticando até chegarmos à atualidade.

2.2.3 – Processo de Fabricação

Em sua produção, entram duas matérias primas minerais básicas: calcita (CaCO_3) e argila (silicatos de alumínio, contendo óxido de ferro) ou composição intermediária entre o calcário e a argila, que pulverizadas e levadas ao forno à temperatura de 1450 °C, transformam-se em pelotas de cor cinza escura, de diâmetro máximo variável entre um centímetro a três centímetros, que constitui o clínquer. Este, é moído até a condição de pó muito fino, assume cor acinzentado típico, recebendo nessa fase adições também pulverizadas, tais como: gesso, pozolana ou escória de alto-forno, e assim se completa a fabricação do cimento, conforme cada um de seus padrões normalizados. (ABCP, 2000)

A indústria de cimento é uma indústria de base, com grande e custosa maquinaria, que transporta, brita, moí, calcina, ensaca, grandes quantidades de materiais, diariamente e anualmente.

A fabricação do cimento portland é um processo de elevado grau de dificuldade, seja pelo volume de material empregado em função das características do processo produtivo, ou ainda pelo cuidado com a qualidade e desempenho do produto final.

2.2.4 – Composição Química – Minerais do clínquer

Os compostos dos cimentos são formados principalmente por óxidos de Ca, Si, Al e Fe. Estes óxidos estão combinados em fases cristalinas puras ou junto com impurezas do clínquer que não são capazes de formar fases isoladas. (Gueiros, 2000). Pesquisas físico-químicas por meio de exames de microscopia eletrônica e difração de raios-x fornecem informações sobre os constituintes do clínquer e seus minerais. (Polysius, 1988).

Eles podem ser divididos em silicatos cálcicos, fase intersticial e compostos menos frequentes como periclásio (MgO), cal livre (CaO), langbeinita [(K₂Ca₂(SO₄)₃)], aphtitalita [K₃Na(SO₄)₂], arcanita (K₂SO₄). Os silicatos correspondem a alita ou silicato tricálcico (3CaO.SiO₂ ou C₃S), Belita ou silicato dicálcico (2CaO.SiO₂ ou C₂S). A fase intersticial compõe de aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃ ou C₃A) e Ferroaluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ ou C₄AF). Cada um dos quatro compostos principais mencionados contribui de maneira diferente nas propriedades do aglomerante. Também são formadas as fases cristalinas C₃S₂ (Rankinita), C₃S₂ (Kilchoanita), CS (ciclo-wollastonita), CS (chain- wollastonita)

Os nomes Alita e Belita foram usados pela primeira vez em 1897, Törnebohm, quando os minerais foram identificados microscopicamente, embora sua composição ainda fosse desconhecida. (Gueiros, 2000).

O cálculo dos compostos, a partir da análise química, em óxidos, é usualmente feito pelo método de Bogue, que admite encontrar-se em equilíbrio o sistema na temperatura de clínquerização, assim persistindo durante o esfriamento. Conhecida a composição analítica do cimento, é possível a base de certas hipóteses, calcular as quantidades dos compostos presentes.

Inicialmente, a cal se combinava com o óxido de ferro e alumina para dar o 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, até esgotar-se o óxido de ferro. (Silva, 1981).

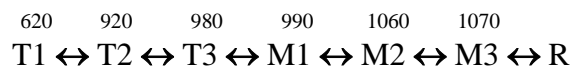
O alumínio restante vai formar com a cal, o aluminato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A). A sílica combina-se com a cal dando o silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). O restante da cal age sobre o silicato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S). Se houver cal em excesso haverá a formação de cal livre. (Silva, 1981). Cada um dos quatro compostos principais mencionados contribui de maneira diferente nas propriedades do aglomerante.

As propriedades tecnológicas do cimento portland tais como tempo de pega, resistência, expansibilidade, etc., são determinadas pelos minerais de clínquer que são formados no transcorrer do processo de queima. A composição qualitativa e quantitativa destes minerais esta intimamente ligada com a proporção da farinha com relação ao fator de saturação e outros módulos que são usados para o controle do processo. (Polysius, 1988).

- Alita (Ca_3SiO_5).

A alita é o mineral predominante no clínquer, com papel fundamental no desenvolvimento da sua resistência. Apesar de serem conhecidas seis modificações mineralógicas da alita, apenas duas modificações de alta temperatura ocorrem no clínquer. Essas modificações são estabilizadas pela inserção de átomos não relacionados com a estrutura do clínquer (impurezas).

No cimento a alita pura é triclínica, porém quando ocorre parte de substituição do cálcio por magnésio normalmente apresenta-se na forma monoclínica ou trigonal. (Hjorth *et al*, 1988; Feret & Feret, 1999). De acordo com La Torre *et al*. (2002) há ainda mudanças na estrutura cristalina da alita que dependem da temperatura. A alita tem um grande número de polimorfos, porém apresenta pouca variação da sua estrutura cristalina. (Gobbo, 2003). Segundo Stanek & Sulovsky (2002), Ca_3SiO_5 tem sete modificações estruturais as quais três triclínicos (T), três monoclínicos (M) e uma trigonal(R) — a transformação em relação a temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) pode ser observado no seguinte esquema:



- Belita (Ca_2SiO_4).

A estrutura cristalina da belita pura constitui de tetraedros de SiO_4 ligados por íons de cálcio. A belita apresenta cinco polimorfos denominados por α , α_{H} , α_{L} , β , γ . A forma α - C_2S é hexagonal, as formas α_{H} , α_{L} , e γ são ortorrômbicas e a forma β - C_2S é monoclínica. (Juel & Jons,

2001). A estrutura cristalina dos polimorfos é bem diferente, nos polimorfos α -C₂S tem o tetraedro de SiO₄ orientados alternadamente para cima e para baixo e no polimorfo β -C₂S os tetraedros são mais distantes e inclinados em relação ao eixo c. Segundo Tartuce & Giovannetti (1990), O C₂S é o responsável pela resistência a idades maiores, mas depois de longo período de tempo atingem a mesma resistência que o C₃S. (Gueiros, 2000).

A Belita é constituída, principalmente, pela modificação β do C₂S. Se a temperatura de sinterização do clínquer for acima de 1420°C, é formado o α -C₂S. Se a temperatura for abaixo de 1420°C, forma-se α' -C₂S. Esse mineral se transforma durante o resfriamento lento do clínquer a 670°C, em β -C₂S meta-estável continuando o resfriamento lento, ocorre a transformação para a formação γ -C₂S, que é instável e hidraulicamente inativa.

A transição da forma β para γ é acompanhada por um aumento de volume de aproximadamente 10%, provocando a desintegração do clínquer. Em alguns casos a transformação é tão rápida que o clínquer parece “ferver” ao se pulverizado (Gueiros, 2000).

O resfriamento rápido e impurezas químicas que sempre estão presentes na belita, previnem a transição da forma β para γ (Gueiros, 2000).

- Aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆).

Aluminato tricálcico (C₃A). é o componente que possui a ação mais rápida de hidratação, os aluminatos são os responsáveis pelas primeiras reações, porém atingem valores muito baixos de resistência aos esforços mecânicos, reagem rapidamente com a água, haja vista seu alto teor de calor de hidratação, maior que qualquer dos componentes mineralógicos do clínquer. Sua composição representa um papel importante na resistência nos primeiros dias, e na resistência dos cimentos a certas águas agressivas como as do mar.

Se o clínquer contém menos alumina que óxido de ferro (calculado em moles), ambos os compostos combinam com a cal (CaO), formando cálcio alumino-ferrita que é uma fase cristalina mista, com a junção final de 2CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, onde o ferro pode ser continuamente ser substituído por alumínio. Assim essa linha de cristais mistos pode existir mesmo quando a razão molar Al₂O₃/Fe₂O₃ = 2:1.

Entretanto, em clíniques com alto teor de cálcio essa linha termina incidentalmente numa razão de 1:1 – que corresponde a fórmula $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ – é transformado no composto de maior teor de cálcio, o aluminato tricálcico (C_3A).

O C_3A presente na fase intersticial pode ser encontrado em diferentes formas polimórficas, dependendo da quantidade de íons Na^+ e K^+ aprisionados. Se a quantidade de íons Na^+ no C_3A é inferior a 2,4%, o C_3A reterá a forma cúbica do C_3A puro (Regourd²,1978 apud Aitcin, 2000), enquanto, se essa quantidade for maior do que 5,3%, ela formará C_3A monoclinico. Entre esses dois valores (2,4-5,3%), o C_3A tem a forma de uma treliça ortorrômbica. Em geral encontra-se no clínquer uma mistura de formas cúbicas e ortorrômbicas. (Aitcin, 2000)

- Ferro aluminato tetracálcico (C_4AF).

A ferrita também é conhecida como Brownmillerita. Ela reage menos rapidamente que o C_3A . Não libera cal e forma também um aluminato hidratado. Estas reações processam-se simultaneamente, havendo ainda uma reação da parte dos compostos, como o gesso. O aluminato de cálcio hidratado reage com o sulfato de cálcio e forma um sulfoaluminato conhecido pelo nome de sal de Candlot: $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$. O C_4AF praticamente não participa na resistência do cimento.

2.2.5 – Tipos de Cimento Portland

No Brasil, o cimento é classificado segundo sua composição ou sua resistência à compressão apresentando 20 tipos diferentes de cimento. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é responsável em preparar e divulgar normas técnicas que definem as características e propriedades mínimas que o cimento deve apresentar. A Tabela 1 apresenta a composição dos cimentos portland.

²REGOURD, M. 1978. Cristallisation et réactivité de l'aluminate tricalcique dans les ciments Portland. *II Cimento*, 3:323-35.

Tabela 1 - Composição do cimento portland

Tipo de cimento portland	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + gesso	Escória granulada de alto-forno (sigla E)	Material de pozolânico (sigla Z)	Material carbonático (sigla F)
Comum	CP I	100		1-5	
	CP I-S	99-95			
Composto	CP II-E	94-56	6-34		0-10
	CP II-Z	94-76		6-14	0-10
	CP II-F	94-90			6-10
Alto forno	CP III	65-25	35-70		0-5
Pozolânico	CP IV	85-45		15-50	0-5
Alta Resistência inicial	CP V-ARI	100-95			0-5

Em 1994, o cimento portland comum foi o cimento mais utilizado correspondendo a 78,3% da produção brasileira. Neste mesmo ano destacaram-se também os cimentos de alto forno e os cimentos pozolânicos. Atualmente, as indústrias cimenteiras têm buscado cada vez mais produtos que tenham menores custos e melhores desempenhos, por esse motivo, os cimentos compostos tem sido preferenciais, em virtude de suas adições não precisam passar pelo forno, o que resulta em grande economia de energia e substituírem parte do clínquer. As escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos são os principais materiais adicionados ao cimento.

As principais vantagens técnicas desses cimentos aditivados dizem respeito à maior durabilidade frente a meios agressivos, à menor susceptibilidade a reações expansivas do tipo álcali-agregado, ao menor desprendimento de calor durante a hidratação, além da maior impermeabilidade e da resistência mecânica superior a longas idades. (> 28 dias).

2.2.6 – Hidratação do cimento Portland

Em geral, utiliza-se o termo hidratação para descrever uma série de reações entre o cimento e água produzindo material sólido, a partir de transformações dos compostos químicos desidratados solúveis presentes no cimento em compostos hidratados, principalmente CSH-gel e portlandita. (Stepkowska *et al.*, 2002). As principais partículas do clínquer que participam da hidratação são silicatos de cálcio (50 – 100 μm) e uma matriz intersticial de aluminato e ferrita. Cada um deles contribui de forma diferente na reação com a água na produção de um denso e forte sólido desenvolvido.

A reação do C_3A é a mais rápida e também gera a maior quantidade de calor, porém pouco contribui à resistência final do cimento embora contribua significativamente à resistência inicial do cimento. Os silicatos têm papel fundamental na resistência ao longo do tempo, C_3S é mais reativo que C_2S , entretanto influencia significativamente na resistência inicial, mas C_2S tem melhor contribuição. O C-S-H produzido é a principal fase no cimento portland e é quantitativamente o produto mais significante na hidratação. A reação ferrita é intermediária em razão entre a reação de C_3S e C_2S , mas tem uma contribuição em longo prazo importante à resistência e à durabilidade.

Segundo Tartuce & Giovannetti (1990) pode-se resumir as propriedades dos principais componentes do cimento como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades dos principais componentes do cimento

Propriedades	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Resistência idades iniciais	Alta	Fraca	Boa	Fraca
Resistência idades finais	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de hidratação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Liberação de Calor durante a hidratação	Média	Pequena	Grande	Média

Fonte: Tartuce & Giovannetti (1990)

A massa unitária do cimento varia entre 1,25 e 1,35 Kg/l e a massa específica entre 3150 a 3200 Kg/m^3

A hidratação de cimento Portland é uma reação química exotérmica no qual o calor envolvido depende das propriedades do cimento, a temperatura ambiente e as características térmicas do sistema. A temperatura gerada durante a hidratação dependerá do calor total envolvido, da taxa de evolução da reação e eficiência térmica do sistema. (Livesey *et al.*, 1991). As equações simplificadas da reação de hidratação do cimento são apresentadas a seguir

- $C_3S + H_2O \rightarrow C-S-H^* + Ca(OH)_2$
- $C_2S + H_2O \rightarrow C-S-H^* + Ca(OH)_2$
- $2C_3A + 18H_2O \rightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{10}$
- $C_3A + 32H_2O + 3(Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}) \rightarrow C_6AS_3H_{32}$
- $C_6AS_3H_{32} + 2C_3A \rightarrow 3C_4ASH_{12}$
- C_4AF tem análoga reação de C_3A , produzindo por exemplo $C_6(A,F)S_3H_{32} + Fe(OOH)$

*C-S-H é um amorfo hidratado que tem composição variável em termos da razão Ca/Si e da razão H_2O/SiO_2 .

A reação de hidratação do cimento origina três principais fases sólidas, estas fases estão apresentadas na Tabela 3. A portlandita (hidróxido de cálcio) é o maior responsável pelo meio alcalino e o aumento da alcalinidade causando a perda de resistência mecânica. Segundo as equações acima, a hidratação da Alita produz mais portlandita que a hidratação da Belita, Assim, cimento que apresenta maior teor de alita favorece a formação de hidróxido de cálcio.

Tabela 3 – Principais características dos produtos de hidratação do cimento portland

Produto	Quantidade	Formas	Características
Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	50 a 60% do volume de sólidos	Partículas de 1nm a 100nm	<ul style="list-style-type: none"> • Arranjo irregular de lamelas entrelaçadas; • Criam espaços de diferentes formas e tamanhos (5Å a 25Å); • Água capilar – vazios até 50 Å • Água livre – nenhum efeito na evaporação; • Água adsorvida – ligada por pontes de hidrogênio (15 Å); liberada em 30% U.R., responsável pela retração de secagem.
Portlandita $Ca(OH)_2$ ou CH	20 a 25% do volume de sólidos	Cristais grandes prismas hexagonais 1µm	<ul style="list-style-type: none"> • Sua contribuição para a resistência se dá por força de Van der Walls
Sulfoaluminatos	15 a 20% do volume de sólidos		<ul style="list-style-type: none"> • Desempenha papel menos importante na resistência mecânica; • Vulneráveis ao ataque por sulfatos

Fonte: Mehta & Monteiro (1994)

A evolução da reação de hidratação está diretamente relacionada à evolução das propriedades do material como módulo de elasticidade, resistência, fluência, retração.

O processo exotérmico de hidratação em relação ao tempo pode ser subdividido em cinco estágios, como é mostrado na Figura 1 abaixo.

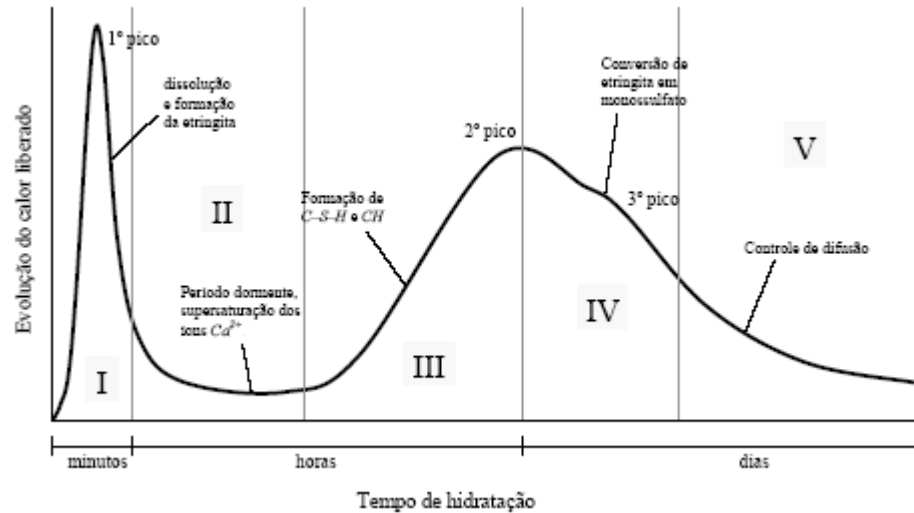


Figura 1 – Estágios do processo de hidratação Fonte: Faria (2004)

A hidratação do cimento compreende 5 estágios, no primeiro estágio conhecido também como período da mistura ocorre à formação de íons a partir da dissolução dos diferentes minerais sintéticos do cimento em água. Durante este período, pequenas quantidades de etringita e de aluminato de cálcio hidratado são formadas caso ocorra um equilíbrio entre íons de alumínio e de sulfato.

No segundo estágio (período dormente) torna mais lenta a dissolução da fase do cimento (silicatos hidratados) devido o rápido aumento tanto do pH como do teor de íons de Ca^{2+} da água de mistura. Não ocorre a precipitação de $Ca(OH)_2$, devido a sua baixa velocidade de formação.

No terceiro estágio (período de aceleração) ocorre a precipitação do hidróxido de cálcio e com isso ativação de reação de hidratação. Estes íons reagem formando uma pequena quantidade de silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita a qual é uma reação muito rápida e exotérmica. Isso somente é possível devido o cimento ser formado em sua maior parte por silicatos de cálcio que reagem de forma similares formando compostos hidratados a qual são mal cristalizados. Também, há a formação do hidróxido de cálcio que é um material cristalino. O

fluxo térmico começa a crescer vagarosamente ocasionado pela precipitação do Ca(OH)_2 que é uma reação endotérmica. Este período engloba o início da pega, onde os silicatos hidratados e aluminatos hidratados começam a criar algumas ligações interparticulares, começando o endurecimento da pasta.

No quarto estágio (endurecimento) durante a pega, os íons de sulfato são totalmente consumidos com a formação da etringita. Este mineral torna-se uma fonte de sulfato para formar o monossulfoaluminato com o que restou da fase aluminato. Essa reação é exotérmica e contribui para formação dos silicatos hidratados.

No quinto estágio, a hidratação vai se reduzindo devido à diminuição da difusão das moléculas da água através das camadas de hidratos.

2.3 – ADIÇÕES MINERAIS

Alguns autores consideram que adições minerais são materiais cimentícios e que alguns aditivos minerais são considerados pozolanas artificiais.

A pozolana é o material silicoso ou silico-aluminoso que, por si só, possui pouco ou nenhum valor aglomerante, porém quando finamente dividido e em presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio; á temperatura normal, formando compostos com propriedades aglomerantes. (Soares, 1981)

As pozolanas classificam-se em naturais e artificiais. São naturais aquelas constituídas por rochas que por si só apresentam atividade pozolânica, não tendo necessidade de qualquer tratamento especial, a não ser, eventualmente uma moagem. (Cowper & Brady, 1981).

As principais pozolanas naturais conhecidas são terras diatomáceas (ou diatomitos), rochas contendo minerais de opala, tufos e cinzas vulcânicas. As pozolanas naturais de origem orgânica provêm de rochas sedimentares ricas em sílica hidratada, cujos depósitos formaram-se a partir de esqueletos e carapaças silicosas de animais (terras de infusório) ou de plantas (algas diatomáceas), acumulados no fundo do mar e elevados á superfície por movimentos orogenéticos (Calleja, 1981).

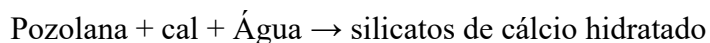
As pozolanas artificiais são obtidas pela calcinação conveniente de argilas e xistos argilosos. Elas compreendem as rochas silicosas (gaize francês, diatomitos, sílex (variedade do quartzo e opala), as silico-aluminosas (argilas cauliniticas, montmoriloníticas e ílticas) e as

aluminosas (bauxitos)), passíveis de serem ativadas por calcinação em temperaturas de 600 a 900°C, e alguns subprodutos industriais como cinzas de fornos e caldeiras, cinzas provenientes da destilação de folhelhos betuminosos, cinzas de coque, cinzas volantes, além de cacos de tijolos ou telhas moídos. (Priszkulnik, 1980)

A utilização de materiais pozolânicos em substituição à parte do clínquer durante a fabricação do Cimento Portland ou em substituição à parte do cimento durante a confecção de argamassas e concretos resulta numa substancial economia de energia e conseqüente redução de custos. Além das vantagens técnicas, viabiliza-se a utilização de resíduos industriais e agrícolas, como a cinza volante, a sílica ativa e a cinza da casca de arroz, contribuindo para a preservação do meio ambiente. (Gava, 1999). Também tem a vantagens da preservação do calcário que é o principal ingrediente do cimento.

Além disso, a maioria das adições minerais tem uma característica em comum. Eles contêm alguma forma de sílica vítrea reativa que na presença da água, pode combinar com a cal, à temperatura ambiente, para formar silicatos de cálcio hidratado do mesmo tipo daquele formado durante a hidratação do cimento Portland. Como as adições minerais são subprodutos industriais, a sua composição química é muito menos definida do que a do cimento Portland.

Basicamente, a reação Pozolânica pode ser escrita da seguinte maneira:



A principal vantagem na adição de pozolanas ao cimento comum reside na sua hidratação lenta e, portanto, com baixo desprendimento de calor, fator importante nas obras de concreto. Outra vantagem em seu emprego é o aumento de resistência do concreto aos sulfatos e outros agentes agressivos. A reação pozolânica deixa menos hidróxido de cálcio para ser lixiviado, reduzindo também a permeabilidade do concreto. Com a substituição de parte do cimento por pozolana, os concretos passam a ter menores resistências iniciais, só desaparecendo essa desvantagem após cerca de 3 meses, a partir de onde suas resistências são cerca de 10 a 15% superiores aos dos concretos comuns.

Segundo Librelotto (2000) a utilização de adições minerais como cinza de casca de arroz, cinza volante e sílica ativa, promovem um refinamento dos poros, densificação da interface matriz-agregado e diminuem a permeabilidade devido a uma melhor distribuição de tamanho de poros.

No Brasil, a utilização de pozolanas artificiais está intimamente ligada a localização da produção destes resíduos. Assim, as usinas termoelétricas que produzem cinza volante são as pozolanas mais usadas no sul. Enquanto, no nordeste, incluem argilas calcinadas na produção de cimento composto, no sudeste, o uso de pozolana é pequeno apesar de que a região produz 54,25% do total de cimento do Brasil.

2.3.1. – Cinza de casca de arroz (CCA)

A cinza de casca de arroz é produzida a partir da queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais (Figura 2). Tem coloração preta. Ela é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%) na forma amorfa, porém pode apresentar cristobalita como impureza. Ela é difícil de ser usado como corretivo de solo, pois dá origem a um solo arenoso de pouca produtividade. Quando armazenada a céu aberto gera poluição e impede seu uso como adubo. Se aspirado, pode causar a silicose nos seres humanos, doença que faz o pulmão perder elasticidade.

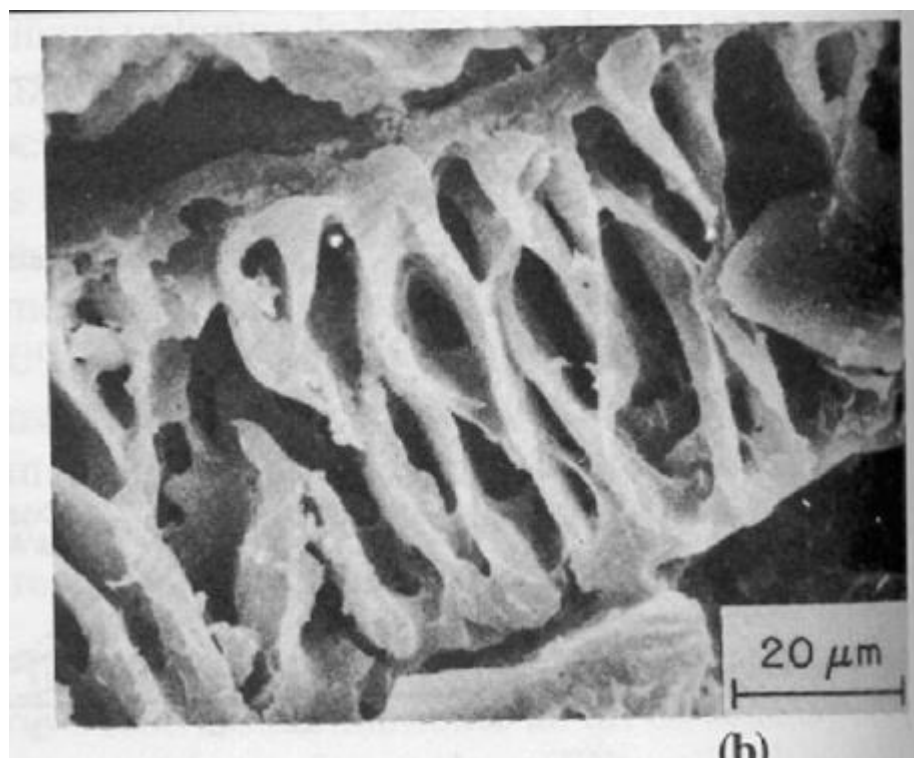


Figura 2 – Microestrutura da cinza de casca de arroz Fonte Figueiredo et al (2002)

A sílica obtida da casca de arroz é considerada resíduo agrícola e tóxica, também é considerada matéria-prima barata que pode ser tratada e assim evita prejuízos à natureza e traz a vantagem de gerar renda quando comercializada.

