

**HIDRATAÇÃO E RETRAÇÃO AUTÓGENA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM  
DIFERENTES CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**FABRÍCIO LIMA BARBOSA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO – 2018

**HIDRATAÇÃO E RETRAÇÃO AUTÓGENA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM  
DIFERENTES CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**FABRÍCIO LIMA BARBOSA**

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO – 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

B238

Barbosa, Fabrício Lima.

HIDRATAÇÃO E RETRAÇÃO AUTÓGENA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM DIFERENTES CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR / Fabrício Lima Barbosa. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

172 f. : il.

Bibliografia: 129 - 148.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

1. Hidratação de sistemas cimentícios. 2. Retração autógena de sistemas cimentícios. 3. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 4. Pozolanas. 5. Retração química, calorimetria isotérmica e DRX/Rietveld. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 624

# HIDRATAÇÃO E RETRAÇÃO AUTÓGENA DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM DIFERENTES CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

**FABRÍCIO LIMA BARBOSA**

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil”.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Juarez Hoppe Filho (D.Sc. – UFOB)

---

Prof. Marcos Martinez Silvano (D.Sc. – UFRJ/FAU)

---

Paula Gisele Lamezon de Pádua (D.Sc)

---

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (D.Sc. – UENF)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO – 2018

“Não que possamos reivindicar qualquer coisa com base em nossos próprios méritos, mas a  
nossa capacidade vem de Deus”

(2 Coríntios 3:5)

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grato a Deus, antes de tudo, por me revelar seu imensurável amor e sempre me conduzir à Sua vontade. A Ele toda honra e louvor.

Agradeço aos meus pais e minha irmã por serem um comigo em tudo, me estimulando a perseverar e aprender em todos os momentos. A eles todo meu amor.

Agradeço aos meus avós e toda família, pelos abraços aconchegantes e orações, e à Igreja, extensão da minha família, por me animar a prosseguir para o alvo. À Fernanda, que nos meus últimos dias de mestrado se tornou minha melhor amiga.

Sou grato ao professor Guilherme Cordeiro, por toda a orientação e ensino, sempre com paciência e bom humor. Também por me ensinar que a boa pesquisa requer estudo, esforço e empolgação.

Aos meus companheiros de pesquisa e laboratório, Pryscila, Charles e Ana, por toda ajuda em experimentos e pelas discussões tão enriquecedoras. Também pela amizade e boas risadas.

Ao Nexmat e LECIV, onde foram realizados grande parte dos ensaios. Aos funcionários, técnicos e alunos que cooperaram durante o programa experimental. Também ao LABEST/COPPE pela realização de diversos ensaios fundamentais para a conclusão da pesquisa.

Por fim, agradeço aos membros da banca pelo tempo despendido na leitura deste trabalho, presença na defesa e discussões geradas.

## RESUMO

A demanda por materiais com menor impacto ambiental tem motivado diversas pesquisas sobre o emprego de resíduos agroindustriais em argamassas e concretos. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) se mostra como um material promissor neste aspecto, pelo seu potencial pozolânico e sua abundância em países como Brasil. Entretanto, a eficiência da CBCA como pozolana está altamente relacionada ao teor de sílica presente na cinza e à sua morfologia. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência de CBCAs com diferentes composições química e mineralógica na cinética de hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios. Foram estudadas quatro cinzas do bagaço de cana-de-açúcar com características distintas, e também o uso de material inerte (quartzo) e uma cinza da casca de arroz (CCA) de elevada reatividade, para fins de comparação. Todos os materiais foram caracterizados por ensaios de composição de óxidos, perda ao fogo, superfície específica BET, difratometria de raios X/Rietveld, fração solúvel e atividade pozolânica por condutividade elétrica. Os resultados comprovaram as diferentes composições dos materiais. Subsequentemente, foi realizado um estudo de hidratação em pastas com relação a/mc de 0,35 e teor de substituição de cimento por adição mineral de 20% (em massa). A hidratação das pastas foi avaliada por meio de calorimetria isotérmica, retração química e difratometria de raios X/Rietveld. Os resultados mostraram que o uso de adições minerais proporcionou mudanças na cinética de hidratação, e dois comportamentos diferentes foram observados. As CBCAs com baixo teor de sílica amorfa, maior presença de contaminantes e baixa área superficial se comportaram de forma semelhante ao quartzo, atuando como material fíler, enquanto as CBCAs com maiores teores de sílica amorfa, menos contaminantes e elevada superfície específica se comportaram como a CCA de elevada pozolanicidade. Por fim, foi realizado estudo de retração autógena e resistência mecânica em microconcretos. Os resultados mostraram que o uso de cinzas reativas aumentou a retração autógena e proporcionou ganho de resistência mecânica, em virtude do consumo da portlandita pelas reações pozolânicas e o provável refinamento de poros do sistema.