A cinza tem um potencial como fonte alternativa de matéria-prima para aplicação em diversas áreas, principalmente nas indústrias cerâmica como produção de materiais refratários, na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados. (Della, 2003), bem como na produção de cimento portland e na forma de agregado em argamassas e concretos. (Santos, 1997; Fonseca, 1999). Também está sendo utilizada na fabricação de blocos e painéis substituindo a fibra de madeira.

A fabricação de materiais cimentícios que utilizam a cinza de casca de arroz é uma alternativa para solucionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de gerar um produto de maior valor agregado sem que haja a produção de um novo resíduo. (Della *et al*, 2001; Payá *et al*, 2001). O instituto de física de São Carlos tem desenvolvido projetos para a extração de sílica da casca de arroz para produção de cimento e concreto que possuem uma boa resistência.

Várias pesquisas mostram que o cimento pode ser produzido a partir de cinza de casca de arroz com sucesso, devido o seu baixo custo em substituição à areia. Ajiwe *et al*. (2000) produziram cimento com cinza de casca de arroz variando a porcentagem de cinza na formulação do cimento entre 23-26%, concluindo que o melhor é 24,5%. Singh *et al*. (2001) compararam as propriedades de cimento comum com cimento feito com 10% de cinza na hidratação com álcool polivinil e concluíram que as propriedades testadas tiveram o mesmo comportamento. Ismail *et al*. (1999) analisaram os efeitos da cinza da casca de arroz no concreto de alto desempenho e através de experimentos com diferentes composições de cinza constatou que é possível produzir um cimento com alta força de compressão. Jauberthie *et al*. (2000) propuseram que o concreto de baixas pressões pode ser produzido pela inclusão de casca de arroz na mistura.

2.3.2 – Cinza volante (*Fly ash*)

As cinzas volantes são precipitadas eletrostaticamente dos fumos de exaustão das centrais termelétricas a carvão e são consideradas com material pozolânico-cimentício segundo Malhotra & Mehta (1996). Elas são pequenas partículas esféricas de vidro de composição silico-aluminoso (Figura 3). As cinzas volantes quando adicionadas ao cimento podem alterar a cor do concreto.

Desse modo, a adição de cinzas volantes ao cimento portland é feita em proporção que varia de 15% a 40%.

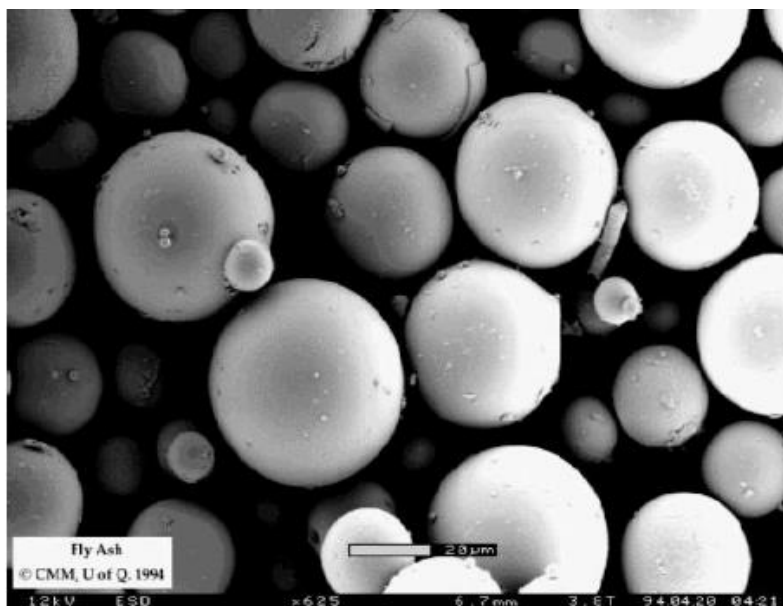


Figura 3 – Micrografia da cinza volante Fonte Figueiredo et al (2002)

A cinza volante pode ser produzida a partir da combustão de carvão betuminoso, antracito, sub-betumiso ou lignita. Assim, ela é dividida em duas classes: cinza volante de alto teor de cálcio que apresenta 15 a 30% de CaO e cinza volante de baixo teor de cálcio (menos que 10%). (Mehta & Monteiro, 1994). Tipicamente, ela é constituída de 50-90% de fase vítrea.

Mineralogicamente, as cinzas volantes de alto teor de cálcio têm similar composição à escória granulada. Também podem ser encontrados quartzo, aluminato tricalcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), aluminosulfato ($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$), anidrita (CaSO_4), CaO livre, periclásio (MgO livre) e sulfatos álcalis. (Malhotra & Mehta, 1996). Os minerais cristalinos encontrados em cinza volante de baixo teor de cálcio são quartzo, sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), mullita, hematita e magnetita, que quando presentes não reagem a temperaturas normais, com isso diminuem a reatividade da cinza volante.

As cinzas de carvão compõem-se basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades por Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita, ilita), dos óxidos (quartzo, etc.) e dos silicatos (cloritas, etc.). O ferro é derivado principalmente dos sulfetos como pirita e outros. O cálcio e o magnésio dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos. A matéria mineral que dá

origem a estas cinzas corresponde, por um lado, às impurezas inerentes que estão intimamente ligadas à matéria carbonácea e, por outro, às impurezas introduzidas. (Silva & Agopyan, 1998)

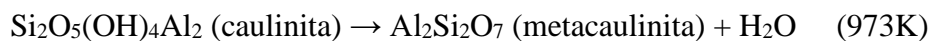
As características composicionais e estruturais que vão determinar as propriedades tecnológicas destes materiais estão relacionadas diretamente às condições de queima e características do carvão mineral.

A reação que ocorre entre a sílica da cinza volante e o hidróxido de cálcio (portlandita) em estudo de Waller³ apud Faria (2004), informa que é necessário 1g de cinza volante de composição média de 55% sílica e 25% de alumínio dos quais 75% reativos para 1g de portlandita.

A adição de cinza volante ao cimento resulta em um retardo na hidratação do cimento, entretanto cimento produzido com este material tem grande trabalhabilidade na fabricação de concreto, pois reduziria a presença de fissuras causadas principalmente pelo elevado calor produzido pela reação de hidratação.

2.3.3 – Metacaulinita

A metacaulinita é obtida a partir do tratamento térmico em temperaturas entre 700 a 800°C da caulinita que sofre uma desidroxilação em sua estrutura. A metacaulinita é semicristalina e muito mais reativa que a caulinita, pois ocorre uma desestruturação na camada tetraédrica da caulinita. (Akolekar *et al.*, 1997).



A metacaulinita (MK) tem enorme potencial como material pozolânico na produção de argamassa e reduz a energia de hidratação. O cimento portland, argamassa e concreto tem seu desempenho melhorado e durabilidade relativamente aumentada. (Bai & Wild, 2002).

A metacaulinita é composta de sílica ou alumina na forma amorfa, contudo pode ser encontrada alguma impureza como quartzo, feldspato ou titânio na ordem de 1-2%. Ela é considerada uma pozolana reativa, porque tem a estrutura não cristalina e tem uma alta área superficial. (Malhotra & Mehta, 1996)

³WALLER, V., 1999. Relations entre Composition des Betons, Exothermie en Cours de Prise 24 et Resistance en Compression. France : École Nationale des Ponts et Chaussées, Spécialité Structures et Matériaux, Thèse de Doctorat.

2.3.4 – Sílica ativa (microsílica)

Sílica ativa (sílica-fume) é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em forno elétrico de eletrodos de arco submerso.

As partículas de sílica ativa são esféricas 0,5 μm de tamanho e muito finas, formadas do desprendimento de Si metálico na forma gasosa que é oxidado e condensado. A sílica ativa é amorfa e é geralmente um material altamente pozolânico segundo Buil & Acker (1985) e Chatterji *et al.* (1982). A adição de sílica ativa no cimento portland ou concreto melhora a resistência mecânica do cimento. A Tabela 4 apresenta um resumo das principais propriedades físicas da sílica ativa, segundo Anderson *et al.* (2000).

Tabela 4 – Propriedades Físicas da Sílica Ativa

Propriedade	Descrição
Área específica (m^2/Kg)	20.000 a 25.000
Coloração	Cinza
Forma das partículas	Esféricas
Baixa ignição (%)	4.4
Massa específica (kg/m^3)	2.200
Massa específica aparente (kg/m^3)	600 p/produto compacto
Tamanho médio	100 vezes mais fino que o cimento

A sílica ativa é composta em cerca de 90% por SiO_2 , sendo o restante composto por diversos óxidos e carbono. Quanto maior a proporção de SiO_2 , mais pura é a sílica ativa, contudo essa pureza não parece ter uma influência sobre a melhoria no seu desempenho. Aparentemente não existe correlação entre a finura da sílica ativa e o seu desempenho, quer do ponto de vista da trabalhabilidade, quer do ponto de vista da resistência.

A sílica já era usada em concreto desde 1980. Estudos prévios têm demonstrado que adição de sílica amorfa acelera o estágio inicial de hidratação do cimento portland. Cheng-yi & Feldman (1985) estudaram a características da hidratação do cimento com 0-30% sílica ativa com uma relação água/cimento de 0,25 e 0,45, verificou que a sílica ativa acelera a hidratação tanto do C_3S quanto do C_3A no estágio inicial de hidratação. Beaudoin & Feldman (1985) pesquisaram

sobre a resistência de argamassa contendo sílica ativa em soluções de cloretos e verificou que a sílica ativa é mais reativa que cinza volante ou escória.

A sílica ativa contribui também para melhorar as propriedades reológicas do concreto. Neste, a sílica ativa tem dois efeitos: um efeito de filler, a nível físico, preenchendo os vazios entre os grãos do cimento e melhorando a estrutura granulométrica; e um efeito pozolânico, a nível químico. Aumenta a resistência e a durabilidade do concreto, porém, por razões econômicas, essa adição tem sido em torno de 10%. Tem sua cor determinada pelo teor de carbono (tornando-a mais escura) e de óxido de zinco nas impurezas (tornando-a mais clara).

A adição de sílica ativa ao concreto traz uma série de modificações na pasta de cimento que melhoram a durabilidade do concreto em ambientes agressivos como, por exemplo, em contato com a água do mar. O concreto fica com uma porosidade mais refinada pela reação pozolânica da sílica com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento. (Bentz et al, 2000).

2.3.5 – Escória granulada de alto-forno (EGAF)

A escória é um produto não metálico obtido da produção de ferro fundido (ferro-gusa) em alto-forno sendo considerado um subproduto de aspecto granular que é essencialmente vítreo ou não cristalizado (Malhotra & Mehta, 1996, Peruzzi, 2002), obtida por resfriamento brusco e constituída em sua maior parte por silicatos e aluminosilicatos de cálcio e magnésio. (Mehta & Monteiro, 1994; Aitcin, 2000).

A composição química principal da escória inclui CaO , SiO_2 , e Al_2O_3 e ainda contém MgO , FeO em menor proporção e também pequena quantidade de sulfetos, tais como CaS , MnS , e FeS . Fu *et al* (2000). A fase vítrea tem composição em torno de 80 a 100%. A composição química da fase vítrea é similar ao mineral melilita que é uma solução sólida de composição entre a gehlenita ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) e akermanita ($2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$). Segundo Malhotra & Mehta (1996) a reatividade da melilita esta relacionada com o aumento na relação gehlenita/akermanita. Também podem ser encontrados na escória constituintes não reativos que são os minerais cristalinos gehlenita, akermanita, diopsido ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) e merwinita ($3\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$). (Malhotra & Mehta 1996).

Nas indústrias siderúrgicas, a escória pode ser resfriada de duas maneiras: quando ocorre resfriamento brusco com água ou uma mistura de água-ar, ela solidifica em estado não cristalino ou vítreo sendo considerada escória granulada de alto forno, contudo quando ocorre resfriamento lento resulta em um material cristalino na forma de pelotas que é conhecido por escória pelotizada. Segundo Aïtcin (2000), a escória pelotizada não serve como aditivo em cimento, pois não tem valor hidráulico, apenas pode ser usado em agregado no concreto, asfalto e construir estradas.

A Escória foi primeira utilizada na Alemanha no ano de 1853 na fabricação de cimento composto. Em muitos países, ela é incorporada ao cimento em um teor de 25 a 70% de escória em massa. (Malhotra & Mehta, 1996). No Brasil, a produção de escórias de alto forno em 1996 foi de 6,4 milhões de toneladas, sendo que 0,7 milhões são resfriadas lentamente. (Ângulo *et al.*, 2001).

2.3.6 – Lama Vermelha (Red mud)

Lama vermelha (red mud) é o nome dado ao resíduo insolúvel que resta após a digestão da Bauxita pelas soluções de hidróxido de sódio, na fabricação de alumina pelo processo Bayer. Essa lama vermelha, usualmente, é um resíduo inaproveitável da indústria do alumínio (Chaves, 1962).

Este resíduo precisa ser adequadamente descartado para evitar a contaminação do solo e dos cursos d'água pela soda e para facilitar a posterior recuperação da área ocupada. A lama vermelha é um sólido rico em óxido de ferro, ele contém óxidos de ferro como goetita $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ e hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e de titânio (Anatase), sílica e aluminossilicatos.

3 – MATERIAS E MÉTODOS

3.1 –MATERIAIS DE PARTIDA

Foram selecionados dois tipos diferentes de cimento neste trabalho, C (CP IIF) e N (CP I), ambos não apresentavam adições minerais. O cimento C foi fabricado a partir de clínquer, gesso e material carbonático e o cimento N apenas clínquer e gesso. Para a preparação do cimento composto, foram adicionadas sílica ativa, cinza de casca de arroz, cinza volante (*fly ash*), metacaulinita, lama vermelha e escória granulada de alto-forno (EGAF), nas concentrações de 10, 20 e 30 %, que resultaram em 36 ensaios.

As adições minerais utilizadas neste trabalho foram doadas pelas empresas especificadas na Tabela 5. Apenas a lama vermelha passou por tratamento para neutralização do hidróxido de sódio proveniente do processo Bayer. Ela foi moída em moinho de bola durante 10 min. e posteriormente calcinada por 1 hora a temperatura de 900°C

Tabela 5 – Procedências das Adições Minerais

Adições Minerais	Procedência (Empresa)
Cinza de casca de arroz (CCA)	
Cinza volante (CV)	FURNAS
Escória Granulada de alto Forno (EGAF)	FURNAS
Lama Vermelha (LV)	ALUNORTE
Metacaulinita (MC)	Rejeitos de caulim do Jari (CADAM)
Sílica Ativa (SA)	FURNAS

3.2 – LABORATÓRIO

3.2.1 – Difractometria de raios X (DRX)

Para a difração de raios-x foi utilizado o método do pó para identificar as fases cristalinas nas pastas das amostras

As análises foram realizadas utilizando o difratômetro da marca PHILIPS. modelo PW 3710 BASED, equipado com ânodo de cobre, com monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 40 mA. Os registros foram realizados no intervalo de 5 a 65 °2θ. Foi

utilizado o software APD (PHILIPS) para tratamento digital dos registros obtidos e o software MINERVA, como banco de dados das fichas dos picos dos minerais encontrados (baseados no ICDD – International Center for Diffraction Data). O equipamento pertence ao Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Geociências da UFPa.

3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento que foi utilizado para as análises conjugadas TG e DSC é o analisador térmico simultâneo STA 1500, da Stanton Redcroft Ltda, que tem forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foram utilizados cadinho de alumina e o peso de amostra entre 10 e 20 mg. Este equipamento pertence ao Laboratório de Mineralogia Aplicada do Centro de Geociências da UFPa. O ensaio de termogravimetria é um importante instrumento para verificar como evoluiu o consumo de hidróxido de cálcio e verificar a presença de novos produtos de hidratação nas argamassas.

3.2.3 – Calorimetria

O calorímetro (Figura 4) consiste de um bloco de alumínio, isolado do ambiente por duas caixas de isopor. O bloco contém quatro compartimentos, três para amostras e um para amostra de referência. Como sensor de temperatura o equipamento utiliza elementos Peltier, feitos de material semicondutor a base de Bi-Te. A aquisição de dados é feita por um multímetro digital acoplado a um microcomputador PC. A voltagem medida é proporcional à diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Esta diferença somente corresponde ao fluxo de calor causado pelas reações químicas quando a capacidade de calor da referência é igual à capacidade de calor da amostra. Somente nesta condição os fluxos de calor causados por variações da temperatura do bloco de alumínio são eliminados do sinal de medição. Como referência foi usada uma mistura de 2g de água com 2g de óxido de alumínio (Al_2O_3). Foram utilizados neste trabalho cadinhos de nylon. As principais características do calorímetro são:

- Quantidade de amostra: em torno de 4g
- Constante de tempo: 70 seg
- Sensibilidade a 25° C: 98 $\mu V/mW$ cadinho de cobre
- Sensibilidade a 25° C: 89 $\mu V/mW$ cadinho de nylon
- Resolução: 2 μW

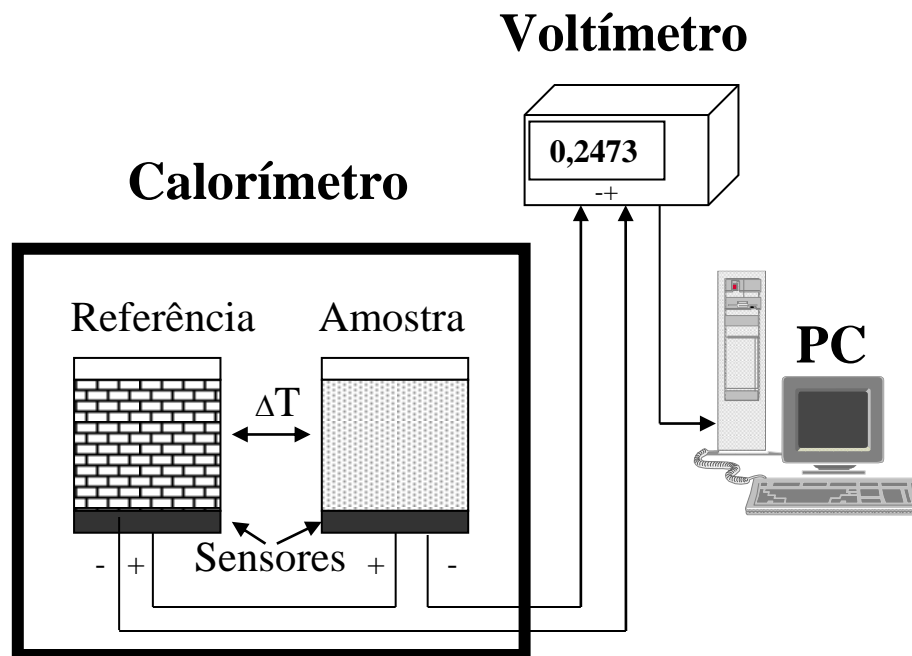


Figura 4 – Desenho Esquemático do Calorímetro (Modificado Pöllmann, 1984)

O calorímetro pertence ao Laboratório de Mineralogia Aplicada do Centro de Geociências da UFPa.

3.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas com equipamento LEO (MODELO 1430) acoplado ao espectrômetro de dispersão de energia (EDS), o equipamento pertence ao centro de Geociências. As seguintes condições analíticas foram usadas para análise do cimento: o aparelho operou com feixe de elétrons regulável para tensões de 15 a 20 kV. O vácuo da análise foi de 4×10^{-6} mbar e o da metalização de 10^{-1} mbar. Todas as amostras foram metalizadas com carbono para fornecer uma superfície condutora e as imagens foram obtidas a partir de elétrons secundários.

A análise foi realizada nos cimentos hidratados obtidos da análise calorimétrica e das amostras da atividade pozolânica com sete dias de idade. As amostras obtidas da atividade pozolânica foram tratadas com acetona para interromper a hidratação. Esta etapa do trabalho teve o objetivo de investigar a estrutura interna do cimento hidratado.

3.2.5 – Atividade Pozolânica (Resistência a compressão simples)

Para ter uma reprodutividade da pasta utilizada na análise calorimétrica, todas as pastas tiveram sua relação água/cimento fixada em 0,5, pois já é conhecido que a relação influencia diretamente nos produtos de hidratação e conseqüentemente na geração do calor.

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos de 1 cm de diâmetro e 2 cm de altura, previamente untadas internamente com uma leve camada de óleo com auxílio de pincel. A Figura 5 mostra imagem dos corpos de prova.



Figura 5 – Forma e Corpo de prova

A pasta foi preparada nas proporções de 10, 20 e 30% conforme a análise calorimétrica. Foram utilizados 10 corpos de prova para atividade pozolânica. A pasta é colocada na forma, em três camadas, recebendo cada uma 25 batidas. Após a última camada é feito o nivelamento da altura. Após 24 horas, foram deformados e submetidos a processo de cura, onde permanecem até a ruptura a 7 e 28 dias.



Figura 6 – Ensaio da Atividade Pozolânica (a) Cura (b) Prensa hidráulica e (c) Corpo de prova na prensa

4 – RESULTADOS

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 – CIMENTO ANIDRO

a) Análise Química

A Tabela 6 apresenta a análise química, mineralógica e física dos cimentos anidros CPII-F(C) e CPI(N).

A composição química foi determinada por análises de complexometria e gravimetria segundo norma brasileira que foi fornecida pelo CIMENTO DO BRASIL SA (CIBRASA) e CIPLAN.

A composição mineralógica foi determinada mediante a aplicação das equações de BOGUE utilizando os teores dos óxidos obtidos na análise química. Os ensaios físicos foram efetuados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC).

A resistência à compressão do cimento também foi obtida mediante ensaios realizados no LMC fornecidos por Lima (2004) de acordo com a NBR 7215 (1996).

Ambos os cimentos apresentaram teores de SiO_2 e CaO próximos. A presença dos óxidos de SiO_2 e CaO influenciam diretamente na formação dos principais minerais do cimento.

Os teores de MgO para cimento C e N que apresentaram valores de 1,38% e 3,55%, respectivamente, foram bem inferiores à quantidade máxima permitida (6%), porém observou-se que o cimento N apresentou 2,6% a mais que o cimento C. Geralmente, o óxido de Magnésio no cimento provém do MgCO_3 presente no calcário. A elevada quantidade de MgO pode causar a formação de fissuras ou trincas no concreto, devido a formação de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que possui volume maior que o MgO quando empregado em obras de contato freqüente ou permanente com água.

Para o CaO livre, foram observados valores de 1,48% e 1,40% para cimento C e N, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa aceita pela ABCP que é de 0,7-2%, variações entre eles não foram expressivas. Deve-se ressaltar que a presença de teor elevado de cal livre (CaO) no cimento pode provocar efeitos expansivos no concreto, devido ao aumento de volume do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resultantes na hidratação da cal.

Os cimentos apresentam composições normais, sendo as diferenças observadas pertinentes a composição de matérias-primas e processo de fabricação do cimento e etc.

A presença de elevado C_3S desenvolve um calor de hidratação maior e também ocorre uma diminuição de C_2S que contribui para resistência a longo prazo.

Tabela 6 - Composição do cimento

Análise química (%)	Cimento C	Cimento N
Resíduo insolúvel	0,56	1,00
Perda ao Fogo	2,46	2,58
SiO ₂	19,67	20,14
Al ₂ O ₃	5,01	5,17
Fe ₂ O ₃	2,62	2,71
CaO	59,80	61,84
MgO	1,38	3,55
SO ₃	3,11	3,29
CaO livre	1,48	1,40
Análise mineralógica (%)		
C ₂ S	7,82	14,42
C ₃ S	64,24	53,28
C ₃ A	7,37	9,12
C ₄ AF	9,10	8,25
CaSO ₄ (%)	-	5,59
Análise física		
Massa Específica (g/cm ³)	3,16	3,08
Finura # 200 (0,075 mm) (%)		2,99
Área Específica (cm ² /g)	3110	3900

Tabela 7 – Resistências à compressão.

Tempo (dia)	Resistência à compressão (Mpa)	
	Cimento C	Cimento N
1	24,1	7,28
3	33,2	22,47
7	38,9	25,14
28	43,5	32,45

b) Difratometria de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da comparação com padrões de minerais que constituem o banco de dados do aplicativo “The Power Diffraction File” – PDF for Windows ver 1.30, utilizado na pesquisa de difratogramas de raios-X.

A Figura 7 apresenta o resultado da difração de raios-x dos cimentos anidros C e N. As principais fases cristalinas detectada pela análise de difração de raios-x são alita, belita, aluminato, ferrita. Observou-se que a alita apresentou pico principal que ocorre entre 31 e 35 (2θ), identificados com a letra A. Os principais minerais que constituem as duas amostras de cimento anidro são alita e belita. Os silicatos de cálcio (Alita e Belita) apresentaram sobreposição de algumas raias de difração.

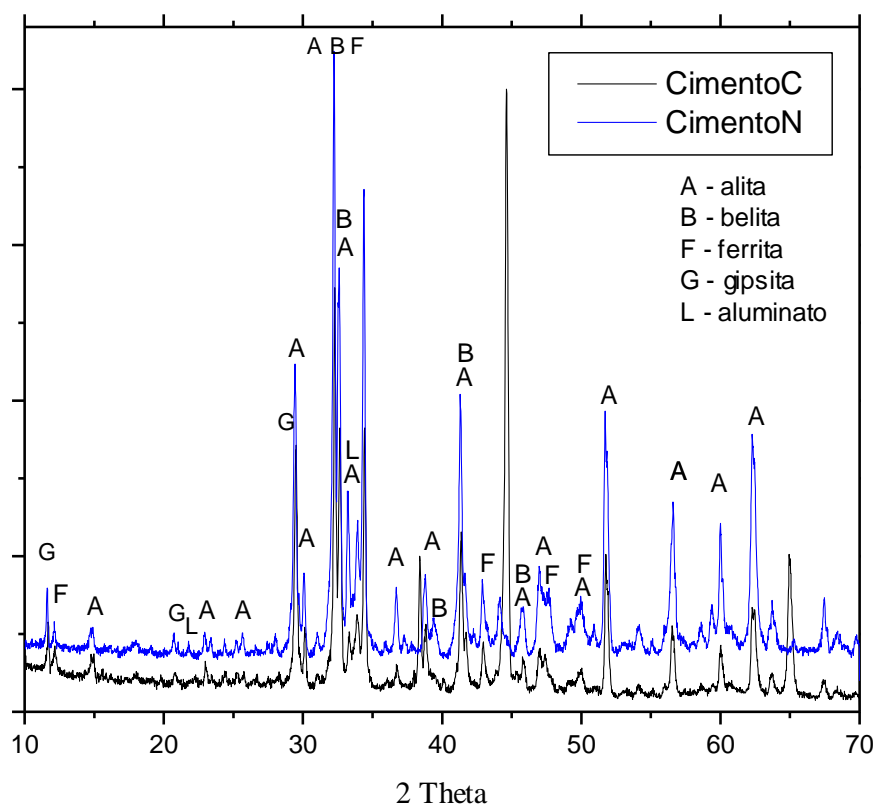


Figura 7 – Difratograma de raios-x do cimento C e N

Fundamentando-se no gráfico obtido pode-se concluir que os dois cimentos são similares entre si e constituem-se dos principais minerais do cimento

Na tabela 8 estão contidos os dados difratométricos dos principais minerais do cimento utilizados para identificação nas amostras do cimento C e N.

Tabela 8 – Dados de difração de raios-X dos padrões Alita (Ali), Aluminato (Alu), Belita (Bel), Ferrita (Fer), Gipsita (Gyp)

2θ°	d (nm)	I _{PK}	Principal fase	2θ°	d (nm)	I _{PK}	Principal fase
11.7	0.756	5	Gyp	34.4	0.2607	83	Ali,Bel
12.1	0.731	6	Fer	36.7	0.2449	6	Ali
14.9	0.595	6	Ali	37.4	0.2404	2	Bel
20.7	0.429	7	Gyp	38.8	0.2321	12	Ali
21.9	0.406	2	Alu	39.5	02281	5	Bel
23.0	0.3867	7	Ali	41.3	0.2186	41	Ali,Bel
23.4	0.3802	3	Bel	41.6	02171	16	Ali,Bel
24.4	0.3648	3	Fer	44.1	02053	6	Fer
25.3	0.3520	4	Ali	44.5	0.2036	3(B)	Fer
26.4	0.3376	2	Bel	44.7	0.2027	2	Bel
27.6	0.3232	2	Bel,Ali	45.8	0.1981	10	Ali,Bel
28.1	0.3175	4	Ali,Bel	47.0	0.1933	10	Ali
29.1	0.3069	5	Gyp	47.4	0.1918	8(B)	Fer
29.4	0.3038	60	Ali	47.8	0.1903	7	Alu
30.1	0.2969	19	Ali	49.9	0.1828	5	Ali,Fer
31.1	0.2876	4	Bel,Gyp	51.7	0.1768	33	Aliu
32.2	0.2780	100	Ali,Bel.Fer	51.8	0.1765	35	Ali
32.6	0.2747	85	Ali,Bel	56.0	0.1642	2	Ali
33.2	0.2698	40	Alu,Ali	56.6	0.1626	18	Ali
33.9	0.2644	23	Fer	59.4	0.1555	3	Alu
				59.9	0.1544	6	Ali

Fonte: Taylor (1992)

c) Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 8 apresenta as curvas da DSC dos dois cimentos anidros C e N. Uma comparação entre as curvas das amostras permitiu a observação dos picos onde ocorrem as principais modificações. Podem-se observar, nos dois tipos de cimentos que indicam picos endotérmicos. A eliminação da água estrutural devido à desidratação da gipsita é observada nos picos entre 110°C a 180°C (Elbeyli et al, 2003). Segundo Bensted⁴ apud Taylor (1992) a desidratação do hemidrato é de difícil detecção na análise térmica de cimento.

Segundo Taylor (1992), a análise térmica do cimento pode apresentar a decomposição do mineral syngenita em 250-300°C. Apenas O cimento N apresentou um pico entre 275°C a 285°C correspondente a este mineral.

⁴Bensted, J. 1980. *Cemento*, 77: 169.

Os picos endotérmicos a 455°C e 471°C, dos cimentos C e N, respectivamente, correspondem segundo Taylor (1992), a decomposições da portlandita Ca(OH)_2 . Durante a moagem ou armazenamento do cimento pode ocorrer a formação de uma pequena quantidade de portlandita devido a hidratação do cimento.

Os picos endotérmicos a 650°C e 730°C (Cimento C e N, respectivamente), correspondem à decomposição do carbonato. (Trezza & Scian, 2000). O cimento C (CP II-F) é um cimento composto feito a partir da adição de materiais carbonáticos (6-10%). Enquanto que o cimento N (CP I) apresenta uma certa quantidade de Carbonato que pode estar relacionado com a carbonatação da portlandita.

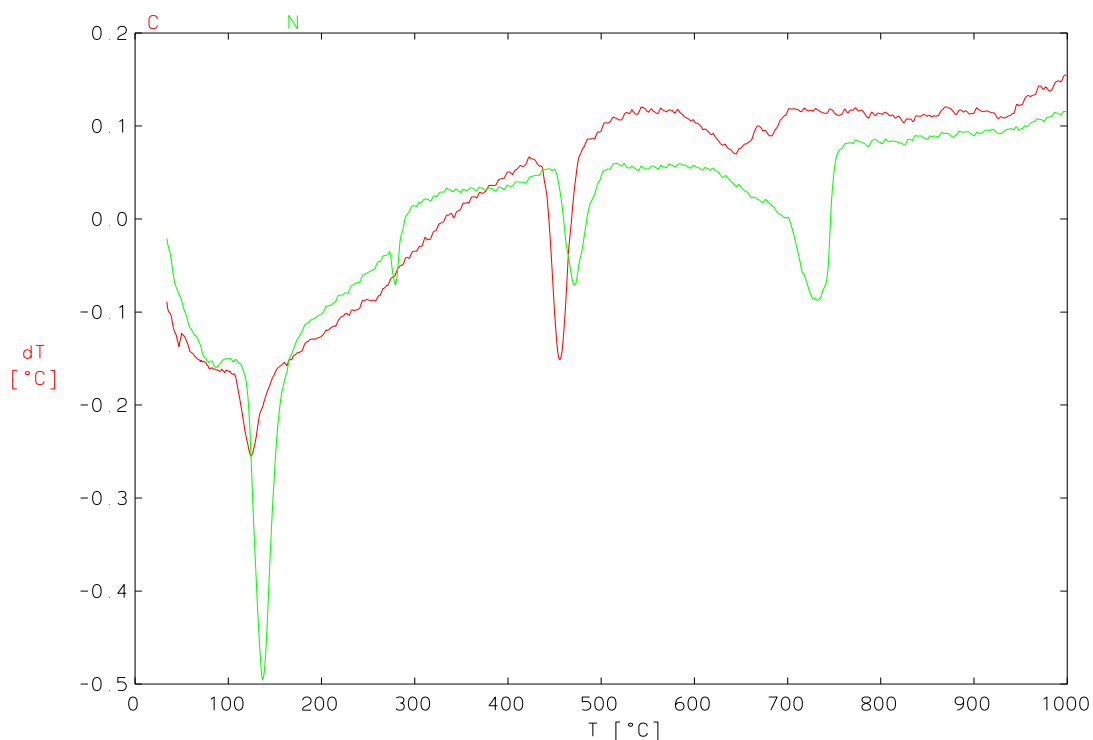


Figura 8 – Análise calorimétrica (DSC) dos cimentos C e N

Os resultados da análise termogravimétrica dos cimentos estão apresentados na Figura 9. Observam-se, nos dois tipos de cimentos C e N uma perda de massa total de 1,3% e 4,5%, respectivamente. O fato de a amostra C apresentar menor perda de massa em relação à amostra N, pode estar relacionado a maior presença dos minerais, gipsita e calcita.

A perda de massa referente à desidratação do gesso presente no cimento mostrou um percentual de 0,25% para o cimento C e 0,9% para o cimento N. A decomposição da portlandita Ca(OH)_2 apresentou uma perda de massa de 0,35% para ambos os cimentos e a decomposição do carbonato apresenta uma perda de massa de 0,6% e 2,37% para cimentos C e N, respectivamente.

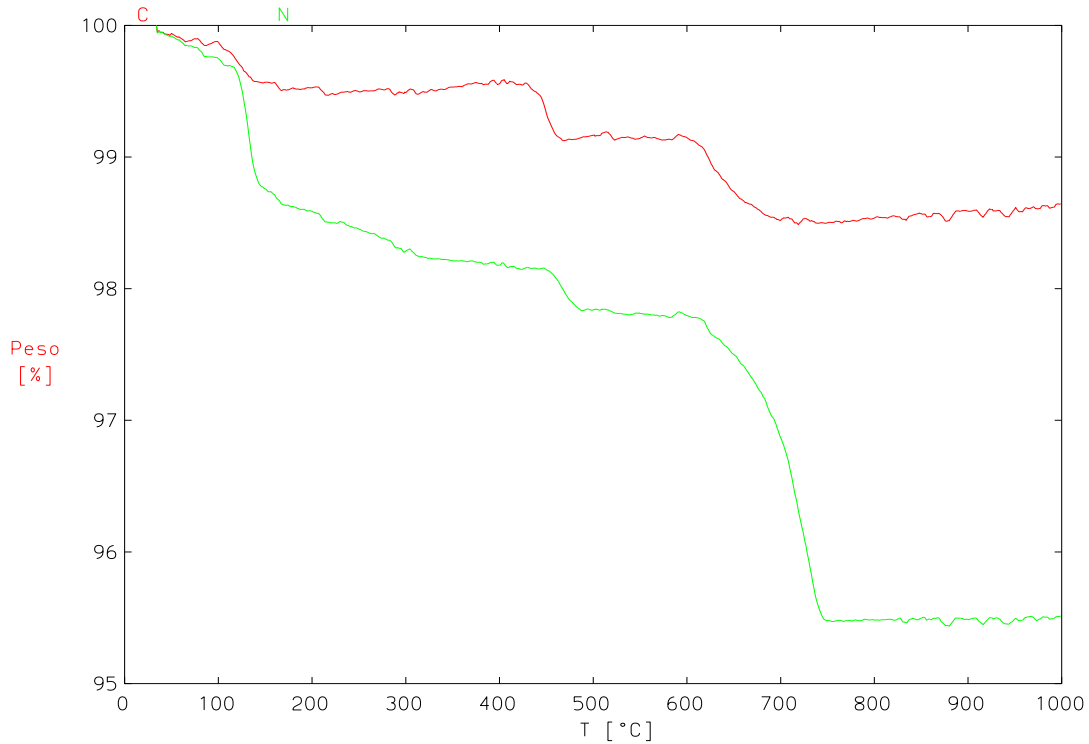


Figura 9 – Análise termogravimétrica (TG) dos cimentos C e N

4.1.2 – Adições Minerais

a) Análise Química

Os resultados das análises químicas dos materiais cimentícios são apresentados na Tabela 9, mostram que SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO são os componentes mais abundantes nas adições minerais.

As composições químicas das adições minerais foram determinadas por análise de espectrometria de fluorescência de raios-X com a utilização de tetraborato de lítio. A análise de Perda ao fogo foi realizada com a calcinação da amostra a uma temperatura de 1000°C até peso constante.

As análises químicas para cinza de casca arroz e sílica ativa apresentaram uma porção substancial sob a forma de óxido de silício.

A cinza volante e metacaulinita contêm valores significativos de óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Segundo Price, a qualidade da pozolana aumenta com o acréscimo do teor de alumínio.

A escória granulada apresenta teores significativos de SiO_2 e CaO , enquanto que a lama vermelha tem um valor considerado de Fe_2O_3 .

Segundo Price, a ASTM fixa um valor mínimo para a soma de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) que deve está acima de 70%, para que a cinza volante de baixo teor de cal seja considerada de boa qualidade.

A análise química para Cinza de casca de arroz revelou um percentual de SiO_2 de 86%, tendo como principais impurezas (em quantidades inferiores a 1%) CaO , Al_2O_3 , MgO e P_2O_5 . Segundo Della (2003), os óxidos detectados, K_2O , CaO e P_2O_5 , são considerados fundentes e formadores de fase vítrea.

Tabela 9 – Análise química das adições minerais

Análise Química (%)	Cinza de casca de arroz	Cinza volante	Escória granulada de alto forno	Lama vermelha	Metacaulinita	Sílica Ativa
SiO ₂	86	58,1	35,1	15,4	43,8	94,3
Al ₂ O ₃	0,16	28,6	13,9	18,6	37,1	0,09
Fe ₂ O ₃	0,28	5,2	0,6	43,4	2,1	0,10
CaO	0,48	1,7	41	1,1	0,03	0,30
MgO	0,61	1,2	7,3	0,63	0,31	0,43
TiO ₂	0,02	1,4	1,2	4,2	2,2	-
MnO	0,26	0,04	0,7	<0,01	<0,01	-
Na ₂ O	0,16	0,47	0,32	7,9	0,26	0,27
K ₂ O	1,3	2,8	0,37	0,02	0,05	0,83
P ₂ O ₅	0,47	0,07	0,03	0,04	0,21	-
P.F.	9,38	0,98	<0,01	9,49	13,57	3,14

b) Difractometria de raios X (DRX)

Os resultados da análise de difração de raios-x dos aditivos minerais mostram que eles apresentam sílica na forma amorfa 10 a 30° (2θ).

- **Cinza de casca de arroz (CCA)**

A análise mineralógica mostrou que a cinza apresenta sílica na forma amorfa (Figura 10). Segundo Della *et al.* (2001), a presença de sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) está diretamente ligada à temperatura e ao método de obtenção da cinza. Quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa.

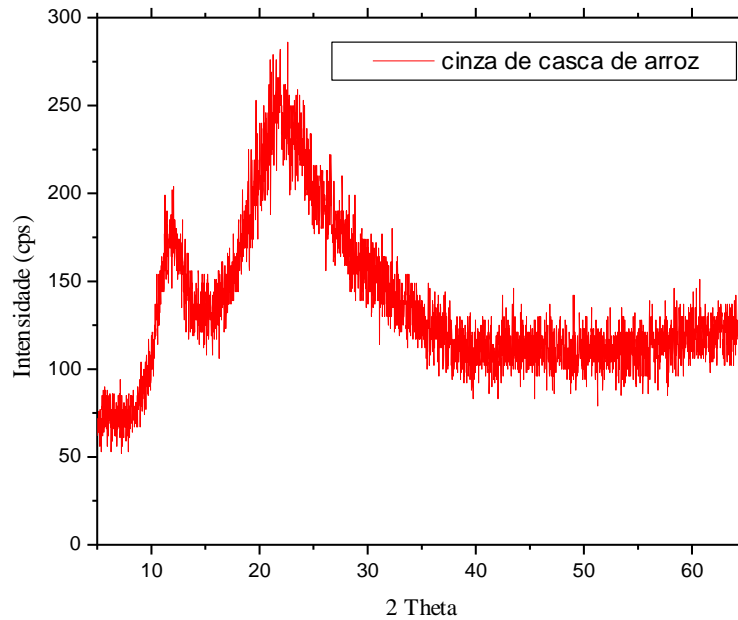


Figura 10 – Difratoograma de raios-x da cinza de casca de arroz

- **Cinza Volante (CV)**

A Figura 11 apresenta o resultado obtido da difração de raios-x da cinza volante. ela mostra que é constituída de uma fase vítrea e por uma fase cristalina formada pelos minerais quartzo e mulita ($Al_6Si_2O_{13}$). A presença destes minerais caracteriza uma cinza volante de baixo teor de cálcio (Mehta & Monteiro, 1994).

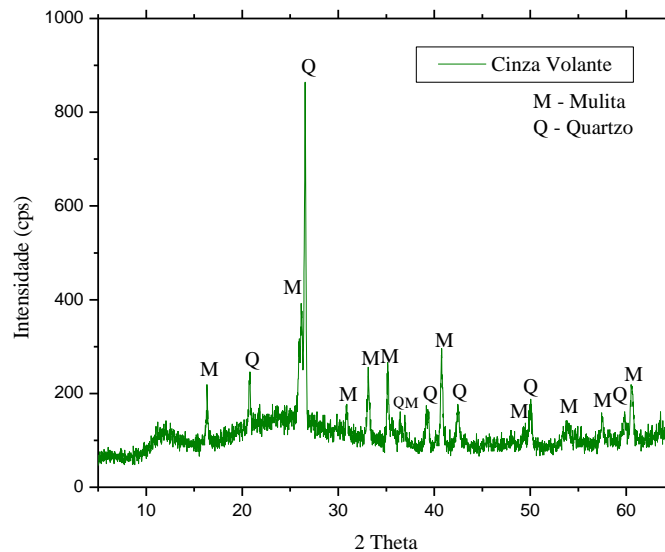


Figura 11 – Difratoograma de raios-x da cinza volante (Fly ash)

- **Escória granulada de alto-forno (EGAF)**

O difratograma de raios X da escória granulada de alto-forno está apresentado na Figura 12 e indica o caráter amorfo da amostra. A escória apresenta uma fase vítrea próximo pico de 30° (2θ). Segundo Smolczyk (1980) quanto maior o teor da fase vítrea maior será a reatividade da escória de alto forno. A difração de raios X é um modo fácil de verificar se a escória foi bem resfriada quando não apresenta qualquer mineral, caso contrário, apresentará uma crista centrada no pico principal da melilita. O resfriamento brusco impede a organização de uma estrutura cristalina, retendo energia na estrutura atômica da fase vítrea. Quando resfriada lentamente forma cristais que diminui a propriedade aglomerante da escória (Aïtcin, 2000).

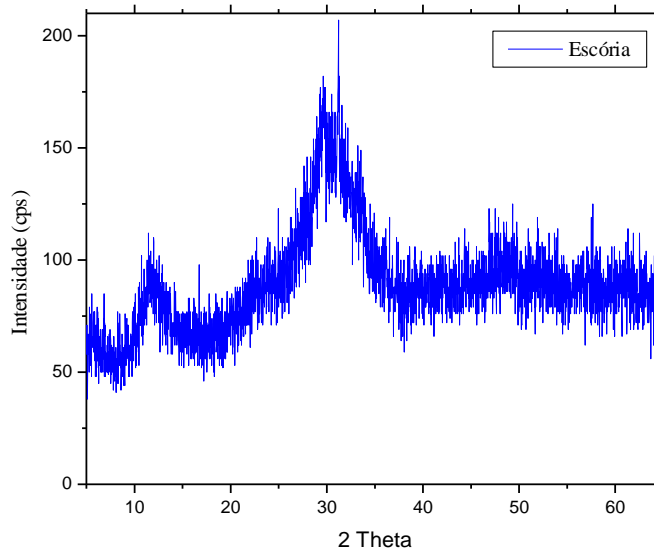


Figura 12 – Difratoograma de raios-x da escória granulada de alto-forno (EGAF)

- **Lama Vermelha (LV)**

O difratograma de raios x da lama vermelha está apresentado na Figura 13 que mostra nitidamente a fase amorfa. Também é observada a presença do mineral hematita. Segundo Sujana *et al* (1996), a hematita presente na lama vermelha pode ser tanto produto do processo Bayer quanto da amostra inicial. A lama vermelha quando calcinada a 900°C transforma-se parcialmente em hematita (Pera *et al*, 1997).

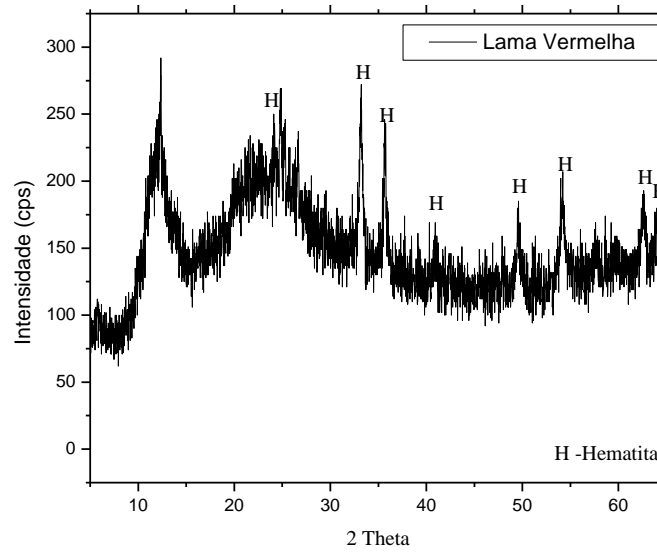


Figura 13 – Difratoograma de raios-x da Lama vermelha (red mud)

- **Metacaulinita**

A Figura 14 apresenta o difratograma da metacaulinita. Observar-se um produto de baixa cristalinidade. Observa-se ainda que a presença de anatásio em pequena quantidade justifica os teores de TiO_2 (2,2%).

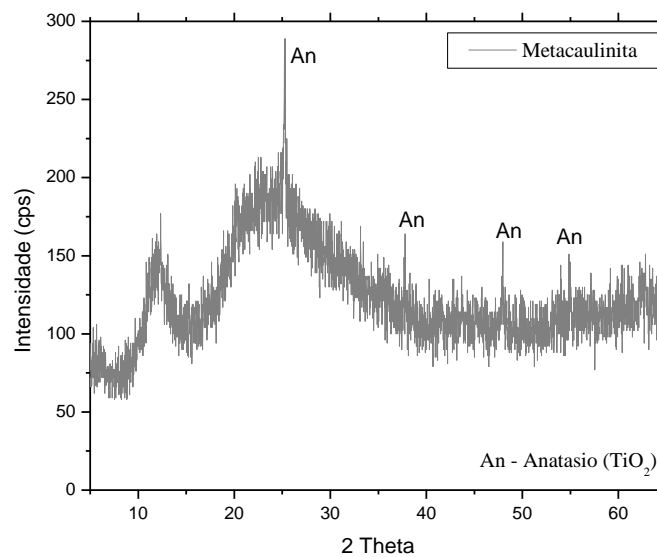


Figura 14 – Difratoograma de raios-x da Metacaulinita

- **Sílica Ativa (Sílica Fume)**

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios x da Sílica ativa. Conforme apresentado na revisão bibliográfica sobre sílica ativa. A figura mostra uma baixa cristalinidade, devido seu resfriamento acontecer tão rapidamente que o tetraedro do SiO_2 não tem tempo de se organizar ordenadamente para constituir a forma da sílica cristalina. A crista no difratograma da sílica ativa como produzida é localizada no pico maior, indicando que os tetraedros da sílica nas partículas vítreas estão organizados numa faixa de pequeno tamanho. Observando o gráfico da sílica, verifica-se um alto teor de fase vítrea e que não houve a formação de minerais.

Segundo Aitcin (2000), em relação ao material amorfo, a sílica ativa será mais amorfa quanto mais achatada for a crista observada no difratograma de raios-x.

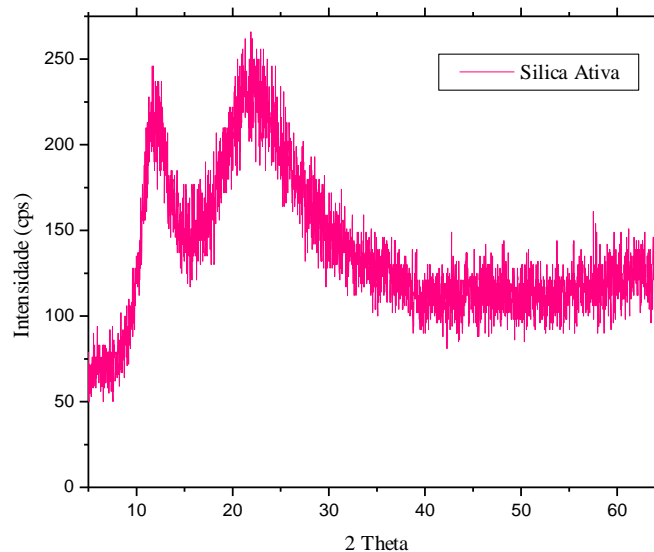


Figura 15 – Difratograma de raios-x da Silica Ativa

4.1.3 – Pasta de cimento

a) Calorimetria

As curvas do calor de hidratação do cimento Portland (C) sem e com adição são apresentadas nas figuras de 16 a 21. Elas mostram o perfil típico da hidratação do cimento após o contato do cimento com água ocorrendo à formação da fase hidratada com liberação de calor. (Krizan & Zivanovic, 2002).