**PALAVRAS CHAVE:** CBCA, CCA, pozolana, hidratação, calorimetria isotérmica, retração química, análise por Rietveld, retração autógena, resistência mecânica.

## ABSTRACT

The demand for materials with lower environmental impact has motivated several studies on the use of agroindustrial residues in mortars and concretes. Generated as a combustion by-product from boilers of sugar and alcohol factories, the sugar cane bagasse ash (SCBA) is a promising material in this respect, due to its pozzolanic potential and abundance in countries like Brazil. However, the efficiency of SCBA as a pozzolan is highly related to the silica content present in the ash and its morphology. Thus, this work aimed to study the influence of SCBAs with different chemical and mineralogical compositions on the hydration and autogenous shrinkage of cement pastes and mortars. Four SCBA with different characteristics were studied, as well as an inert material (quartz) and a highly reactive rice husk ash (RHA), for comparison purposes. All the materials were characterized by oxide composition, loss on ignition, BET specific surface area, XRD/Rietveld analysis, soluble fraction and pozzolanic activity by electrical conductivity. The results showed the different compositions of the materials. Subsequently, the kinetics of hydration was assessed on pastes with a water to cementitious material ratio of 0.35 and a cement replacement of 20% (by weight). The hydration was studied by means of isothermal calorimetry, chemical shrinkage and XRD/Rietveld analysis. The results showed that the use of mineral additions resulted in changes in the hydration kinetics, and two different behaviors were observed. SCBAs with low amorphous silica content, higher presence of contaminants and low surface area behaved similarly to quartz, acting as filler material, while SCBAs with higher content of amorphous silica, less contaminants and high specific surface behaved as the RHA of high reactivity. Finally, a study of autogenous shrinkage and mechanical strength in mortars was carried out. The results demonstrated that the use of reactive pozzolans increased the autogenous shrinkage and provided a raise of mechanical strength, due to the consumption of the portlandite by the pozzolanic reactions and the possible refinement of the system pores.

**Keywords:** SCBA, RHA, pozzolan, hydration, isothermal calorimetry, chemical shrinkage, rietveld analysis, autogenous shrinkage, mechanical strength.



## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES .....	xvi
<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 JUSTIFICATIVAS .....	6
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	7
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	9
2.1 CIMENTO PORTLAND E REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO .....	9
2.2 ADIÇÕES MINERAIS E REAÇÕES POZOLÂNICAS.....	13
2.3 CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	16
2.4 RETRAÇÕES QUÍMICA E AUTÓGENA.....	24
<b>CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL</b> .....	30
3.1 CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	30
3.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ DE ELEVADA REATIVIDADE .....	39
3.3 QUARTZO ULTRAFINO .....	42
3.4 MOAGEM ULTRAFINA DAS ADIÇÕES MINERAIS.....	42
3.5 CIMENTO PORTLAND.....	44
3.6 AGREGADO MIÚDO .....	45
3.7 ÁGUA E ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE.....	46
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	46
3.8.1 GRANULOMETRIA.....	47
3.8.2 MASSA ESPECÍFICA .....	47

3.8.3 COMPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E PERDA AO FOGO .....	48
3.8.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	50
3.8.5 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET .....	52
3.8.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	53
3.8.7 FRAÇÃO SOLÚVEL.....	54
3.8.8 ATIVIDADE POZOLÂNICA .....	55
3.9 PREPARAÇÃO DAS PASTAS .....	57
3.10 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS.....	58
3.10.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA.....	59
3.10.2 RETRAÇÃO QUÍMICA.....	61
3.10.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	64
3.11 PREPARAÇÃO DOS MICROCONCRETOS .....	67
3.12 ESTUDO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS .....	69
3.12.1 VARIAÇÃO DA VELOCIDADE ULTRASSÔNICA .....	70
3.12.2 RETRAÇÃO AUTÓGENA .....	71
3.13 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS MICROCONCRETOS .....	73
3.14 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS .....	74
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	75
4.1.1 GRANULOMETRIA.....	75
4.1.2 COMPOSIÇÃO DE ÓXIDOS .....	77
4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	78
4.1.4 MASSA ESPECÍFICA .....	83
4.1.5 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET .....	84
4.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	85
4.1.7 FRAÇÃO SOLÚVEL.....	88
4.1.8 ATIVIDADE POZOLÂNICA .....	90

4.2 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS.....	94
4.2.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA.....	94
4.2.2 RETRAÇÃO QUÍMICA.....	99
4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	104
4.3 ESTUDO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS.....	115
4.3.1 VARIAÇÃO DA VELOCIDADE ULTRASSÔNICA.....	115
4.3.2 RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS.....	118
4.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS MICROCONCRETOS.....	121
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125
5.1 CONCLUSÕES.....	125
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Colheita mecanizada da cana-de-açúcar (FAEP, 2017).....	4
Figura 1.2 – Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....	7
Figura 2.1 – Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas (a) sem aditivos, (b) com aditivo superplastificante e (c) com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (CORDEIRO, 2006). ....	14
Figura 2.2 – Frota de veículos leves por tipo de combustível, com projeção até o ano de 2021 (EPE, 2012).....	17
Figura 2.3 – Depósito de bagaço de cana-de-açúcar gerado em usina (CANA ONLINE, 2017). ....	18
Figura 2.4 – Fluxograma simplificado da produção de CBCA (adaptado de FREITAS, 2005). ....	19
Figura 2.5 – Potência (em %) de diferentes biomassas utilizadas no Brasil (ANEEL, 2017). ....	20
Figura 2.6 – Difrátogramas de raios X de cinzas do bagaço produzidas com tempo de residência de 6 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C (CORDEIRO, 2006).....	22
Figura 2.7 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica Blaine (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem rotativa (CORDEIRO, 2006). ....	23
Figura 2.8 – Balanço de variação do volume molar durante a hidratação do C <sub>3</sub> S (adaptado de SILVA, 2007).....	25
Figura 2.9 – Evolução da retração autógena com o tempo, para concretos com a/c de 0,29 (C029), 0,37 (C037), 0,52 (C052) e 0,76 (C076) (adaptado de KALINTZIS e KUPERMAN, 2005).....	27
Figura 2.10 – Curvas de retração autógena por idade de concretos de alta resistência (adaptado de IGARASHI <i>et al.</i> , 2000). ....	28
Figura 3.1 – Organograma do programa experimental utilizado.....	30

Figura 3.2 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 1 (CBCA1).....	31
Figura 3.3 – Usina COAGRO, localizada no município de Campos dos Goytacazes/RJ (BARROSO, 2011). .....	32
Figura 3.4 – Queima de cinza residual em forno tipo mufla do Nexmat/LECIV/UENF para produção da CBCA2. ....	33
Figura 3.5 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 2 (CBCA2).....	33
Figura 3.6 – Coleta da CBCA no reator de fuligem da Usina COAGRO.....	34
Figura 3.7 – Planta piloto de calcinação: forno rotativo (ANDREÃO, 2018). ....	35
Figura 3.8 – Detalhe do corpo do reator e do revestimento do forno (ANDREÃO, 2018). .....	35
Figura 3.9 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 3 (CBCA3).....	35
Figura 3.10 – Tanque para separação densimétrica da cinza residual.....	36
Figura 3.11 – Esquema ilustrativo do processo de separação densimétrica utilizado...37	
Figura 3.12 – Lixiviação da cinza residual em ácido clorídrico (HCl) 1 N a 90°C por 2 h. .....	38
Figura 3.13 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 4 (CBCA-4).....	38
Figura 3.14 – Organograma da produção das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	39
Figura 3.15 – Casca de arroz proveniente do município de Mogi das Cruzes/SP.....	40
Figura 3.16 – Lixiviação da casca de arroz em ácido clorídrico (HCl) 1 N a 90°C por 2 h. .....	40
Figura 3.17 – Processo de lavagem em água deionizada e filtragem da casca de arroz lixiviada.....	41
Figura 3.18 – Cinza da casca de arroz (CCA). ....	41
Figura 3.19 – Quartzo ultrafino (QTZ). ....	42
Figura 3.20 – Moinho atritor Union Process do LAMAV/UENF.....	43
Figura 3.21 – Granulometria do cimento Portland CPP Classe G. ....	45
Figura 3.22 – Granulometria da areia utilizada na produção dos microconcretos. ....	46