Segundo Feng *et al* (2004) a aceleração do calor de hidratação dos cimentos com materiais pozolânicos ocorrem devido a três fatores: a hidratação da alita (C_3S), hidratação da aluminato (C_3A) e a reação pozolânica. Conseqüentemente, a substituição de parte do cimento por uma quantidade de aditivos minerais reduzirá o calor de hidratação de forma proporcional à quantidade de cimento substituído.

Houve a necessidade da adaptação da mistura da pasta manualmente para completo envolvimento do cimento e água desprezando os primeiros minutos da hidratação. As curvas exibem um perfil similar à curva do cimento portland puro (cor preta).

Nas Figuras 16 a 18 são apresentadas às curvas calorimétricas para o cimento C e cinza de casca de arroz, cinza volante e escória granulada de alto forno, onde se observa que o período de indução (período dormente) para as misturas sofreu retardo em relação ao cimento puro (sem adição). Este período ocorre aproximadamente em 2,5h. Segundo Taylor (1992) o período de indução esta relacionando pela formação de uma camada protetora da alita (C_3S). Nas misturas, este retardo justifica-se já que há uma diminuição na quantidade do cimento.

Nas Figuras 19 a 21 que representa a curva do cimento C com adições de lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa têm comportamentos diferentes em relação a cinza de casca de arroz, cinza volante e escória granulada, pois quanto maior foi adição (30%), mais rápido seu período de indução. Isso pode esta relacionada à interação complexa entre os componentes do cimento e da adição mineral.

O período de aceleração para o cimento puro chega ao máximo às 7,5 horas e 9 horas para as misturas (cimento C), que esta relacionada com a formação dos silicatos hidratados. A diminuição do calor de hidratação é muita bem visualizada nas figuras 16 a 18. Enquanto que nas figuras 19 a 21 não apresentam a mesma diminuição do calor de hidratação com o aumento da

concentração das adições. Alguns autores consideram que a finura das adições minerais e a alta área superficial sejam responsáveis pelo aumento do período da aceleração com metacaulinita e sílica ativa. (Taylor, 1992; Bentz *et al.*, 2000; Frias *et al.*, 2000; Bai & Wild, 2002). Segundo Zelić (2000) no período de aceleração de cimento com 30 % de sílica ativa mostra que o aumento do calor de hidratação está relacionado com o efeito da formação de C₃S.

No quarto estágio ou período de desaceleração que está relacionado com a conversão de etringita em monossulfato. Esta reação quase não aparece na curva de cimento puro, porém nas misturas, o pico exotérmico mostra que ocorreu devido à reação pozolânica. Adições minerais como: lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa têm reação demorada e demonstra uma curva mais acentuada.

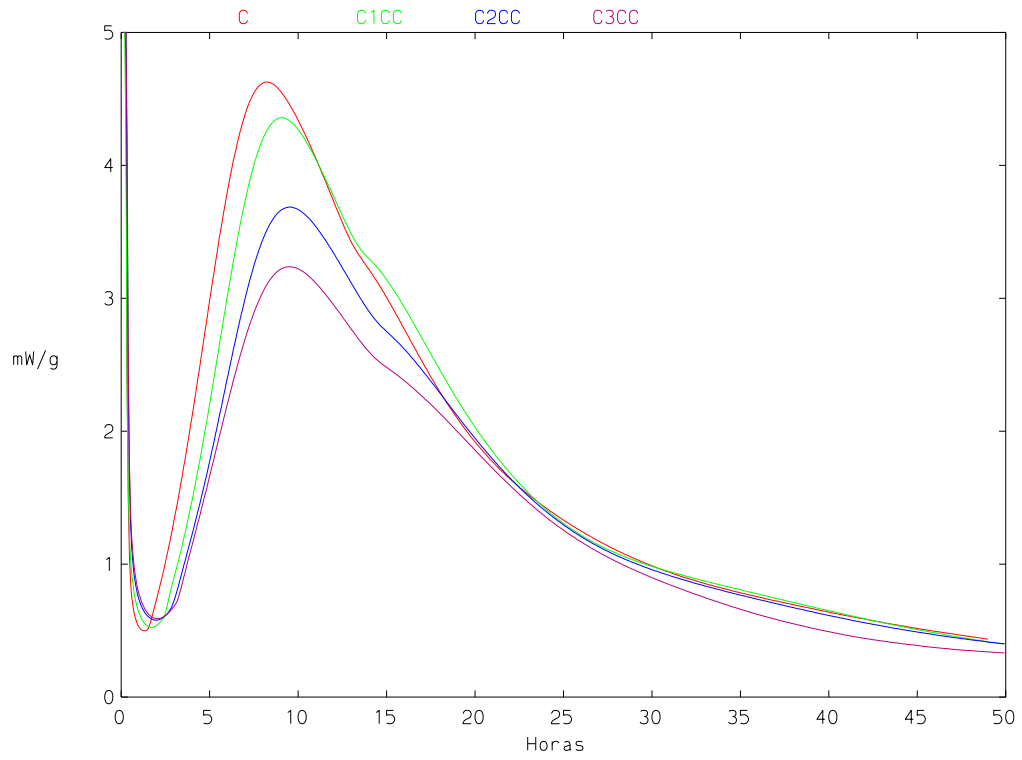


Figura 16 – Influência do teor de Cinza de Casca de Arroz (CC) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

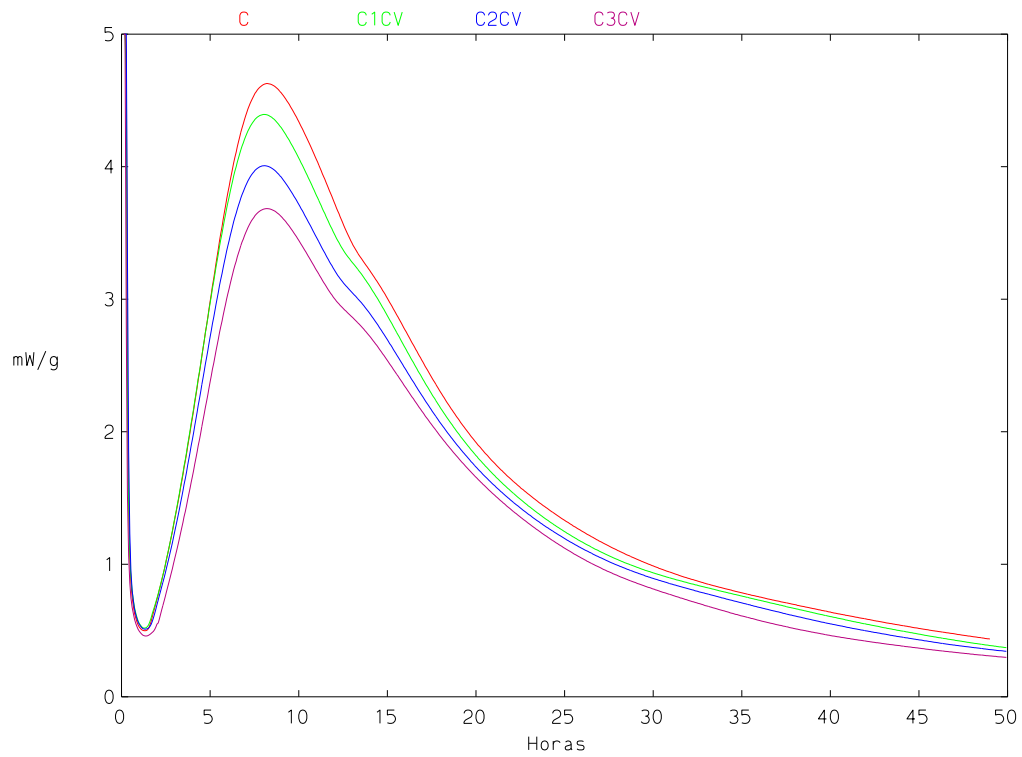


Figura 17 – Influência do teor de Cinza Volante (CV) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

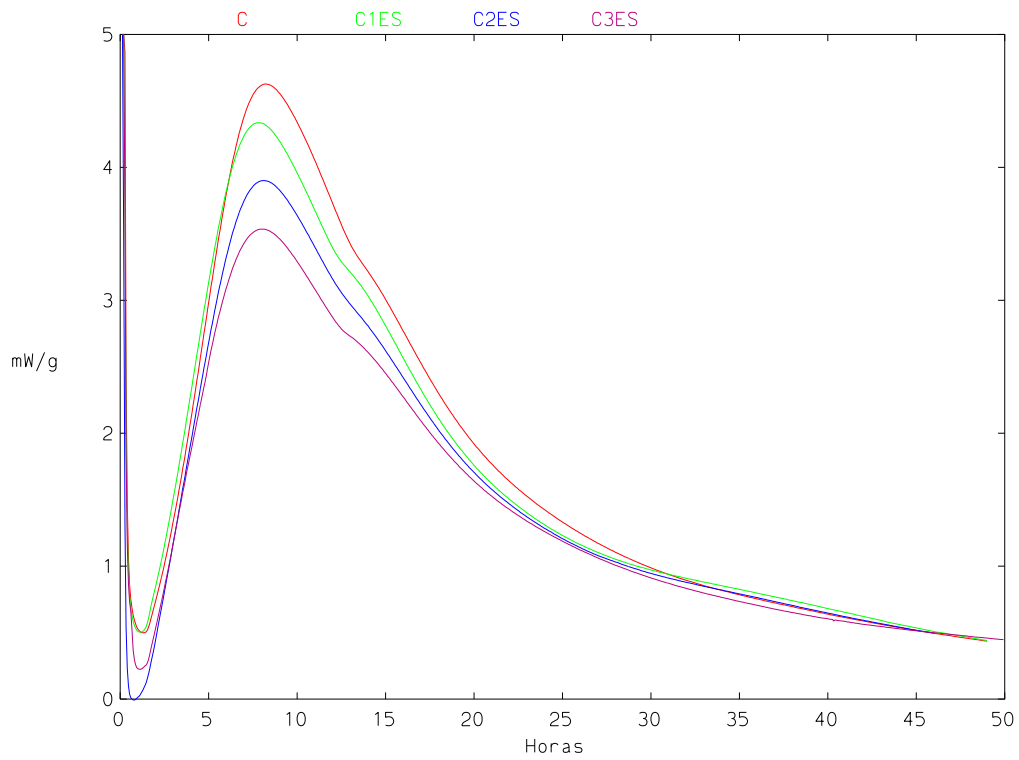


Figura 18 – Influência do teor de Escória granulada de alto-forno (ES) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

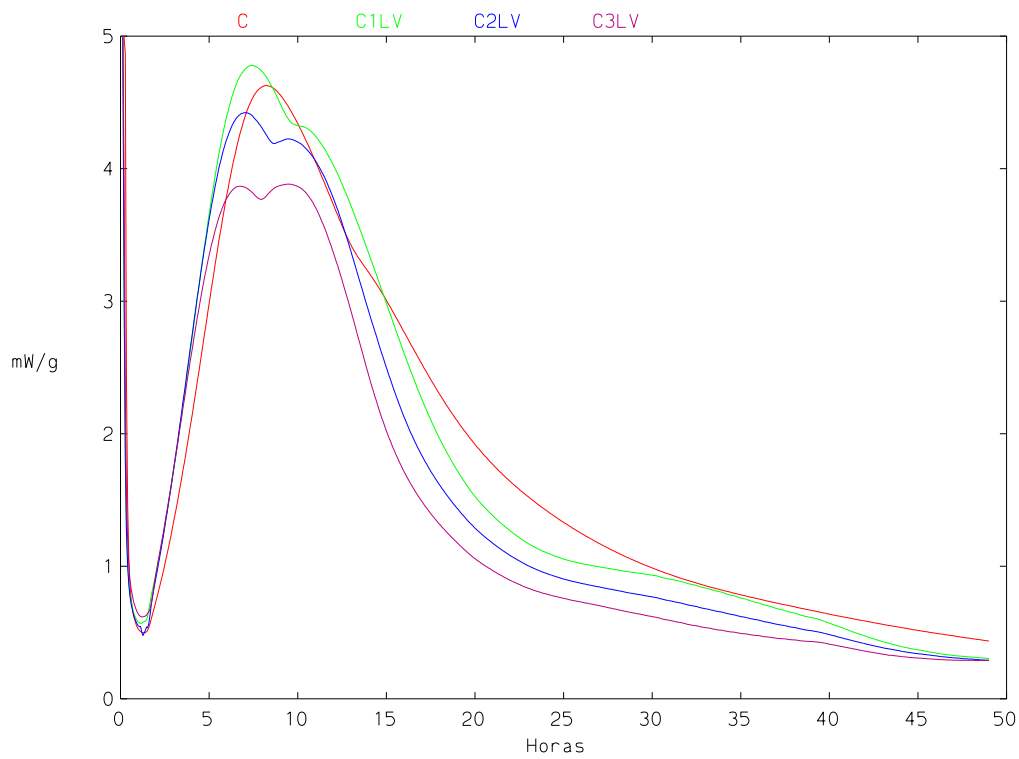


Figura 19 – Influência do teor de Lama Vermelha (LV) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

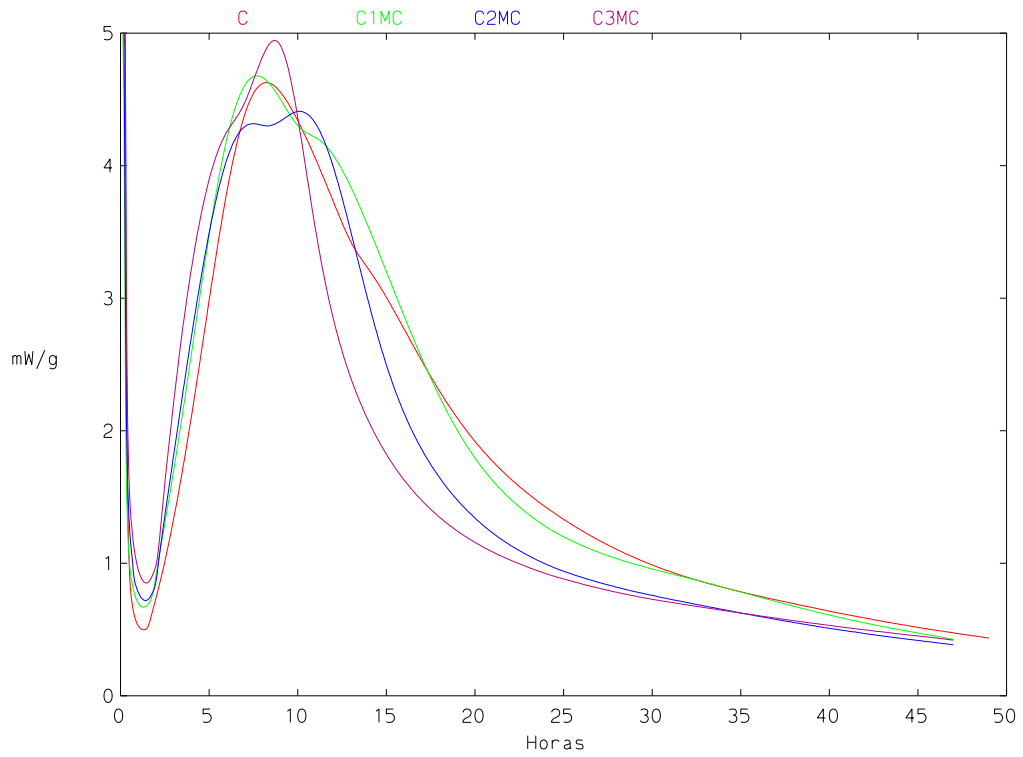


Figura 20 – Influência do teor de Metacaulinita (MC) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

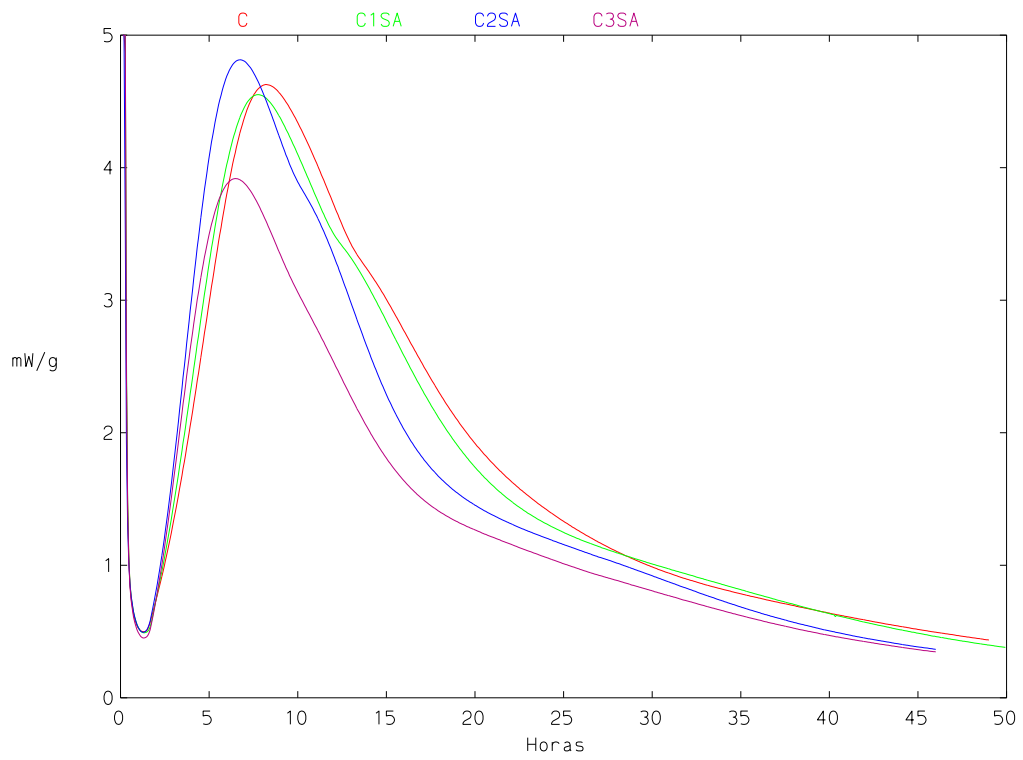


Figura 21 – Influência do teor de Sílica Ativa (SA) na hidratação da pasta de cimento C ($a/c=0,5$)

As curvas do calor de hidratação do cimento portland (N) sem e com adição são apresentados nas Figuras 22 a 27. Elas apresentam o perfil típico da hidratação de cimento com água.

A curva do cimento portland (N) apresenta um retardo no período de indução nas adições com cinza de casca de arroz, cinza volante e escória granulada de alto forno. No entanto, tem comportamento diferente quando as adições são: lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa. Segundo Faria (2004) esse retardo refere-se principalmente à substituição de parte do cimento e o efeito de diluição dos materiais pozzolânicos.

O segundo pico da curva calorimétrica corresponde à reação pozzolânica das adições minerais. Ela mostra o aumento da incorporação das adições minerais no cimento portland (N).

Os resultados indicam que cinza de casca de arroz, cinza volante e escória granulada de alto forno retardam a hidratação do cimento. O efeito retardado parece mais significativo na concentração de 30%. Estes resultados parecem ser contrários àquele observado com misturas de lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa, que apesar da diminuição do calor de hidratação, ocorre um adiantamento da reação causado pela reatividade da sílica presente nas adições. (Langan *et al.*, 2002).

Como pode-se observar, a curva calorimétrica do cimento portland e a lama vermelha (Figura 25) apresentou comportamento diferente, pois mesmo ocorrendo um decréscimo no calor de hidratação da pasta de cimento, a reação pozzolânica ocorreu mais rápida para a substituição de 30%.

A substituição de parte do cimento portland (N) por metacaulinita apresentou também comportamento diferente das demais adições minerais (Figura 26). Apesar de 30% de metacaulinita diminuiu o calor de hidratação do cimento portland (N), mas mesmo assim houve uma aceleração do período de indução da reação, causado pela finura da metacaulinita que favoreceu a reação.

A diferença existente entre os dois cimentos usados na análise calorimétrica está relacionada com as duas principais reações exotérmicas da hidratação do cimento, mesmo usando as mesmas adições para ambos os cimentos, porém eles se comportaram de forma diferente. No cimento portland (C) as reações do silicato e do aluminato são bem expressivas, enquanto que no cimento portland a reação pozzolânica contribui para que ocorresse um aumento no calor de hidratação.

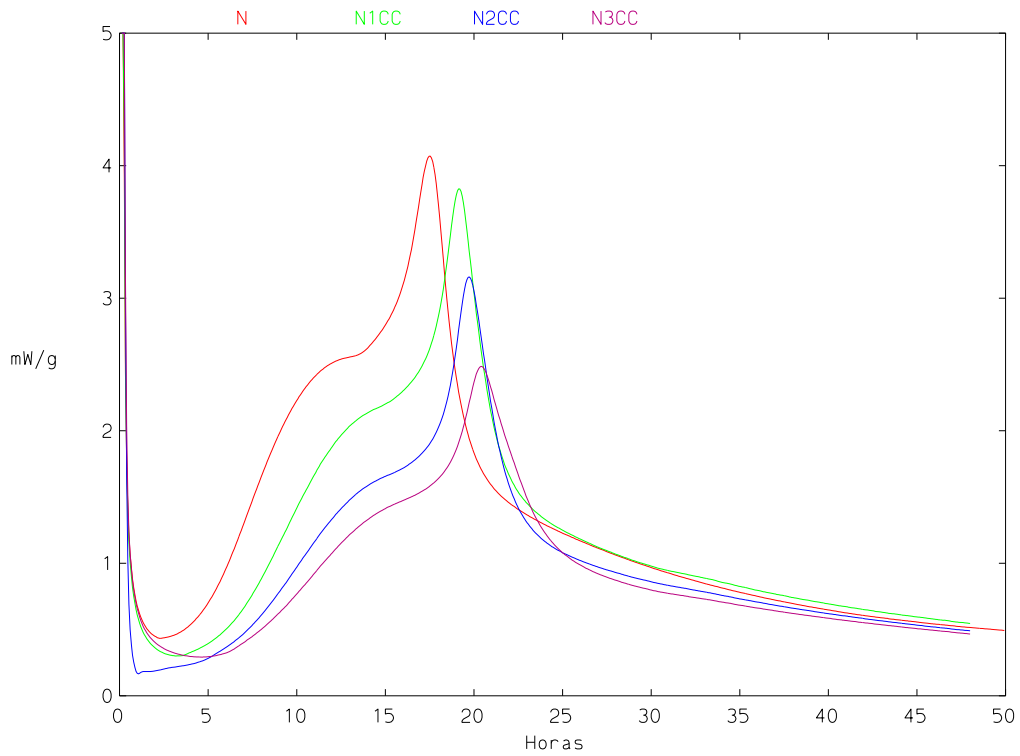


Figura 22 – Influência do teor de Cinza de casca de arroz (CC) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c= 0,5$)

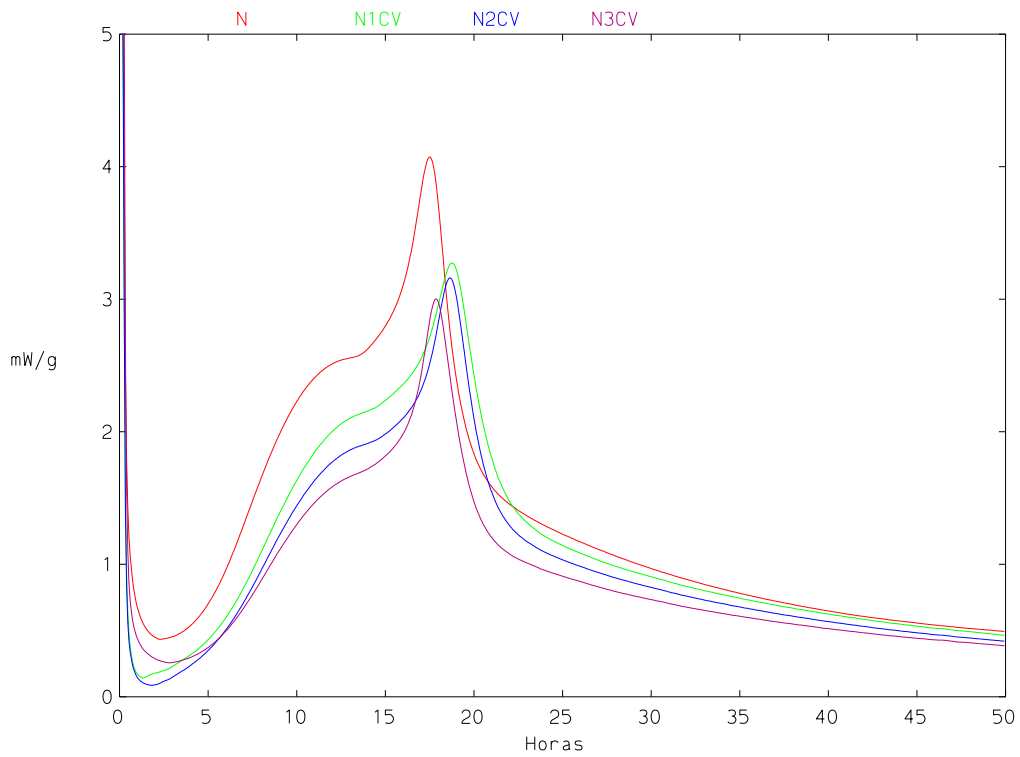


Figura 23 – Influência do teor de Cinza Volante (CV) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c= 0,5$)