Figura 3.23 – Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000. ....	47
Figura 3.24 – Pesagem do picnômetro com amostra para determinação da massa específica. ....	48
Figura 3.25 – Espectrômetro de fluorescência de raios X. ....	49
Figura 3.26 – Difratorômetro de raios X Miniflex 600 Rigaku do Nexmat/LECIV/UENF. ...	50
Figura 3.27 – Amostras preparadas para ensaio de difração de raios X. ....	51
Figura 3.28 – Equipamento Tristar II 3020 da Micromeritics para determinação da superfície específica BET. ....	53
Figura 3.29 – Microscópio TM3000, da HITACHI (a) e equipamento SCD 050, da BAL-TEC (b). ....	54
Figura 3.30 – Fase de mistura da solução do ensaio de fração solúvel. ....	55
Figura 3.31 – Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN <i>et al.</i> (1989). ....	56
Figura 3.32 – Ensaio de miniabatimento de pasta, conforme método de KANTRO (1980). ....	58
Figura 3.33 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (adaptado de YOUNG <i>et al.</i> , 1998). Eixo do tempo em escala logarítmica. ....	59
Figura 3.34 – Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL (a) e vista superior dos canais (b). ....	61
Figura 3.35 – Detalhe do recipiente com pasta e tubo capilar graduado contendo água e óleo vermelho (a) e sistema montado para monitoramento da retração química (b). ....	62
Figura 3.36 – Amostras em banho térmico à 25°C para ensaio de retração química. ....	62
Figura 3.37 – Pasta para análise por Rietveld (a) armazenada em saco plástico, (b) antes da hidratação ser interrompida, (c) durante a moagem da pasta em álcool isopropílico e (d) após moagem. ....	65
Figura 3.38 – Preparação das amostras para análise de difratometria em pastas com hidratação interrompida. ....	66
Figura 3.39 – Mesa de espalhamento utilizada nos ensaios de consistência. ....	68

Figura 3.40 – Misturador de bancada utilizado na confecção dos microconcretos.....	69
Figura 3.41 – Modelo esquemático para determinação do patamar de percolação pela evolução típica da velocidade ultrassônica. ....	70
Figura 3.42 – Ensaio de variação da velocidade ultrassônica em microconcreto.....	71
Figura 3.43 – Aparato do ensaio de retração autóloga, conforme padrão ASTM C1698-14 (2014). ....	72
Figura 3.44 – Moldes preenchidos com microconcreto e dispostos sobre base plástica. ....	72
Figura 3.45 – Corpos de prova cúbicos após moldagem e vibração. ....	74
Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partículas das adições minerais. ....	76
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do quartzo. A linha horizontal vermelha auxilia a identificação de possíveis desvios da linha de base no difratograma.....	79
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X da CCA. A linha horizontal vermelha auxilia a identificação de possíveis desvios da linha de base no difratograma.....	80
Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X das CBCAs. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.). As linhas horizontais vermelhas auxiliam a identificação de possíveis desvios da linha de base nos difratogramas. ....	81
Figura 4.5 – Difratoogramas de raios X das diferentes adições minerais.....	82
Figura 4.6 – Imagens de MEV de uma cinza da casca de arroz altamente porosa estudada por CORDEIRO <i>et al.</i> (2011). ....	85
Figura 4.7 – Imagens de MEV da CBCA4 antes da moagem: detalhes da epiderme externa e seção transversal da cinza. ....	86
Figura 4.8 – Imagens de MEV da CCA antes da moagem: detalhes da epiderme interna e externa, além da seção transversal e longitudinal da cinza. ....	87
Figura 4.9 – Imagens de MEV das CBCAs após moagem: (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA3 e (d) CBCA4. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.....	88
Figura 4.10 – Relação entre fração solúvel e teor de fases amorfas (descontada a P.F.) das CBCAs.....	90