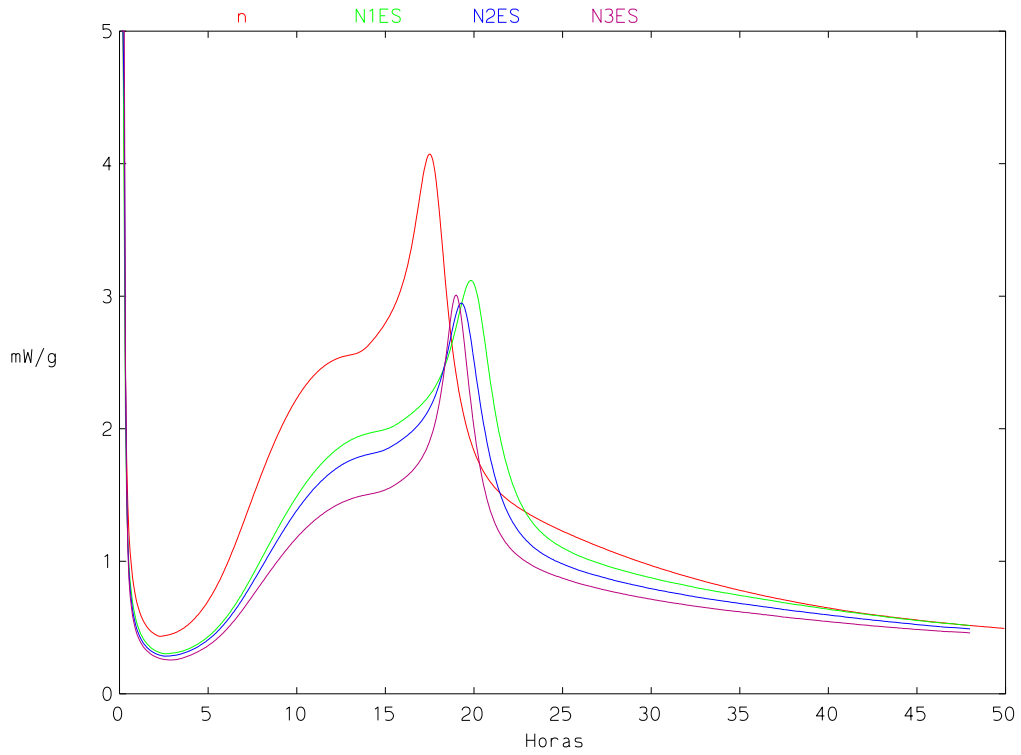


Figura 24 – Influência do teor de Escória Granulada de alto-forno (ES) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c=0,5$)

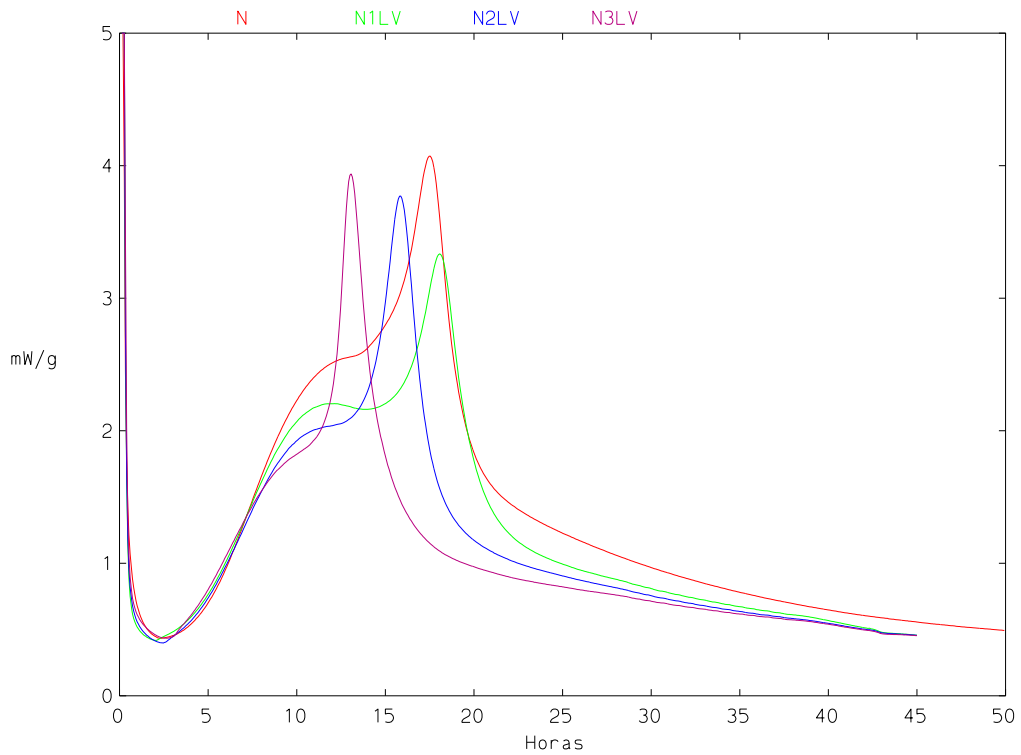


Figura 25 – Influência do teor de Lama Vermelha (LV) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c=0,5$)

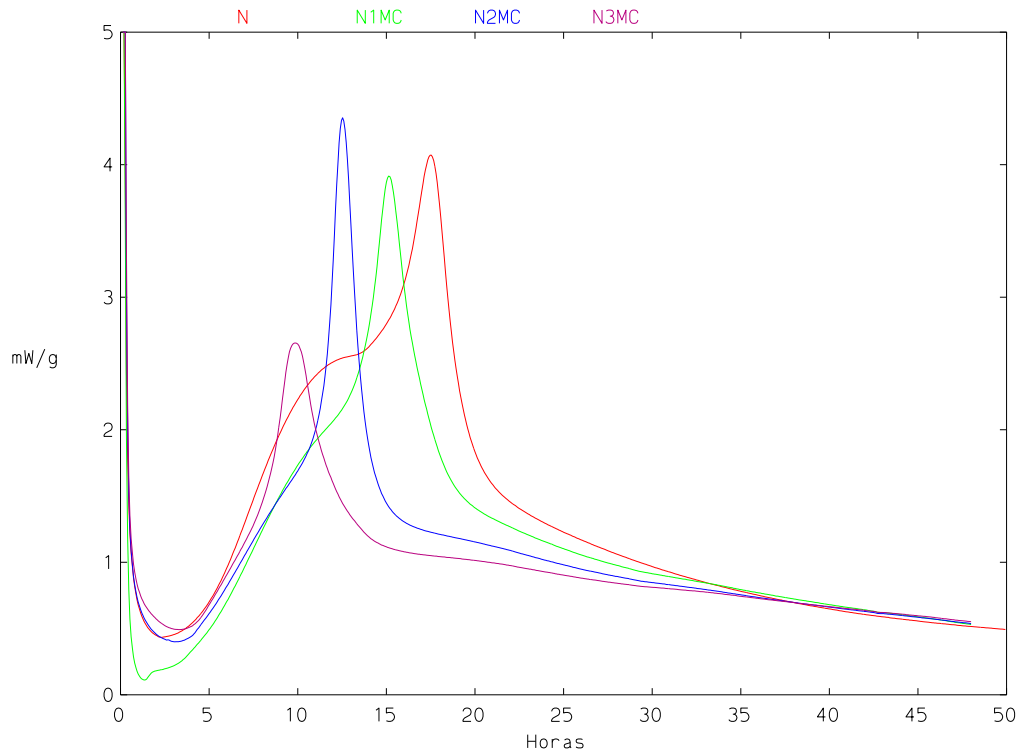


Figura 26 – Influência do teor de Metacaulinita (MC) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c=0,5$)

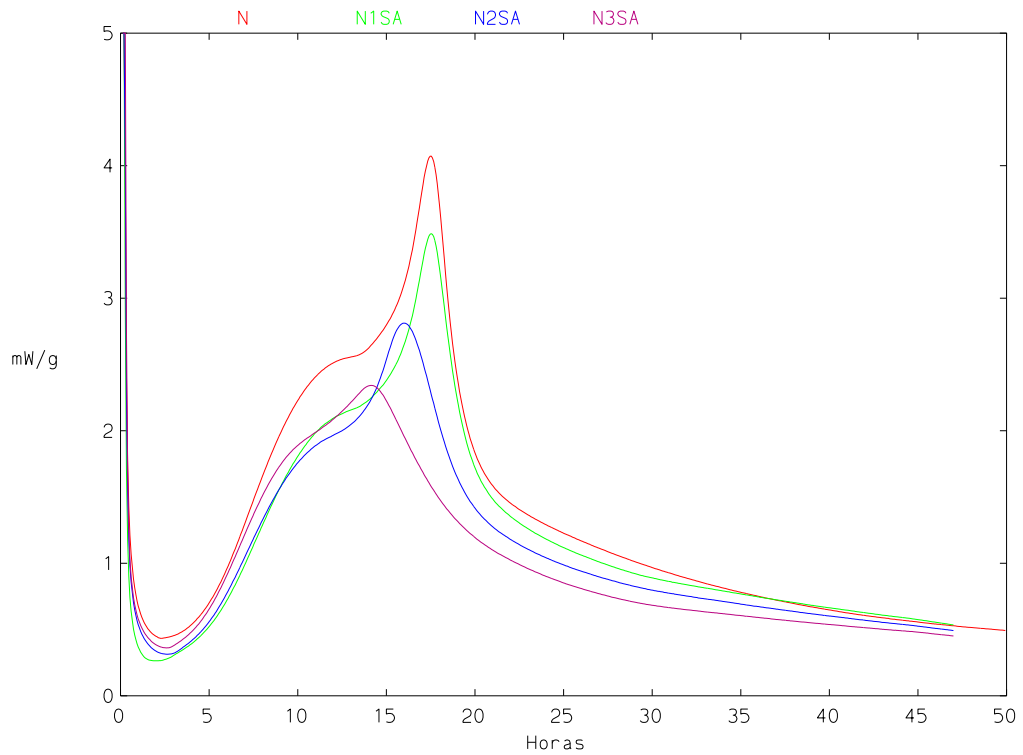


Figura 27 – Influência do teor de Sílica Ativa (SA) na hidratação da pasta de cimento N ($a/c=0,5$)

b) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras obtidas na calorimetria foram submetidas à análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura para acompanhamento dos produtos da hidratação do cimento. Na figura 28 e 29 são apresentadas as análise de ATG e DSC dos dois cimentos e os aditivos minerais.

Pode-se ser observar no intervalo de 100 a 300 °C a desidratação do silicato de cálcio hidratado. A presença do hidróxido de cálcio pode ser observada na análise térmica a idades de 7 dias no intervalo de 400 a 500°C com um pico endotérmico. A característica perda de massa da portlandita a 450°C é bem identificada (Aitcin, 2000). Os dados mostram que a quantidade de hidróxido de cálcio aumentou com o aumento da concentração do aditivo.

O carbonato de cálcio pode ser observado em 600 a 700°C, na forma de um pico endotérmico.

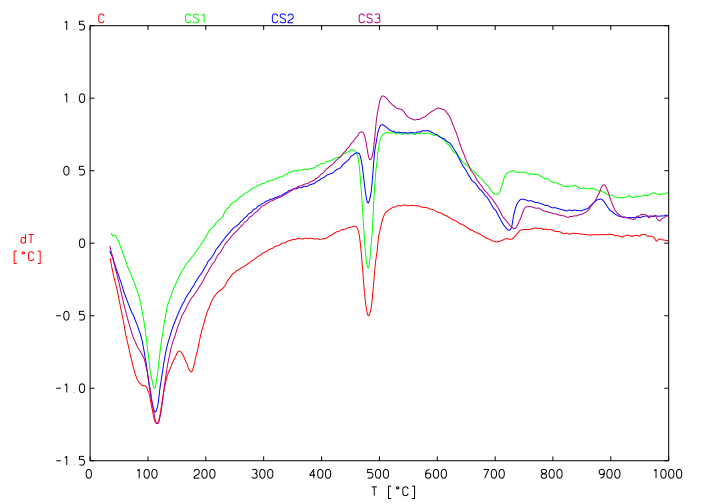
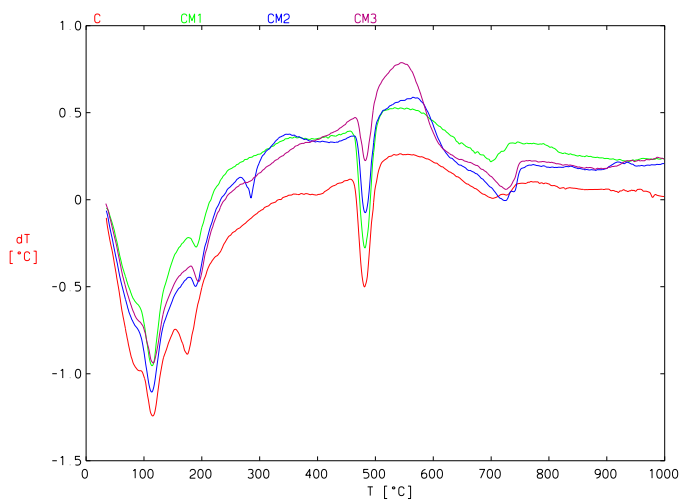
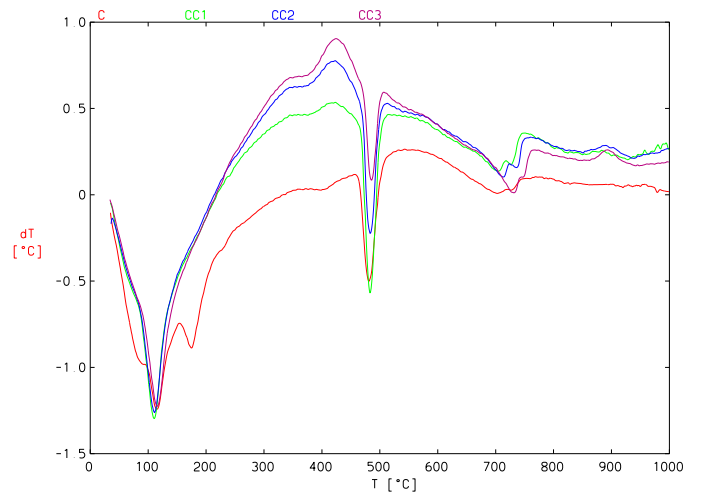
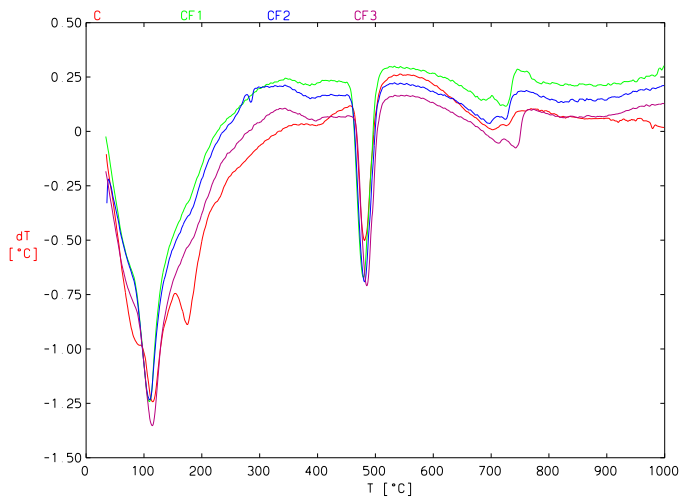
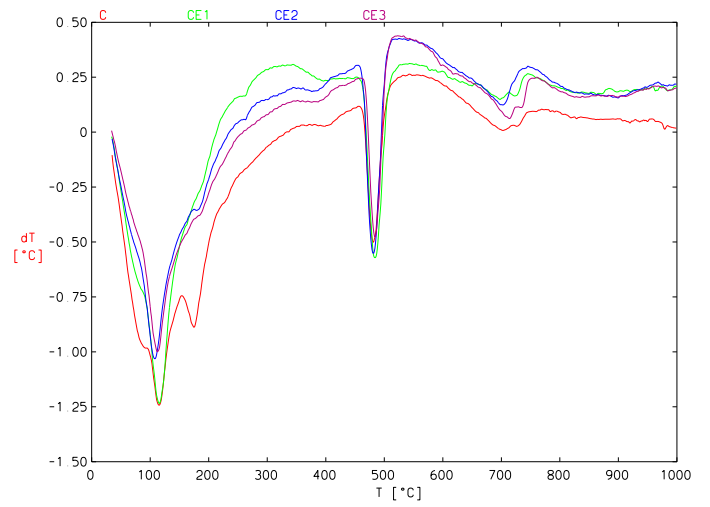
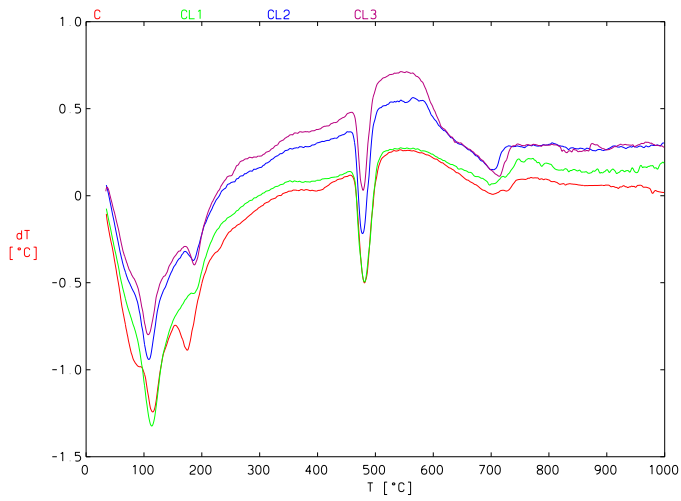


Figura 28 – Análise térmica do cimento C com e sem adições

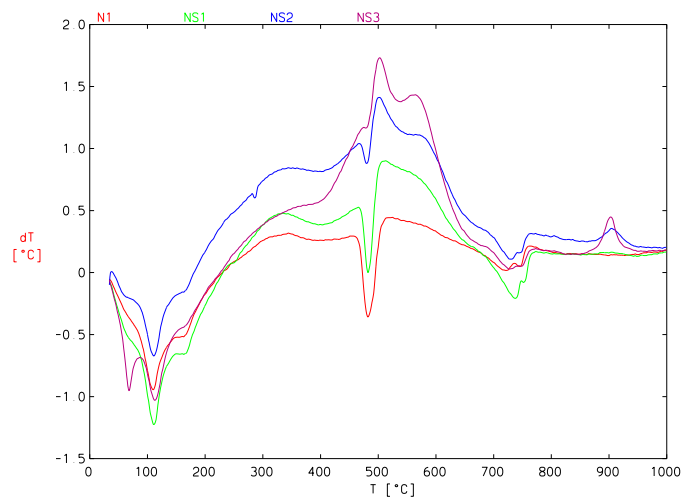
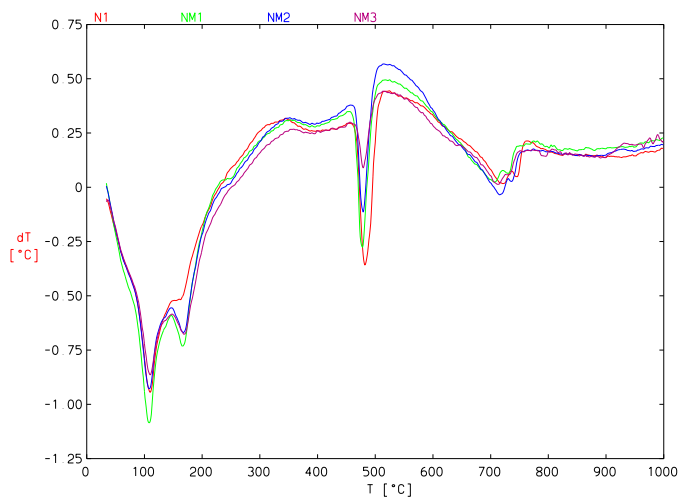
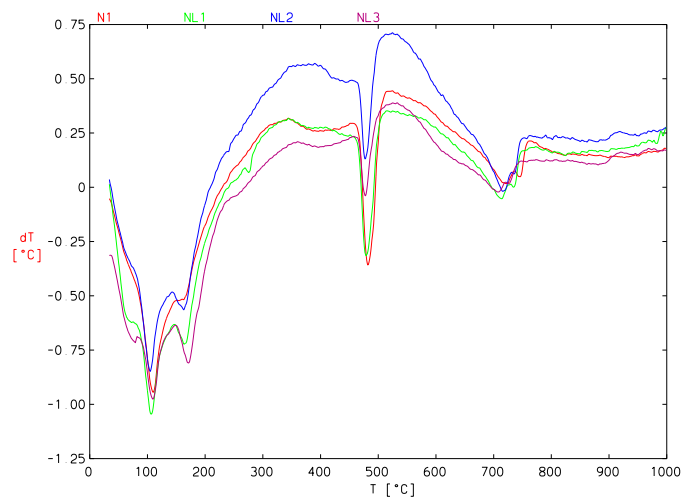
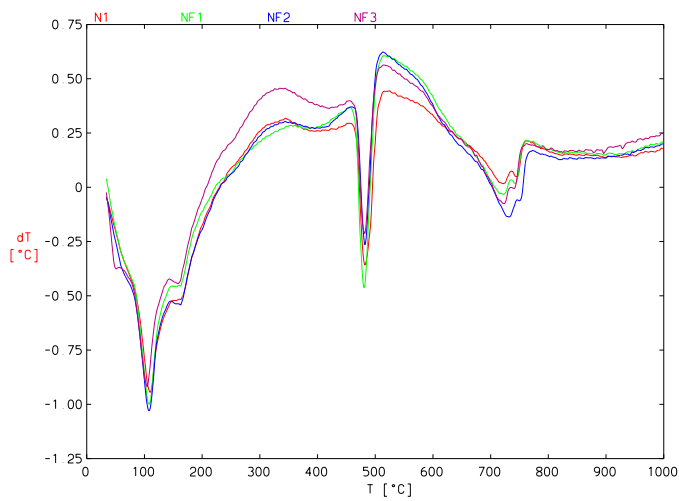
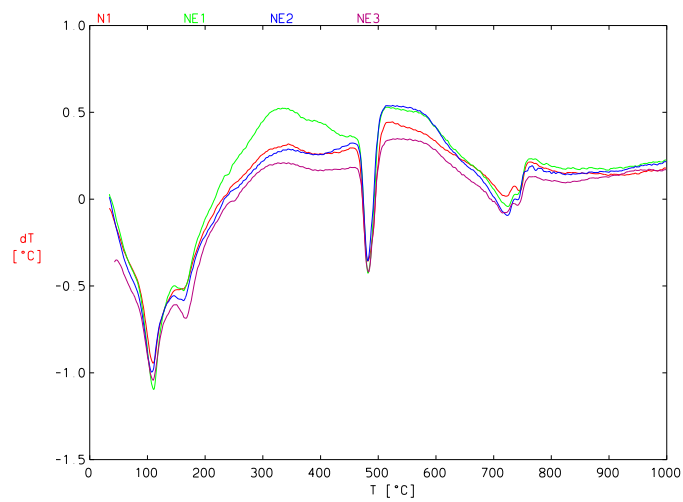
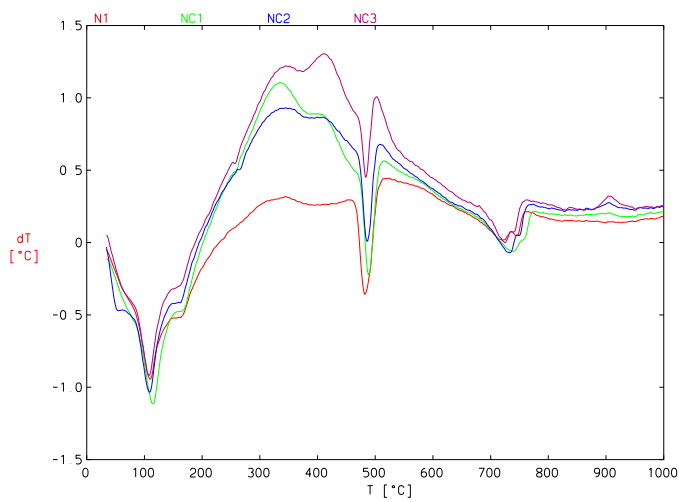


Figura 29 – Análise térmica do cimento N com e sem adições

c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos produtos de hidratação com e sem adições minerais foram observados por microscopia eletrônica de varredura. Na figura 30 a 41 são apresentadas as micrografias obtidas das pastas endurecidas utilizadas na análise de calorimetria. Todas as amostras foram armazenadas com acetona. As imagens foram obtidas por imagens de elétrons secundários. As amostras apresentam principalmente partículas mal cristalizadas de silicatos de cálcio hidratado e em algumas imagens apresentaram cristais pequenos hexagonais de hidróxido de cálcio (portlandita), uma pequena quantidade de aluminatos de cálcio hidratados hexagonais, pequenos romboedros de calcita e também apresentam etringita na forma de agulhas.

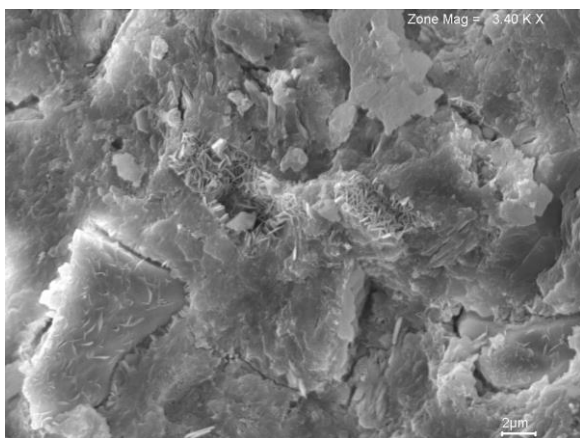


Imagem 01 Cimento C sem adição

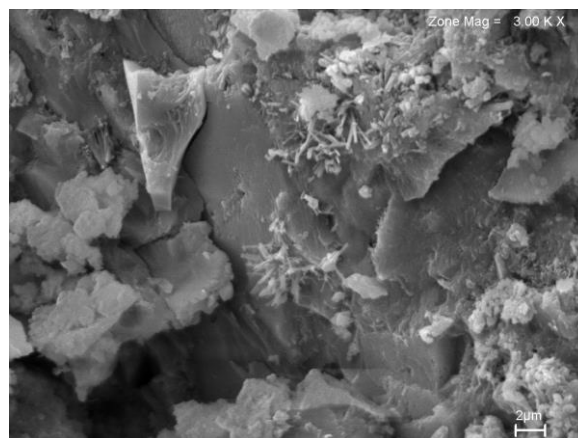


Imagem 02 Cimento C com cinza de casca de arroz a 10%

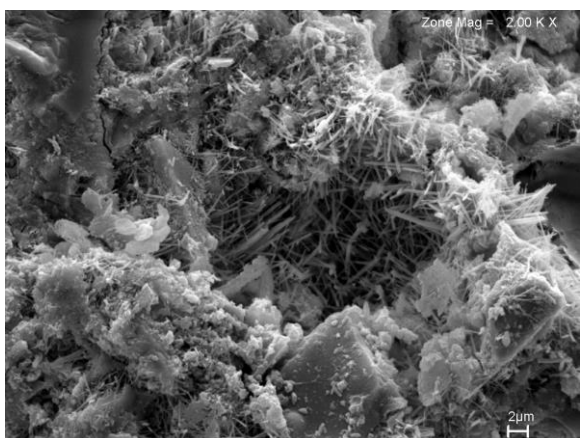


Imagem 03 Cimento C com cinza de casca de arroz a 20%

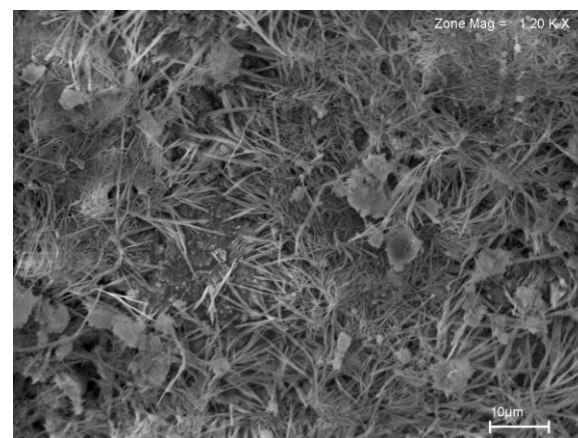


Imagem 04 Cimento C com cinza de casca de arroz a 30%

Figura 30 – Pasta de cimento C com adição de cinza de casca de arroz observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 30, a primeira imagem que representa a microtextura de uma pasta hidratada de cimento portland sem qualquer adição mineral após 50 horas de reação, observa-se uma estrutura densa correspondente aos silicatos de cálcio hidratado (CSH). As imagens 01 e 02 apresentaram pequenas quantidades de cristais na forma de agulhas de etringita, enquanto na imagem 03 e 04, a etringita formou-se nos poros da pasta de cimento portland endurecido. A imagem 03 nota-se também cristal romboedros de calcita. É interessante observar que a Figura 30 nos leva a acreditar que o aumento da quantidade de cinza de casca de arroz tende a aumentar a formação de etringita, porém o aparecimento deste mineral se deu de forma pontual não representado toda a amostra.

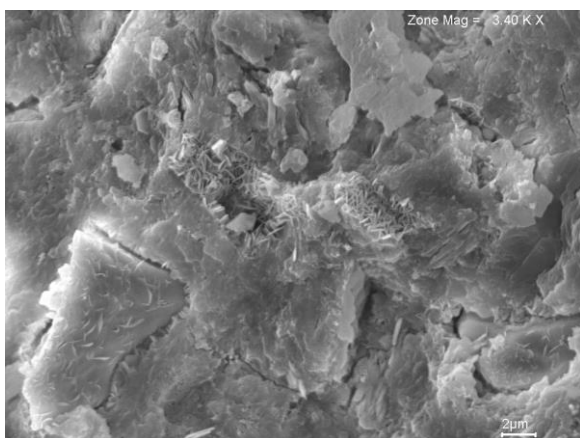


Imagem 01 Cimento sem adição

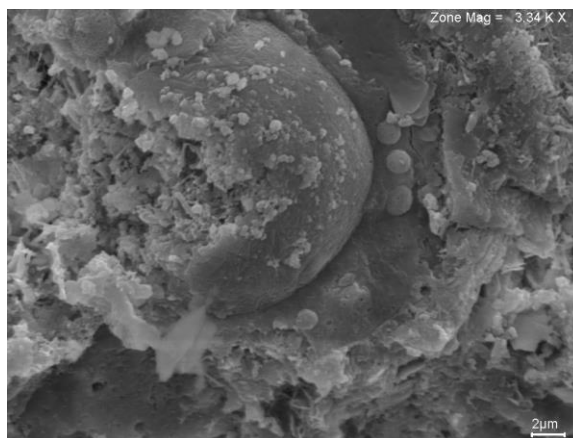


Imagem 02 Cimento C com cinza volante a 10%

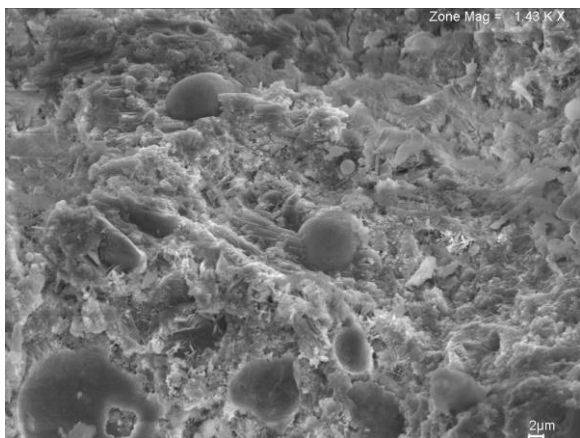


Imagem 03 Cimento C com cinza volante a 20%

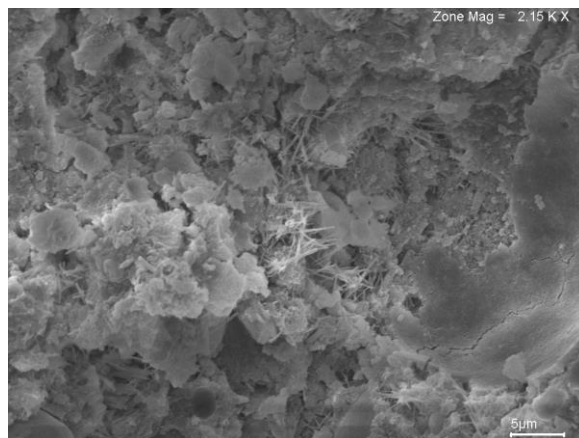


Imagem 04 Cimento C com cinza volante a 30%

Figura 31 – Pasta de cimento C com adição de cinza volante observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na figura 31, a imagem 02 e 03 mostram junto com a densa camada de silicato de cálcio hidratado partículas esféricas de diferentes tamanhos de cinza volante remanescente constituindo exclusivamente pela parcela que não reagiu. Na imagem 02 percebe-se a presença de esferas ocas (cenosferas) contendo esferas menores (plerosferas). Na imagem 04 não é observado a presença de esferas, mas observa-se a presença de uma pequena quantidade de etringita.

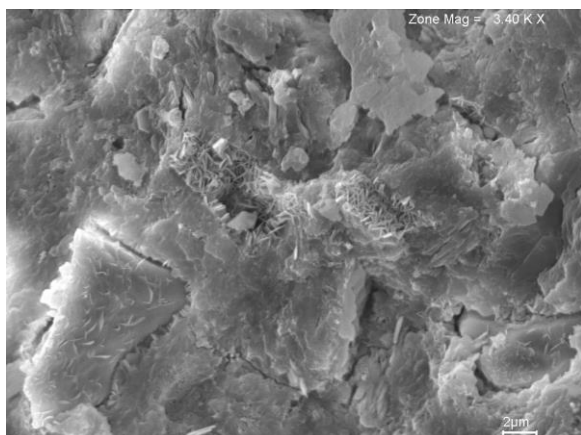


Imagem 01 Cimento sem adição



Imagem 02 Cimento C com escória granulada a 10%

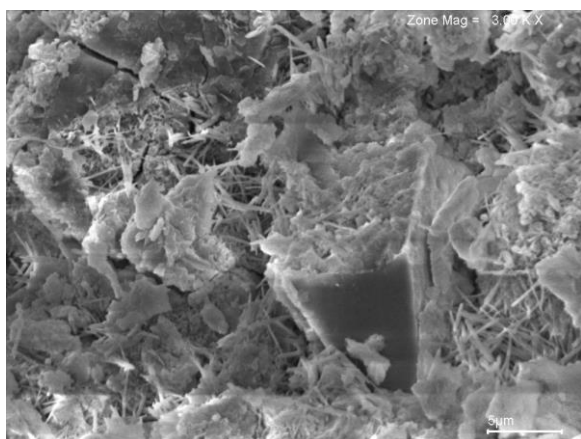


Imagem 03 Cimento C com escória granulada a 20%

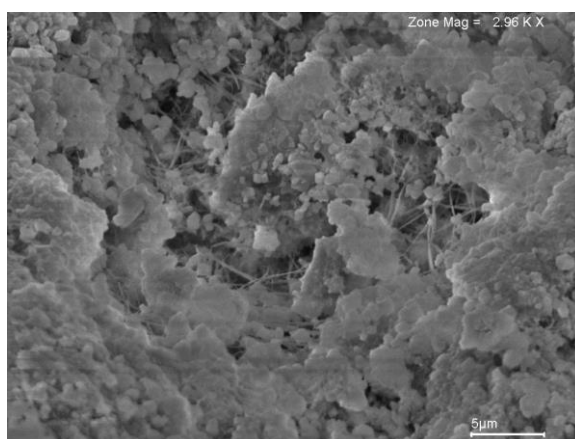


Imagem 04 Cimento C com escória granulada a 30%

Figura 32 – Pasta de cimento C com adição de escória granulada observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na figura 32, O principal composto hidratado identificado na microscopia eletrônica de varredura nas pastas de cimentos portland com escória granulada é o silicato de cálcio hidratado C-S-H (Silva & Agopyan, 1998). A textura do C-S-H, evidenciada nos estudos de microscopia eletrônica de varredura, do cimento com escória granulada é muito semelhante entre si, diferindo apenas na presença de cristais aciculares de etringita. A segunda imagem observa-se a ocorrência

de cristal placoidal e hexagonal de aluminato cálcico hidratado e de cristais angulares de etringita. A terceira e quarta imagem destaca a formação de etringita nos poros. Na imagem 04, o C-S-H tende a apresentar-se extremamente denso e mal cristalizado (Silva & Agopyan, 1998), também nota-se a presença de muitos poros.

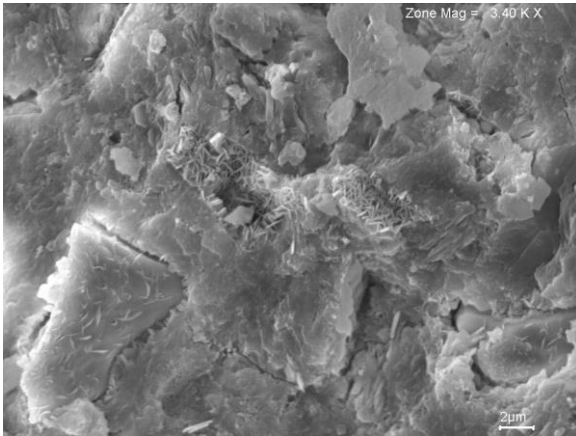


Imagem 01 Cimento sem adição

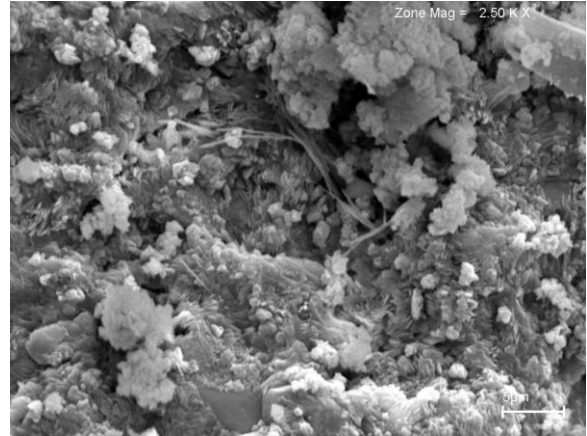


Imagem 02 Cimento C com lama vermelha a 10%

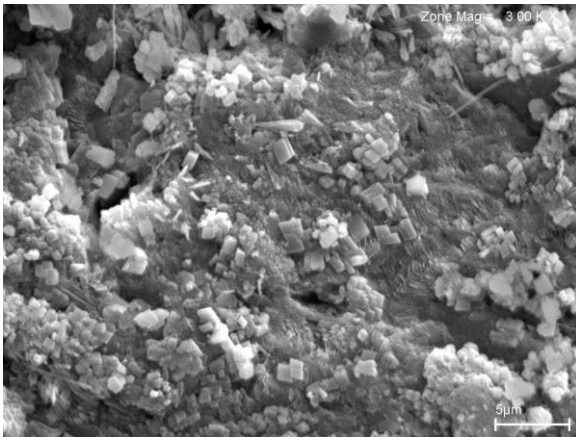


Imagem 03 Cimento C com lama vermelha a 20%

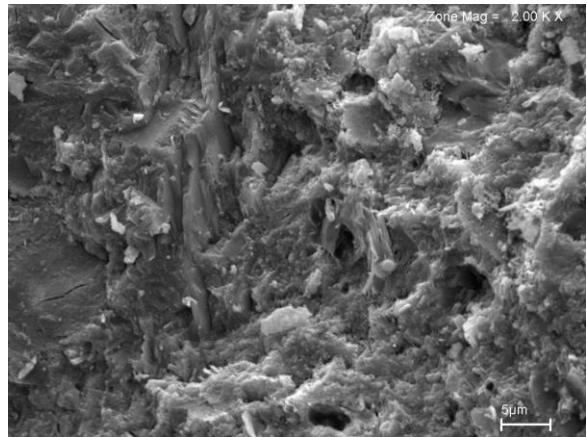


Imagem 04 Cimento C com lama vermelha a 30%

Figura 33 – Pasta de cimento C com adição de lama vermelha observado ao microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 33 mostra a pasta de cimento endurecida com adições de 10, 20 e 30 % de lama vermelha. Todas as imagens evidenciam a presença de pequenos cristais romboedros de calcita e uma densa camada de silicato cálcico. Em todas as imagens também pode ser observada a presença de poros.

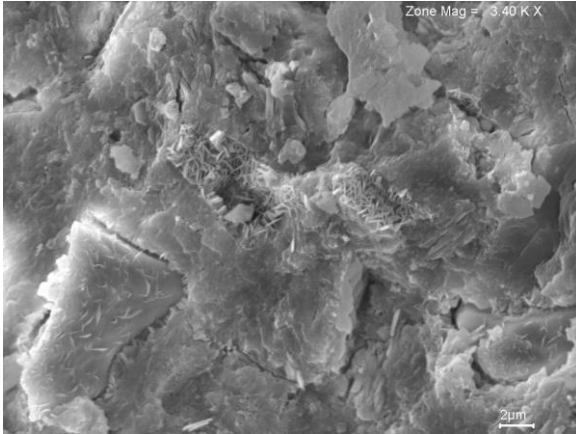


Imagem 01 Cimento C sem adição

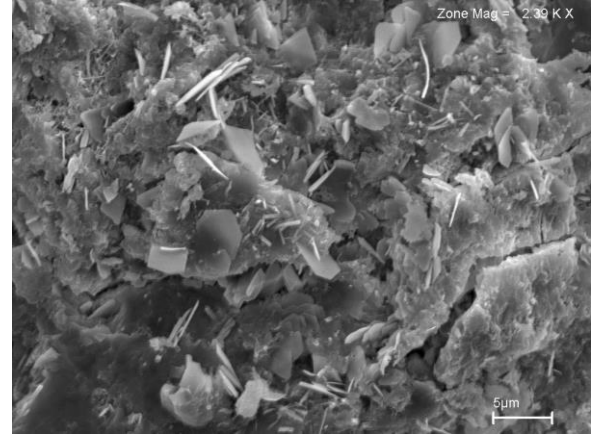


Imagem 02 Cimento C com metacaulinita a 10%

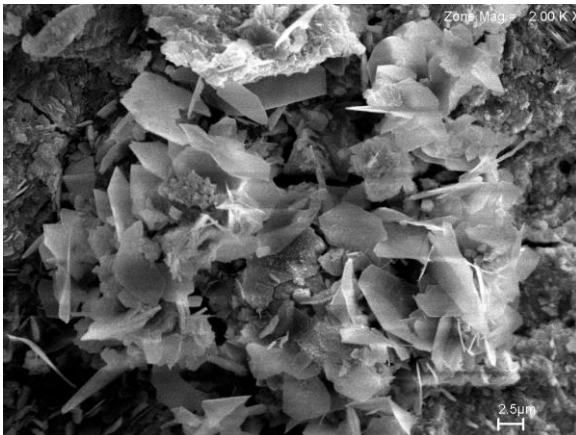


Imagem 03 Cimento C com metacaulinita a 20%

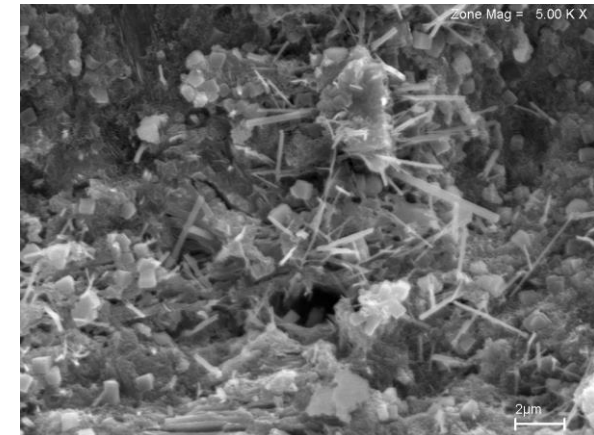


Imagem 04 Cimento C com metacaulinita a 30%

Figura 34 – Pasta de cimento C com adição de metacaulinita observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Figura 34 demonstra a morfologia da pasta de cimento contendo 0, 10, 20 e 30% de metacaulinita como adição mineral. As imagens indicam que a microestrutura da pasta de cimento endurecida consiste de partículas densas e mal cristalizada de silicatos de cálcio hidratados e pequenas partículas hexagonais de hidróxido de cálcio. A segunda e terceira imagem a presença de placas hexagonais de portlandita. A imagem 04 apresenta pequena quantidade de etringita.

As partículas da sílica ativa, como outras partículas ultrafinas, podem agir como um local natural para a formação de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, os quais são desenvolvidos como uma porção de pequenos cristais de portlandita.

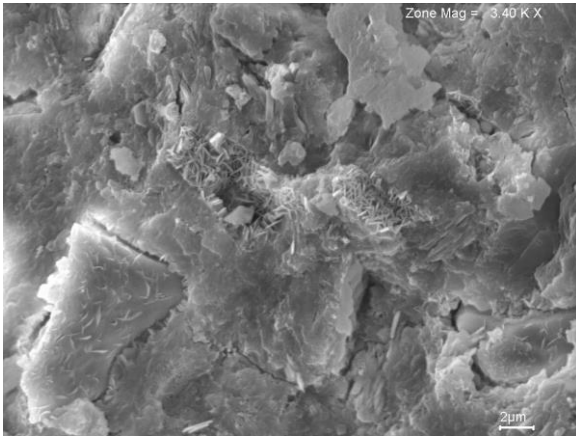


Imagem 01 Cimento C sem adição

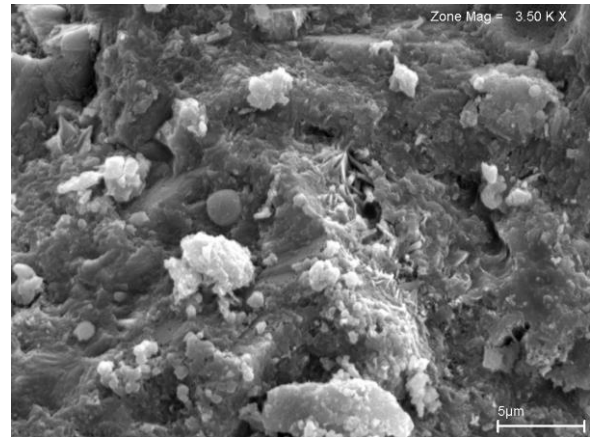


Imagem 02 Cimento C com sílica ativa a 10%

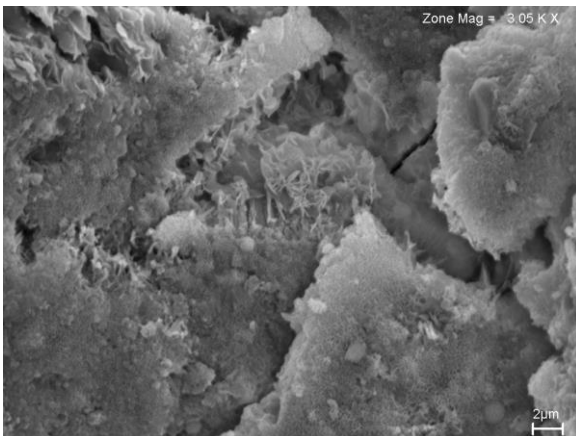


Imagem 03 Cimento C com sílica ativa a 20%

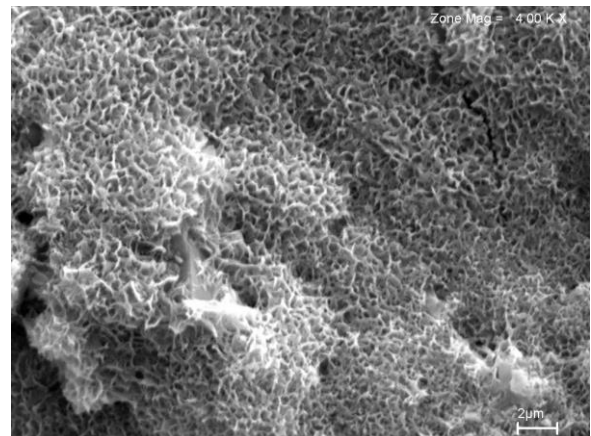


Imagem 04 Cimento C com sílica ativa a 30%

Figura 35 – Pasta de cimento C com adição de sílica ativa observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 35, a segunda imagem mostra poucas partículas esféricas de sílica ativa incorporadas na densa camada de silicato de cálcio hidratado. Na imagem 04 não é observado a presença de esferas, mas observa-se a presença de uma massa densa formada a partir de produtos da hidratação com sílica ativa. Não foi evidenciada a presença de portlandita que permitiram deduzir que a sílica ativa reagiu com hidróxido de cálcio.

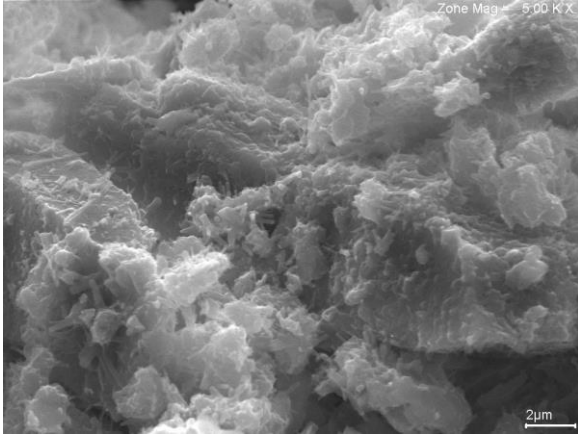


Imagem 01 Cimento N sem adição

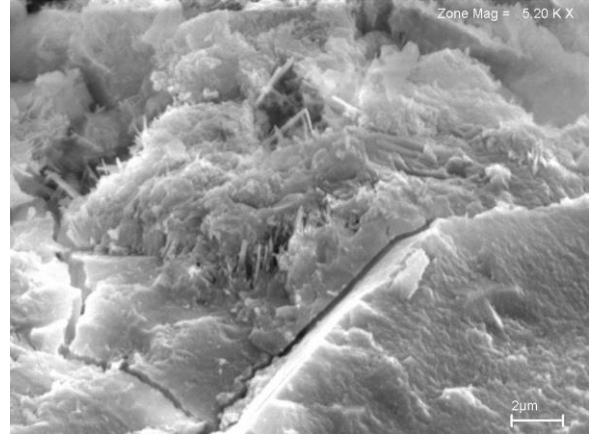


Imagem 02 Cimento N com cinza de casca de arroz a 10%

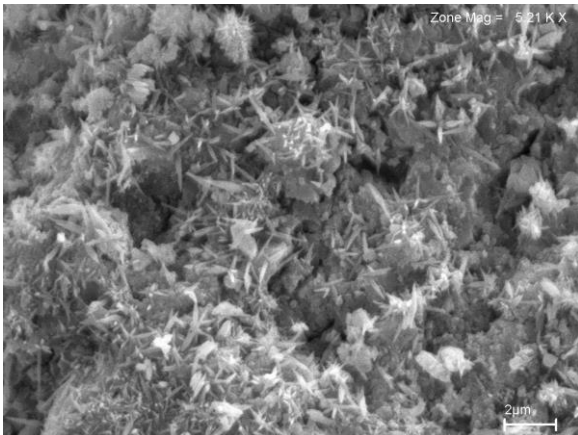


Imagem 03 Cimento N com cinza de casca de arroz a 20%

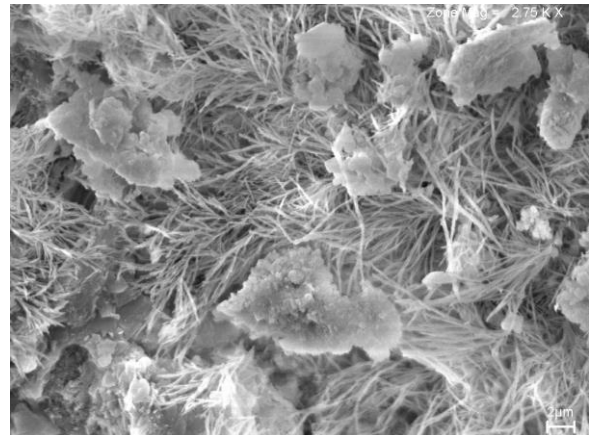


Imagem 04 Cimento N com cinza de casca de arroz a 30%

Figura 36 – Pasta de cimento N com adição de cinza de casca de arroz observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 36, a imagem 01 demonstra uma amostra densa de silicato de cálcio e pequenos cristais de etringita formando no poro. Na imagem 03 e 04 é observada a presença de CSH e também agulhas de etringita, porém na imagem 04 a microestrutura do mineral apresentou-se na forma de “galhos”.