Figura 4.11 – Curvas de variação de condutividade elétrica das adições minerais aos 20 min.....	91
Figura 4.12 – Variação da condutividade elétrica das adições minerais aos 2 min e sua classificação segundo LUXÁN <i>et al.</i> (1989). .....	92
Figura 4.13 – Relação entre teor de fases amorfas e a variação de condutividade elétrica das CBCAs. ....	93
Figura 4.14 – Relação entre superfície específica BET e variação de condutividade elétrica das amostras. ....	94
Figura 4.15 – Curvas de fluxo de calor da P-REF, P-CCA e P-QTZ, relativas à massa de material cimentício nas pastas. ....	96
Figura 4.16 – Curvas de calor acumulado da P-REF, P-CCA e P-QTZ, relativas à massa de material cimentício nas pastas. ....	96
Figura 4.17 – Curvas de fluxo de calor das pastas, relativas à massa de material cimentício. Detalhe com fluxo de calor nas primeiras 6 horas de hidratação. ....	97
Figura 4.18 – Curvas de calor acumulado das pastas, relativas à massa de material cimentício. ....	98
Figura 4.19 – Curvas de retração química das diferentes pastas, relativas à massa de material cimentício. Detalhe da retração química nas primeiras 20 h.....	101
Figura 4.20 – Retração química das pastas aos 7 dias. ....	101
Figura 4.21 – Curva obtida experimentalmente e curva obtida através da equação de previsão da retração química para a P-REF. ....	102
Figura 4.22 – Relação entre tempo de cura e grau de hidratação das pastas. ....	104
Figura 4.23 – Difrátogramas de raios X de todas as pastas na idade de 28 dias. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.). ....	105
Figura 4.24 – Difrátogramas de raios X da P-REF nas idades de 7, 28 e 120 dias. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.). ....	106
Figura 4.25 – Difrátogramas de raios X da P-QTZ nas idades de 7, 28 e 120 dias.....	107
Figura 4.26 – Difrátogramas de raios X da P-CCA nas idades de 7, 28 e 120 dias. ...	108



Figura 4.27 – Difratoformas de raios X da P-CBCA1 nas idades de 7, 28 e 120 dias. .....	109
Figura 4.28 – Difratoformas de raios X da P-CBCA2 nas idades de 7, 28 e 120 dias. .....	110
Figura 4.29 – Difratoformas de raios X da P-CBCA3 nas idades de 7, 28 e 120 dias. .....	111
Figura 4.30 – Difratoformas de raios X da P-CBCA4 nas idades de 7, 28 e 120 dias. .....	112
Figura 4.31 – Quantidade (% em massa) de portlandita presente nas pastas, nas idades de 7, 28 e 120 dias. ....	114
Figura 4.32 – Curvas de variação da velocidade ultrassônica dos microconcretos.....	116
Figura 4.33 – Relação entre tempo final do período de indução e patamar de percolação para toda as misturas, exceto M-CBCA4. ....	117
Figura 4.34 – Curvas de deformação autógena dos microconcretos até os 7 dias. ....	118
Figura 4.35 – Curvas de deformação autógena dos microconcretos até os 120 dias.	120
Figura 4.36 – Valores de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de cura. ....	122
Figura 4.37 – Relação entre resistência mecânica e deformação autógena dos microconcretos, aos 28 dias.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Compostos principais do cimento Portland (NEVILLE, 2016).....	10
Tabela 2.2 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (2015).	15
Tabela 2.3 – Exigências físicas e químicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para os materiais pozolânicos. ....	15
Tabela 2.4 – Composição química de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	21
Tabela 3.1 – Tempo de moagem das adições minerais, em minutos.....	43
Tabela 3.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo do cimento Portland CPP classe G. ....	44
Tabela 3.3 – Estruturas cristalográficas utilizadas nas análises por Rietveld.....	52
Tabela 3.4 – Classificação do material proposta por LUXÁN <i>et al.</i> (1989), com base na variação de condutividade.....	56
Tabela 3.5 – Teor de superplastificante das pastas (em %, com relação à massa de material cimentício). ....	58
Tabela 3.6 – Estruturas cristalográficas utilizadas nas análises por Rietveld das pastas. ....	67
Tabela 3.7 – Teor de superplastificante dos microconcretos (em %, com relação à massa de material cimentício). ....	68
Tabela 4.1 – Tamanhos característicos $D_{10}$ , $D_{50}$ e $D_{90}$ das adições minerais.....	76
Tabela 4.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo das adições minerais. ....	77
Tabela 4.3 – Quantificação das fases presentes por análise de Rietveld.....	83
Tabela 4.4 – Massa específica das adições minerais.....	84
Tabela 4.5 – Valores de superfície específica BET das adições minerais.....	85
Tabela 4.6 – Fração solúvel das adições minerais. ....	89
Tabela 4.7 – Dados do fluxo de calor e calor acumulado das diferentes misturas. ....	97