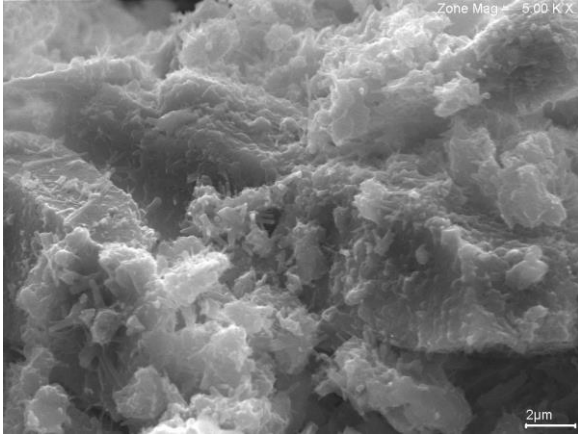


Imagem 01 Cimento N sem adição

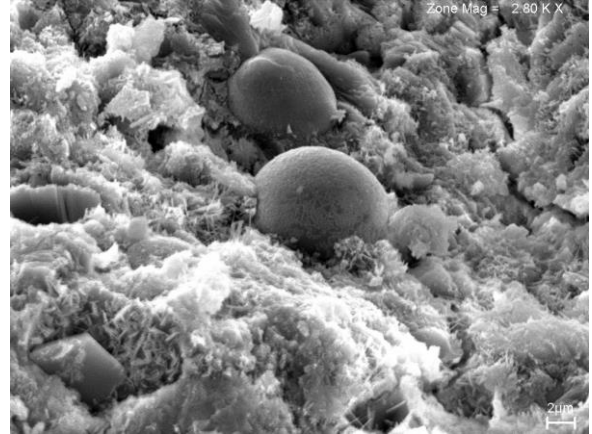


Imagem 02 Cimento N com cinza volante a 10%

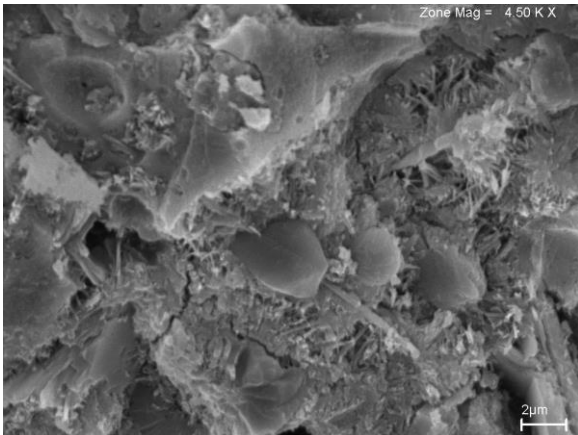


Imagem 03 Cimento N com cinza volante a 20%

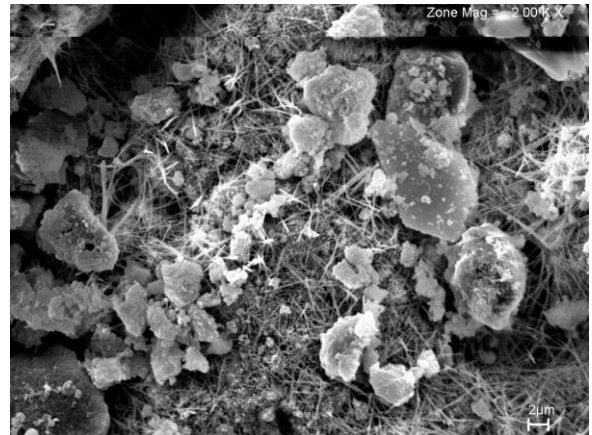


Imagem 04 Cimento N com cinza volante a 30%

Figura 37 – Pasta de cimento N com adição de cinza volante observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na figura 37, nas imagens 02 e 03 também apresentam junto com a densa camada de silicato de cálcio hidratado partículas esféricas de diferentes tamanhos de cinza volante remanescente constituindo exclusivamente pela parcela que não reagiu. Na imagem 04 não é observado a presença de esferas, mas observa-se a presença de uma pequena quantidade de etringita formadas nos poros.

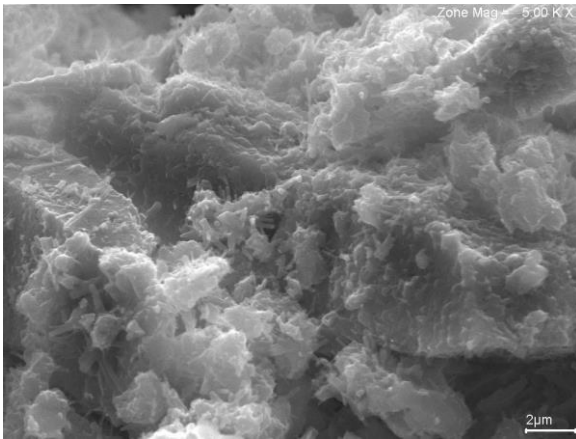


Imagem 01 Cimento N sem adição

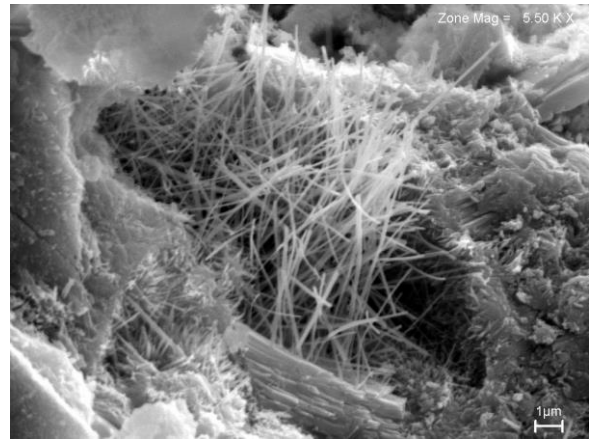


Imagem 02 Cimento N com escória granulada a 10%

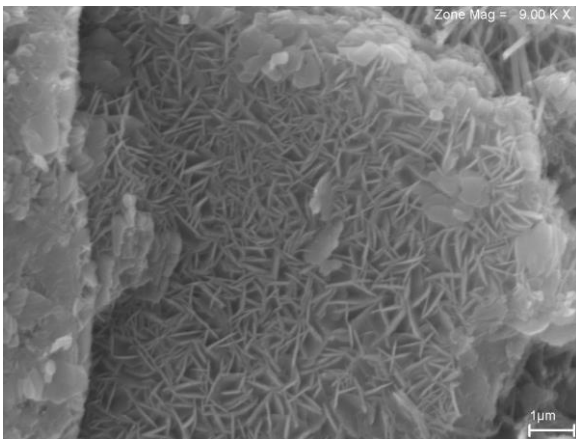


Imagem 03 Cimento N com escória granulada a 20%

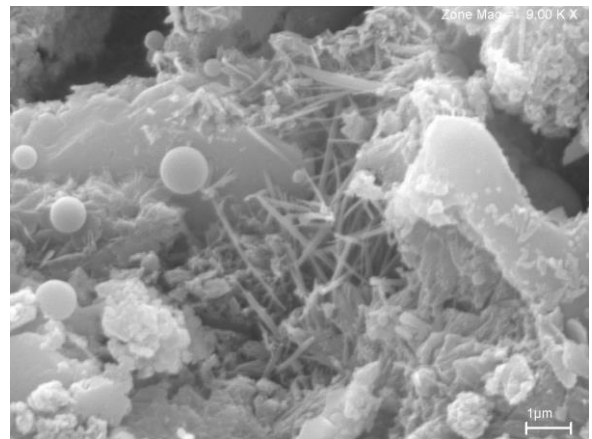


Imagem 04 Cimento N com escória granulada a 30%

Figura 38 – Pasta de cimento N com adição de escória granulada observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 38 podemos observar na imagem 03 do cimento N com escória granulada 30%, o produto de hidratação após 50 horas de endurecimento apresenta a morfologia de hidratados laminados hexagonais demonstrando que são cristais típicos do mineral gehlenita hidratada (aluminossilicato de cálcio). São cristais que geralmente são encontrados em pasta com metacaulinita. (Paya *et al.*, 2001). Na imagem 02 e 04 apresentou pequenas quantidades de cristais na forma de agulhas de etringita

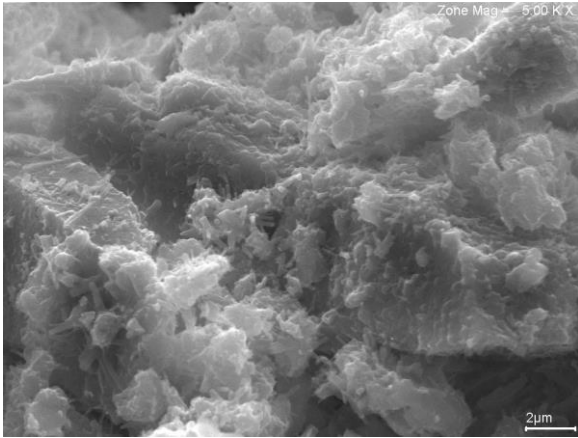


Imagem 01 Cimento N sem adição

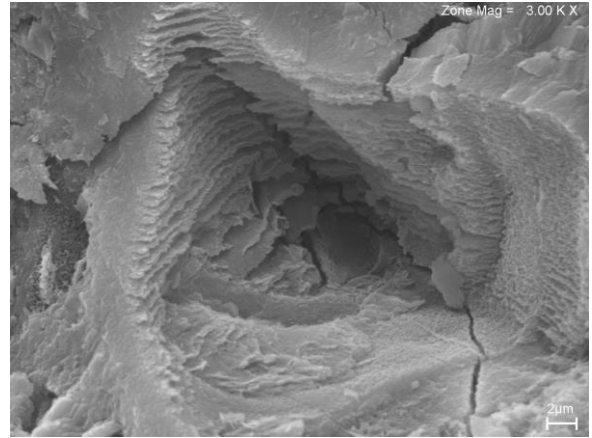


Imagem 02 Cimento N com lama vermelha a 10%

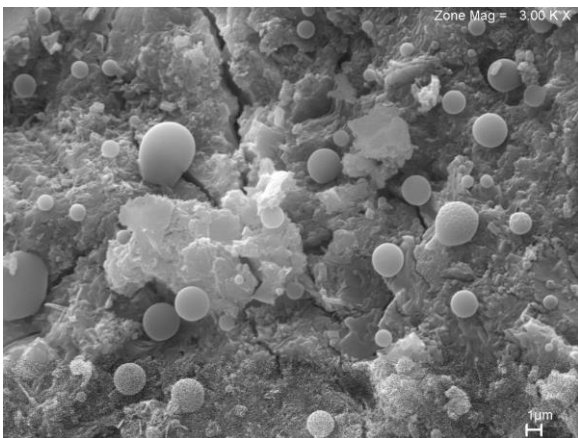


Imagem 03 Cimento N com lama vermelha a 20%

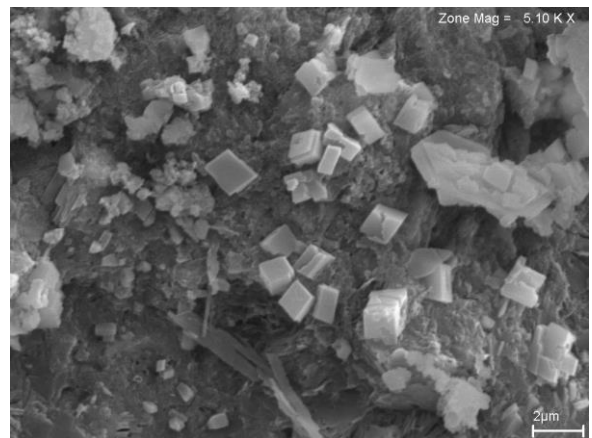


Imagem 04 Cimento N com lama vermelha a 30%

Figura 39 – Pasta de cimento N com adição de lama vermelha observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 39 apresenta a morfologia da pasta endurecida do cimento N com adição de lama vermelha a 10, 20 e 30%. Na imagem 02 observa-se apenas uma densa camada de CSH. A imagem 03 apresentou esferas que pode está relacionado com a composição da lama vermelha. Na imagem 04 mostra cristais romboedros de calcita que também foram observados no cimento C.

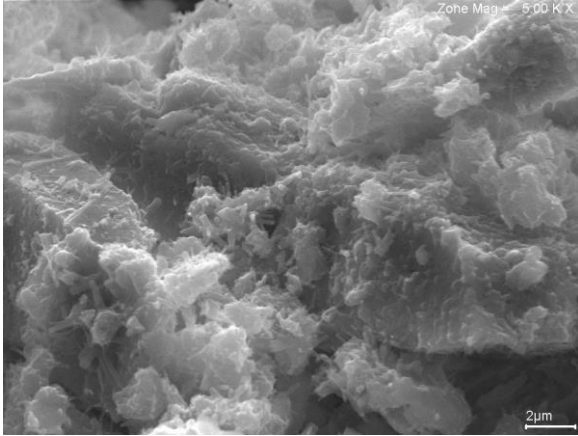


Imagem 01 Cimento N sem adição

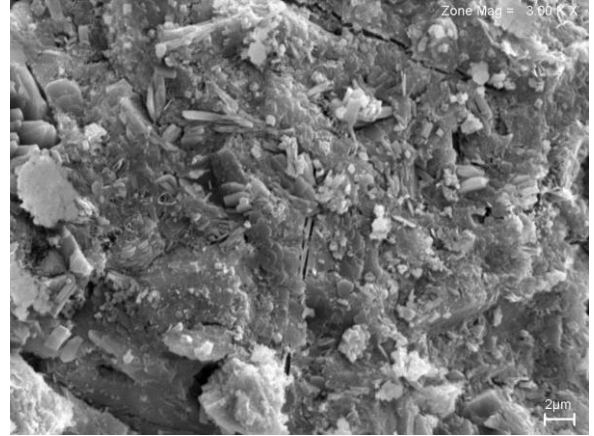


Imagem 02 Cimento N com metacaulinita a 10%

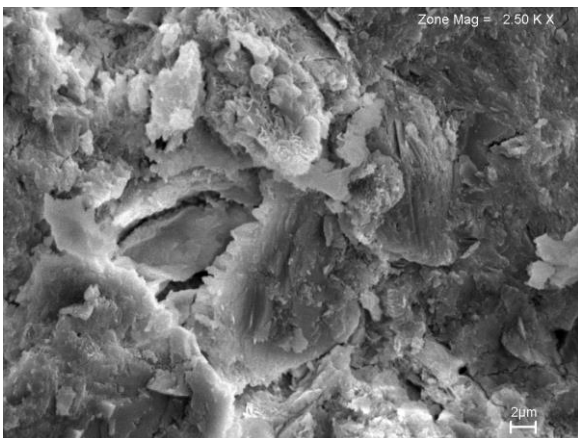


Imagem 03 Cimento N com metacaulinita a 20%

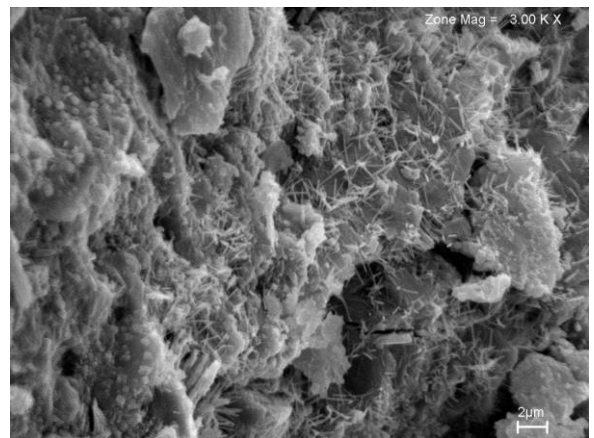


Imagem 04 Cimento N com metacaulinita a 30%

Figura 40 – Pasta de cimento N com adição de metacaulinita observado ao microscópio eletrônico de varredura.

As imagens indicam a microestrutura da pasta endurecida que demonstra a presença de silicatos de cálcio hidratados formando uma densa camada e pequenas agulhas de etringita na imagem 03.

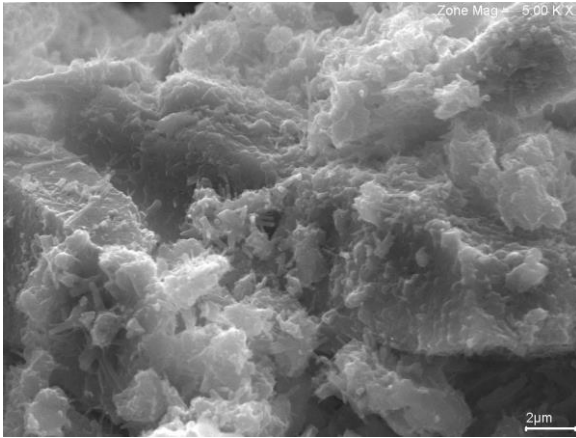


Imagem 01 Cimento N sem adição

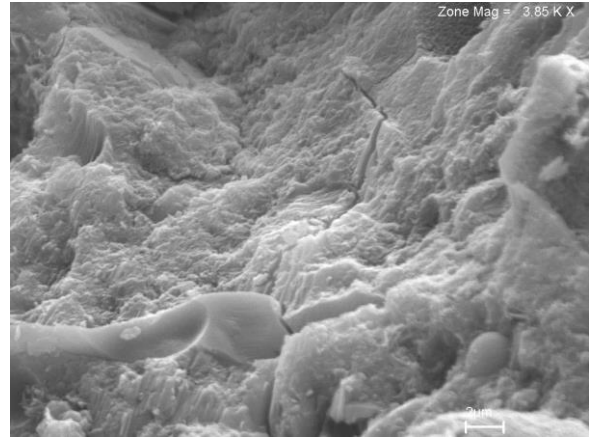


Imagem 02 Cimento N com sílica ativa a 10%

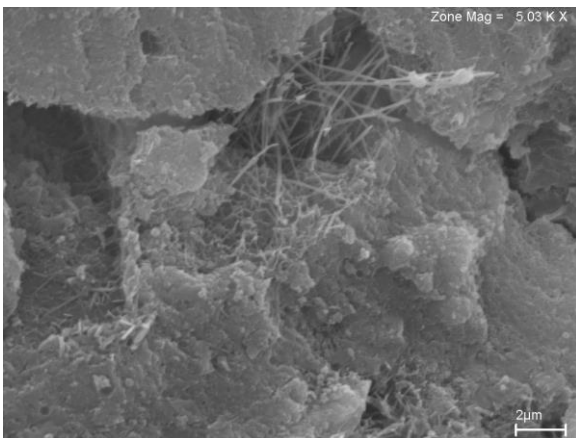


Imagem 03 Cimento N com sílica ativa a 20%

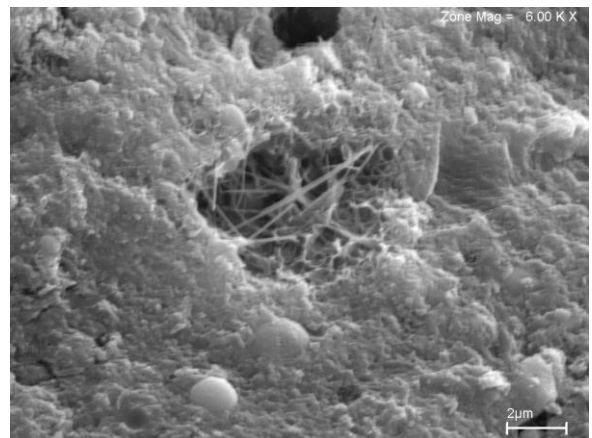


Imagem 04 Cimento N com sílica ativa a 30%

Figura 41 – Pasta de cimento N com adição de sílica ativa observado ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 41, a imagem 02 e 04 mostram poucas partículas esféricas de sílica ativa incorporadas na densa camada de silicato de cálcio hidratado. Tanto a imagem 03 e 04 mostraram a presença de etringita.

d) Atividade Pozolânica (Resistência a compressão simples)

Na figura 42 a 45 são mostrados os resultados dos ensaios da atividade pozolânica a 7 e 28 dias de hidratação do cimento puro (referência) e dos cimentos aditivados produzidos nas proporções de 10, 20 e 30%. Os valores apresentados representam a média de cinco corpos de prova, elaborados a partir da metodologia utilizada por Zampieri (1993). Os resultados obtidos foram submetidos ao tratamento estatístico onde foram descartados desvios superiores a 20%.

Nas Figuras 42 e 43, nota-se que as amostras com metacaulinita a 30% (cimento C) e sílica ativa a 30% (cimento N) tiveram um considerável ganho de resistência á compressão. Esse incremento de resistência, deve-se possivelmente a capacidade de fixação do hidróxido de sódio disponível da pasta de cimento. Quanto à resistência á compressão a 28 dias dos cimentos C e N apresentaram resultados melhores com escória granulada de alto-forno a 20% e cinza volante a 10%, respectivamente. Zampieri (1993) ressalta que quanto mais expressivas forem a resistências dos hidratados formados pela reação entre os aditivos minerais e o Ca(OH)_2 , maiores devem ser as resistências dos cimentos com aditivos minerais.

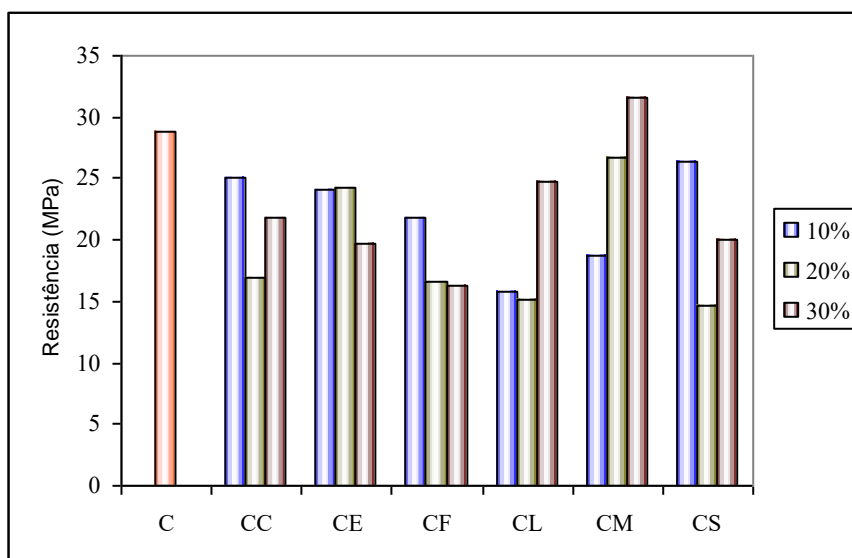


Figura 42 – Resistência à compressão do cimento C e aditivos a 7 dias

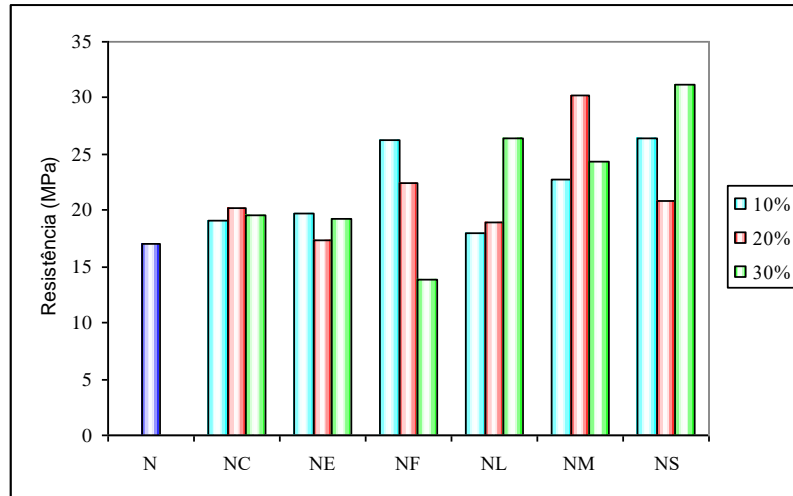


Figura 43 – Resistência à compressão do cimento N e aditivos a 7dias

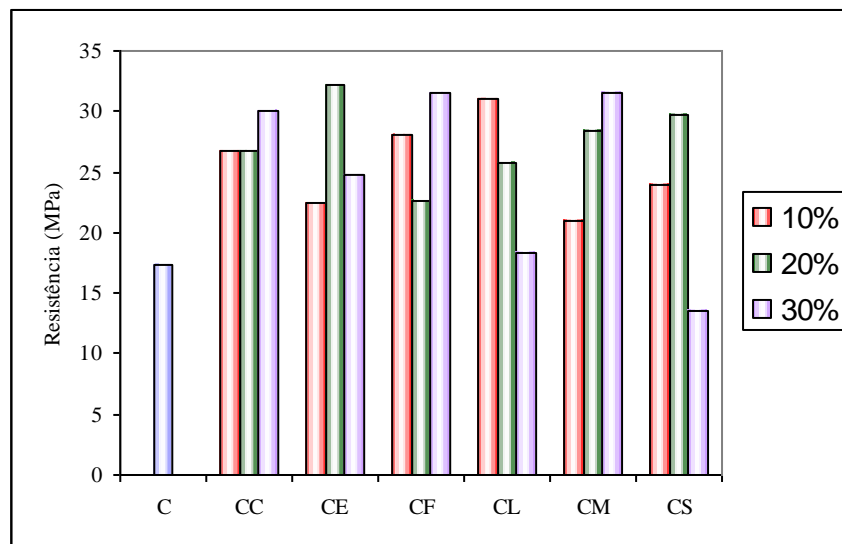


Figura 44 – Resistência à compressão do cimento C e aditivos a 28dias

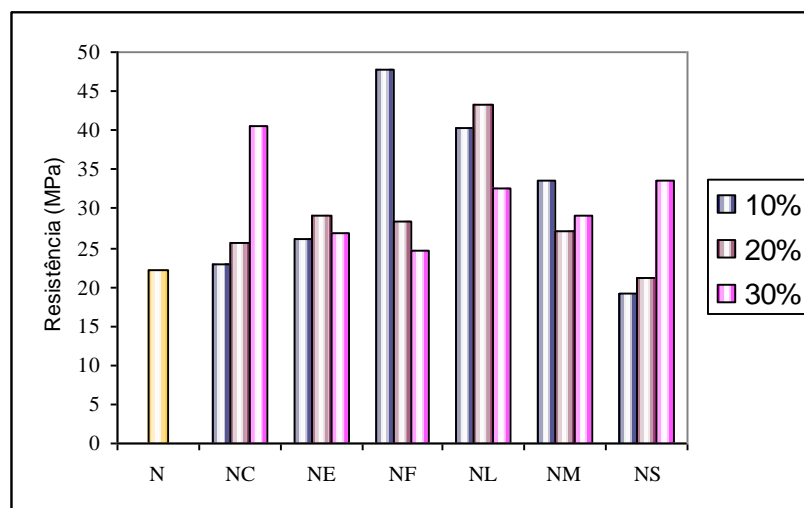


Figura 45 – Resistência à compressão do cimento N e aditivos a 28dias

5 – CONCLUSÕES

De acordo com a difração de raios X, o C_3S , C_2S são os principais minerais do cimento estudados, ao lado de C_3A e C_4AF , em quantidades significativas.

Os aditivos minerais estudados se caracterizam, do ponto de vista da sua composição química, formados principalmente de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$. A estrutura dos compostos é predominantemente amorfa como mostrado na análise por difração de raios X. Isso significa que eles podem reagir com hidróxido de cálcio e formando compostos hidratados que contribuem para resistência da pasta.

As medidas da análise de DSC/TG podem ser usadas na examinação da hidratação de pastas do cimento e particularmente na avaliação da atividade pozolânica das adições minerais. A redução do teor do hidróxido de cálcio pode ser medida e esta relacionada diretamente com a reação que ocorre com a adição da pozolana.

Há uma similar opinião na literatura sobre o tempo em que materiais pozolânicos como cinza de casca de arroz, cinza volante, metacaulinita, sílica ativa participam do calor de hidratação. Vários autores concordam no grande valor econômico que acarreta na substituição de parte do cimento por adições minerais.

A partir dos resultados encontrados indicam que ha dois fatores a ser considerado: a influencia da substituição do cimento pelas adições minerais e a reação pozolânica.

No que se refere ao efeito causado pela substituição de parte do cimento por aditivos minerais, evidenciou-se experimentalmente tanto o cimento C e o N que os mesmos sofreram uma diminuição do calor de hidratação que está intimamente relacionada com a diminuição do cimento na mistura. Outra constatação importante é o fato de que pasta de cimento C em N com 30 % de lama vermelha, metacaulinita e sílica ativa apresenta desprendimento de calor mais rápido que pasta com 10 e 20% de adição.

Os ensaios mostraram que as pastas de cimento com cimento N e adição de 10% de cinza volante teve melhor desempenho, em relação à atividade pozolânica. Entretanto, tanto no cimento C e o cimento N, ocorre uma perda de resistência com o aumento da cinza volante. Este efeito é tanto observado no ensaio à 7 dias quanto no ensaio de 28 dias.

O principal composto hidratado identificado nos estudos de microscopia eletrônica de varredura em todas as pastas estudadas é o C-S-H. .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏTCIN, P. 2000. *Concreto de alto desempenho*. São Paulo, Pini.

AJIWE, V. I. E., *et al.* 2000. A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash. *Bioresource Tecnology*, 73: 37-39.

AKOLEKAR, D.; CHAFFE, A. E HOWE, R. F. 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*, 19: 359-365.

ANDERSON, D; ROY, A. SEALS, R.K.; CARTLEDGE, F.K.; AKHTER, H. E JONES, S.C. 2000. A preliminary assessment of the use of an amorphous silica residual as a supplementary cementing material. *Cement and Concrete Research*, 30: 437- 445.

ÂNGULO, S C.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V. M. 2001. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 4., São Paulo, 2001. IBRACOM. CT206.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 2000. *Boletim técnico. Guia Básico de utilização do cimento portland*. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1996. *Ensaio de Cimento Portland – Método de ensaio. NBR 7215*. Rio de Janeiro.

AUGUET, C.; MARTORELL, F.; MOLL, F.; TORRA, V. 2002. Identification of micro-scale calorimetric devices ii: Heat transfer models from two- or three-dimensional analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70: 277–290.

BAI, J.& WILD, S. 2002. Investigation of the temperature change and heat evolution of mortar incorporating PFA and metakaolin. *Cement & Concrete Composites*, 24: 201–209.

- BARATA, M. S. & DAL MOLIN, D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, 2 (1): 69-78, jan./mar.
- BEAUDOIN, J. L & FELDMAN, R. F. 1985. High strength cement pastes - a critical appraisal. *Cement Concrete Research*, 15: 105-116.
- BENTZ, D.P.; JENSEN, O.M.; COATS, A.M.; GLASSER, F.P. 2000. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials. I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30: 953 - 962.
- BRASIL – DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. 1994. *Plano plurianual para o desenvolvimento do setor mineral*. Brasília: 146 p.
- BUIL, M. & ACKER, P. 1985. Creep of a silica fume concrete. *Cement and Concrete Research*, 15: 463-466.
- CALLEJA, J. 1981. *Cementos puzolánicos*. Madrid, Instituto Eduardo Torroja de la construcción y del cemento.
- CARLSON, R. W. & FORBRICH, L. R. 1938. Correlation of Methods for Measuring Heat of Hydration of Cement. *Industrial and Engineering Chemistry*, 10: 382-386.
- CARNEIRO, B. S. 2003. *O caulim duro da região do rio capim, Pará - mineralogia, geoquímica, e avaliação das propriedades cerâmicas*. Belém:Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Pós-Graduação em Geoquímica e Petrologia. (Dissertação de mestrado).
- CHATTERJI, S.; THAULOW, N.; CHRISTENSEN, P. 1982. Puzzolanic activity of byproduct silica-fume from ferro-silicon production. *Cement and Concrete Research*, 12: 781-784.

- CHAVES, A. G. F. 1962. A lama vermelha e sua eliminação da fábrica de Alumina. In: SEMANA DE ESTUDOS, 2., Ouro Preto. *Alumínio e Zinco*. Ouro Preto; Sociedade de Intercâmbio cultural e Estudos Geológicos dos alunos da escola de Minas de Ouro Preto. (Publicação, 2)
- CHENG-YI, H & FELDMAN, R. F. 1985. Hydration reactions in portland cement-silica fume blends. *Cement and Concrete Research*, 15: 585-592.
- COWPER, A. D. & BRADY, F. L. 1981. *Pozolanas*. São Paulo, Building Research.
- DELLA, V. P. *Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz*. Disponível em: <<http://www.pgmat.ufsc.br/>>. Acesso em: 14/08/2003.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. 2001. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova*, 24: 778-782.
- ELBEYLI, I. Y.; DERUN, E. M.; GULEN, J.; PISKIN, S. 2003. Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33: 1729–1735.
- FARIA, E. F. 2004. *Predição da exoterma da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados*. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rio de Janeiro. (Dissertação de Mestrado)
- FENG, Q.; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. 2004. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. *Cement and Concrete Research*, 34: 521–526.
- FERET, B. & FERET, C. F. 1999. C^{em}QUANT[®] software Mathematical modeling in quantitative phase analysis of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 29: 1627–1633.

- FIGUEIREDO, A. *et al.* 2002. *Apresentação sobre Cimentos Portland*. São Paulo, USP.
- FLORES, S. M. P. 1989. *Mineralogia e Geoquímica da zona de alteração do depósito de Salobo, Serra dos Carajás*. Belém: Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Pós-Graduação em Geoquímica e Petrologia. (Tese de Doutorado)
- FONSECA, M.R.G. 1999. *Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: Obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Tese de Doutorado).
- FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., CABRERA, J. 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 30: 209–216.
- FU, X.; HOU, W.; YANG, C.; LI, D.; WU, X. 2000. Studies on Portland cement with large amount of slag. *Cement and Concrete Research*, 30: 645-649.
- GAVA, G. P. 1999. *Estudo Comparativo de Diferentes Metodologias para a Avaliação de Atividade Pozzolânica*. Disponível em: <<http://www.ecv.ufsc.br/secpos/d1999.html>>. Acesso em: 14/08/2003. (Tese de Doutorado).
- GOBBO, L. A. 2003. *Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de rietveld*. São Paulo. Universidade de São Paulo (Dissertação de mestrado).
- GUEIROS, I.. 2000. *Programa Engenheiro Químico Trainee*. Apostila.
- HILDEBRANDO, E. A. 1998. *Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural*. Belém: Universidade Federal do Pará, Centro Tecnológico, Pós-Graduação em Engenharia Química. (Dissertação de Mestrado).

- HJORTH, J.; SKIBSTED, J.; JAKOBSEN, H. J. 1988. ^{29}Si MAS RMN studies of portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 18: 789-798.
- IBRACON. Disponível em: <<http://www.e-concreto.com.br/concreto/faq.asp>>. Acesso em: 14/08/2003.
- ISMAIL, H., *et al.* 1999. The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds. *European Polyme Journal*, 35: 1429-1437.
- JAUBERTHIE, R. *et al.* 2000. Origin of the pozzolanic effect of rice husks. *Construction and Building Materials*, 14: 419-423.
- JUEL, I. & JONS, E. 2001. The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 31: 893–897.
- KRIZAN, D. & ZIVANOVIC, B. 2002. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements. *Cement and concrete research*, 32: 1181-1188.
- LA TORRE A. G., BRUQUE, S.; CAMPO J.; ARANDA, M. A. G. 2002. The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. *Cement and Concrete Research*, 32: 1347–1356.
- LANDAU, R.N. 1996. Expanding the role of reaction calorimetry. *Thermochimica Acta* 289: 101-126.
- LANGAN, B. W.; WENG, K.; WARD, M. A. 2002. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. *Cement and concrete research*, 32: 1045-1051.
- LEA, F. M. 1956. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3 ed. Londres, Edward Arnold.

- LIBRELOTTO, A. C. 2000. *Penetração de água em concretos contendo Adições minerais*. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria. (Dissertação de Mestrado).
- LIMA, J. M. 2004. *Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos*. Belém: Universidade Federal do Pará. (Dissertação de Mestrado).
- LIVESEY, P.; DONNEUY, A.; TOMLINSON, C. 1991. Measurement of the Heat of Hydration of Cement. *Cement & Concrete Composites*, 13: 177-185.
- MALHOTRA, V. M. & MEHTA, P. K. 1996. *Pozzolanic and cementitious materials*. Gordon and Breach publishers.
- MARTELLI, M. C. 1997. *Obtenção de alumina para cerâmica avançada através da síntese de alumínio de amônio*. Belém: Universidade Federal do Pará. (Dissertação de Mestrado).
- MEHTA, P.K., 1985. Influence of fly ash characteristics on the strength of portland – Fly ash mixtures. *Cement Concrete Research*, 15: 669-674.
- MEHTA, P. K & MONTEIRO, P. J. M. 1994. *Concreto: Estrutura, propriedade e materiais*. São Paulo: Pini.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V., MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L.M., 2001, Determination of amorphous silica in rice husk ash by rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, 31: 212 – 231.
- PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. 1997. Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cement and Concrete Research*, 27: 1513–1522.

- PERUZZI, A. P. 2002. *Comportamento das fibras de vidro convencionais em matriz de cimento portland modificado com látex e adição de sílica ativa*. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina. (Dissertação de Mestrado).
- PÖLLMANN, H. 1984 . *Wärmefluß-Kalorimetrie*. Manual de instruções do calorímetro.
- PÖLLMANN, H.; KUZEL, H. J.; MEYER, H. W. 1991. Heat-flow calorimetry in cement chemistry: construction and application of a low cost high-sensitive calorimeter. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 13., 1991, Florida. *Proceedings...* Florida, [s.n.].
- POLYSIUS. 1988. *Química do cimento*. Apostila.
- PRISZKULNIK, S. 1980. Pozolanas para Aglomerantes de construção civil. In: SEMANA DE TECNOLOGIA, 1., Outubro.
- SAHU, S & MAJLING, J. 1993. Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 23: 1331-1339.
- SANTOS, S. 1997. *Estudo da viabilidade de utilização da cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos*. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina. (Dissertação de Mestrado)
- SILVA, M. G. 1998. *Influencia da cura térmica em pastas e argamassas de cimentos de escória de alto-forno*. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil. (Tese de doutorado).
- SILVA, M. G & AGOPYAN, V. 1998. *A influência da temperatura na hidratação dos cimentos de escória de alto forno*. São Paulo: EPUSP.

- SILVA, M. J. 1981. *Relatório de estágio apresentado ao grupo Votoratim*, Recife, Novembro.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. 2004. *Relatório anual*. Rio de Janeiro. 57 p.
- SINGH N. B., *et al.* 2001. Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash. *Cement and Concrete research*, 31: 239-243.
- SMOLCZYK, H. G. 1980. Structure of slags and hydration of slag cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris.
- SOARES, A. K. 1981. *Cimento Portland Pozolânico*. São Paulo, Associação Brasileira de cimento portland.
- STANEK, T. & SULOVSKEY, P. 2002. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32: 1169–1175.
- STEPKOWSKA, E. T.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. L.; JIMENEZ DE HARO, M. C.; SAYAGUES, M. J. 2002. Study of Hydration of Two Cements of Different Strengths. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69: 187–204.
- SUJANA, M. G.; THAKUR, R. S.; ACHARYA, B. C.; DAS, S. N.; RAO, S. B. 1996. Effect of Calcination and Physico-Chemical Properties of Red Mud. *Light Metals*, 93-98.
- TARTUCE, R. & GIOVANNETTI, E. 1990. *Princípios básicos sobre concretos de cimento portland*. São Paulo: Pini: IBRACON.
- TAYLOR, H. F. H. 1992. *Cement Chemistry*. London, Academic Press.
- TREZZA, M. A. & SCIAN, A.N. 2000. Burning wastes as an industrial resource Their effect on Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 30: 137–144.

ZAMPIERI, V. A. 1993. *Cimento portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico*. São Paulo, Universidade de São Paulo. (Tese de Doutorado).

ZELIĆ, J.; RUŠIĆ, D.; VEŽA, D.; R. KRSTULOVIĆ. 2000. The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 30: 1655-1662.

ANEXOS

Pasta de cimento à 7 dias

Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)	Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)
CC1	576,2	18,0	25,1	CL1	425,4	13,3	15,8
	784,8	24,5			529,0	16,5	
	787,4	24,6			562,4	17,6	
	799,4	25,0			770,4	24,0	
	840,8	26,2			1005,6	31,4	
CC2	495,0	15,5	17,0	CL2	451,6	14,1	15,2
	550,0	17,2			456,2	14,2	
	587,6	18,3			553,2	17,3	
	811,0	25,3			752,6	23,5	
	990,0	30,9			1013,6	31,6	
CC3	661,0	20,6	21,8	CL3	463,0	14,5	24,8
	685,2	21,4			653,0	20,4	
	690,8	21,6			824,4	25,7	
	756,0	23,6			907,8	28,3	
	1100,0	34,3			1269,0	39,6	
CE1	643,8	20,1	24,2	CM1	321,4	10,0	18,7
	758,6	23,7			517,0	16,1	
	786,6	24,6			598,8	21,8	
	905,6	28,3			680,0	21,2	
	1059,2	33,1			921,0	28,7	
CE2	508,6	15,9	19,7	CM2	428,0	13,4	26,7
	682,2	21,3			598,8	18,7	
	726,4	22,7			784,4	24,5	
	805,2	25,1			843,2	26,3	
	888,8	27,7			936,4	29,2	
CE3	439,6	13,7	19,7	CM3	735,8	23,0	31,6
	564,2	17,6			920,6	28,7	
	602,2	18,8			924,0	28,8	
	678,0	21,2			1049,4	32,8	
	683,6	21,3			1156,0	36,1	
CF1	620,8	19,4	21,8	CS1	308,6	9,6	26,3
	669,0	20,9			486,2	15,2	
	809,4	25,3			743,6	23,2	
	968,0	30,2			810,4	25,3	
	1032,4	32,2			974,4	30,4	
CF2	436,0	13,6	16,6	CS2	416,2	13,0	14,7
	551,6	17,2			429,8	13,4	
	607,0	18,9			562,0	17,5	
	773,4	24,1			932,0	29,1	
	996,4	31,1			1055,8	33,0	
CF3	431,4	13,5	16,3	CS3	547,4	17,1	20,0
	487,6	15,2			618,6	19,3	
	521,0	16,3			665,4	20,8	
	562,6	17,6			733,6	22,9	
	607,2	19,0			831,8	26,0	

Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)	Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)
NC1	514,8	16,1	19,1	NL1	436,4	13,6	18,1
	603,4	18,8			473,8	14,8	
	712,6	22,2			504,2	15,7	
	846,2	26,4			648,6	20,2	
	954,2	29,8			685,8	21,4	
NC2	567,2	17,7	20,2	NL2	300,2	9,4	18,9
	630,8	19,7			447,4	14,0	
	678,2	21,2			540,2	16,9	
	712,6	22,2			658,8	20,6	
	943,6	29,5			1084,6	33,9	
NC3	526,4	16,4	19,6	NL3	293,4	9,2	26,4
	627,8	19,6			436,0	13,6	
	643,2	20,1			746,0	23,3	
	706,4	22,0			866,6	27,0	
	878,6	27,4			925,8	28,9	
NE1	485,0	15,1	19,8	NM1	587,8	18,3	22,7
	537,4	16,8			673,2	21,0	
	615,8	19,2			809,4	25,3	
	745,4	23,3			834,2	26,0	
	909,6	28,4			1225,6	38,3	
NE2	479,6	15,0	17,3	NM2	797,8	24,9	30,3
	481,4	15,0			853,4	26,6	
	594,4	18,6			960,2	30,0	
	597,2	18,6			1112,2	34,7	
	615,6	19,2			1122,6	35,0	
NE3	319,41	10,0	19,3	NM3	632,8	19,8	24,4
	565,2	17,6			797,8	24,9	
	604,0	18,9			804,8	25,1	
	633,0	19,8			886,6	27,7	
	668,4	20,9			1386,6	43,3	
NF1	720,0	22,5	26,3	NS1	426,8	13,3	26,3
	856,4	26,7			472,2	14,7	
	871,0	27,2			789,8	24,7	
	918,6	28,7			856,4	26,7	
	1103,4	34,4			883,4	27,6	
NF2	614,0	19,2	22,4	NS2	575,6	18,0	20,8
	651,4	20,3			645,8	20,2	
	708,0	22,1			779,4	24,3	
	743,2	23,2			937,8	29,3	
	862,3	26,9			1172,2	36,6	
NF3	216,6	6,8	13,9	NS3	746,0	23,3	31,2
	354,8	11,1			874,2	27,3	
	362,8	11,3			1013,6	31,6	
	523,8	16,3			1048,0	32,7	
	536,8	16,8			1060,2	33,1	

Pasta de cimento a 28 dias

Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)	Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)
CC1	600	18,7	26,8	CL1	644,8	20,1	31,1
	692	21,6			805,4	25,1	
	897,4	28,0			1086,0	33,9	
	910,8	28,4			1092,8	34,1	
	930,0	29,0			1444,0	45,1	
CC2	767,8	24,0	26,8	CL2	577,6	18,0	25,7
	796,2	24,9			756,8	23,6	
	854,6	26,7			758,6	23,7	
	883,6	27,6			955,0	29,8	
	991,4	30,9			1193,0	37,2	
CC3	386,8	12,1	30,1	CL3	500,8	15,6	18,4
	835,2	26,1			524,6	16,4	
	970,0	30,3			739,8	23,1	
	1013,4	31,6			1195,6	37,3	
	1032,4	32,2			1649,8	51,5	
CE1	643,2	20,1	22,4	CM1	574,8	17,9	21,0
	699,6	21,8			696,0	21,7	
	727,6	22,7			747,6	23,3	
	796,8	24,9			935,8	29,2	
	959,4	29,9			1187,6	37,1	
CE2	645,2	20,1	32,3	CM2	521,2	16,3	28,3
	896,4	28,0			546,0	17,0	
	962,2	30,0			817,2	25,5	
	1098,6	34,3			939,0	29,3	
	1178,6	36,8			967,4	30,2	
CE3	503,6	15,7	24,7	CM3	698,0	21,8	31,5
	555,2	17,3			889,8	27,8	
	756,2	23,6			989,6	30,9	
	798,0	24,9			1022,2	31,9	
	822,2	25,7			1131,2	35,3	
CF1	782,6	24,4	28,1	CS1	550,6	17,2	23,9
	868,8	27,1			649,0	20,3	
	880,2	27,5			799,6	25,0	
	922,0	28,8			845,2	26,4	
	1044,2	32,6			1407,2	43,9	
CF2	651,6	20,3	22,6	CS2	777,4	24,3	29,8
	681,0	21,3			894,6	27,9	
	720,0	22,5			1048,8	32,7	
	780,4	24,4			1091,2	34,1	
	784,4	24,5			1261,8	39,4	
CF3	587,8	18,3	31,6	CS3	372,2	11,6	13,6
	800,8	25,0			430,0	13,4	
	1072,6	33,5			500	15,6	
	1080,4	33,7			624,6	19,5	
	1089,6	34,0			751,2	23,4	

Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)	Série	Força (kgf)	Resist. (MPa)	Resistência Média (MPa)
NC1	310,2	9,7	22,9	NL1	682,0	21,3	40,3
	657,6	20,5			901,2	28,1	
	808,0	25,2			1186,8	37,0	
	1281,0	40,0			1294,8	40,4	
	1563,0	48,8			1392,6	43,5	
NC2	688,6	21,5	25,6	NL2	695,4	21,7	43,4
	734,6	22,9			952,2	29,7	
	906,0	28,3			1133,4	35,4	
	953,8	29,8			1439,6	44,9	
	1052,8	32,9			1597,4	49,9	
NC3	637,2	19,9	40,5	NL3	300,0	9,4	32,6
	685,4	21,4			734,6	22,9	
	1191,4	37,2			882,4	27,5	
	1334,4	41,7			1053,4	32,9	
	1370,0	42,8			1199,0	37,4	
NE1	688,2	21,5	26,2	NM1	756,8	23,6	33,6
	813,4	25,4			987,2	30,8	
	874,2	27,3			1008,2	31,5	
	983,0	30,7			1230,6	38,4	
	1239,6	38,7			1465,8	45,8	
NE2	502,0	15,7	29,0	NM2	765,2	23,9	27,0
	608,8	19,0			785,2	24,5	
	888,8	27,7			865,4	27,0	
	971,2	30,3			870,8	27,2	
	1467,8	45,8			1041,6	32,5	
NE3	739,2	23,1	26,8	NM3	697,6	21,8	29,0
	804,6	25,1			812,4	25,4	
	884,2	27,6			920,6	28,7	
	1010,4	31,5			966,2	30,2	
	1217,0	38,0			1019,0	31,8	
NF1	757,4	23,6	47,7	NS1	442,2	13,8	19,1
	1026,8	32,1			555,4	17,3	
	1413,8	44,1			621,4	19,4	
	1556,4	48,6			654,0	20,4	
	1615,2	50,4			808,4	25,2	
NF2	395,4	12,3	28,3	NS2	368,2	11,5	21,2
	849,0	26,5			647,0	20,2	
	859,0	26,8			674,0	21,0	
	905,6	28,3			682,2	21,3	
	1014,0	31,7			719,0	22,4	
NF3	645,4	20,1	24,7	NS3	596,2	18,6	33,7
	780,0	24,3			771,0	24,1	
	827,4	25,8			936,2	29,2	
	909,8	28,4			1062,6	33,2	
	1049,2	32,7			1238,6	38,7	