Tabela 4.8 – Ajustes de curva e valores previstos de retração química máxima. ....	103
Tabela 4.9 – Quantificação das fases presentes nas pastas por análise de Rietveld. Porcentagem referente à massa seca de pasta.....	113
Tabela 4.10 – Patamar de percolação ( $\xi_0$ ) obtido a partir dos ensaios de ultrassom em microconcretos. ....	116
Tabela 4.11 – Resultados médios de deformação autógena ( $\times 10^{-6}$ ) em diversas idades. Valores positivos referentes à expansão e negativos à retração, com os respectivos valores de desvio padrão em parênteses. ....	118
Tabela 4.12 – Resultados de ANOVA para a retração autógena, com as misturas como variável de tratamento. ....	121
Tabela 4.13 – Resultados de ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias de cura, com as misturas como variável de tratamento. ....	122

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

% – Porcentagem

°C – Graus Celsius

°C/min – Graus Celsius por minuto

$\Delta C$  – Variação de condutividade

A –  $Al_2O_3$

a – Constante de hidratação

a/c – Relação água/cimento

a/mc – Relação água/material cimentício

Al – Alumínio

$A_m$  – Volume molar do gás nas CNTP

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ANOVA – Análise de variância

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

b – Constante de hidratação

BET – Brunauer, Emmett e Teller

C – CaO

C-A-H – Aluminato de cálcio hidratado

C-A-S-H – Sílico-aluminato de cálcio hidratado

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

$C_2S$  – Silicato dicálcico (belita)

$C_3A$  – Aluminato tricálcico

$C_3S$  – Silicato tricálcico (alita)

$C_4AF$  – Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)

Ca – Cálcio

Ca(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de cálcio

CAD – Concreto de alto desempenho

CBCA – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar

CBCA1 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 1

CBCA2 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 2

CBCA3 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 3

CBCA4 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 4

CCA – Cinza da casca de arroz

CH – Hidróxido de cálcio

CIB – Conselho Internacional da Construção

CIESP – Centro das Indústrias do Estado de São Paulo

CIF – *Crystallographic Information File*

cm – Centímetro

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

COAGRO – Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia

CPP – Cimentação de Poços Petrolíferos

CS<sub>(t)</sub> – Retração química no tempo t, em ml/g cimento

CS<sub>∞</sub> – Retração química máxima, para um grau de hidratação 1

DRX – Difração de raios X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

F – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Fe – Ferro

FIESP – Federação da Indústria do Estado de São Paulo

FIHP – Federação Ibero-americana de Concreto Pré-Misturado

g – Grama

g/cm<sup>3</sup> – Grama por centímetro cúbico

GOF – *Goodness of fitting*

H – H<sub>2</sub>O

h – Hora

h<sub>(60 min)</sub> – Nível de água no tubo capilar aos 60 min, em ml;

h<sub>(t)</sub> – Nível de água no tubo capilar no tempo t, em ml;

HCl – Ácido clorídrico

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

J/g – Joule por grama

Kg – Quilograma

kg/m<sup>3</sup> – Quilograma por metro cúbico

kHz – Quilohertz

kV – Quilovolt

L<sub>(t)</sub> – Leitura do medidor no tempo t, em mm

L<sub>(tfs)</sub> – Primeira leitura do medidor, após o final da pega, em mm

l/min – Litros por minuto

LAMAV – Laboratório de Materiais Avançados

LBCT – Laboratório de Biologia Celular e Tecidual

LECIV – Laboratório de Engenharia Civil

LSS – Laboratório de Sólidos e Superfícies

M – Massa de amostra.

M-CBCA1 – Microconcreto com CBCA1

M-CBCA2 – Microconcreto com CBCA2

M-CBCA3 – Microconcreto com CBCA3

M-CBCA4 – Microconcreto com CBCA4

M-CCA – Microconcreto com CCA

M-QTZ – Microconcreto com QTZ

m/s – Metro por segundo

$m_{110}$  – Massa, em gramas, da amostra seca a 110°C ( $\pm 10^\circ\text{C}$ )

$\text{m}^2/\text{kg}$  – Metro quadrado por quilograma

$m_{950}$  – Massa, em gramas, da amostra seca a 950°C ( $\pm 50^\circ\text{C}$ )

mA – Miliampère

$M_{\text{cimento}}$  – Massa de cimento no frasco, em gramas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

min – Minuto

ml – Mililitro

ml/g – Mililitro por grama

mm – milímetro

mm/min – milímetro por minuto

MME – Ministério de Minas e Energia

MPa – Megapascal

mS/cm – Milisiemen por centímetro

MW/g – Megawatt por grama

N – Número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23}$ );

N<sub>2</sub> – Gás Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

NBR – Normas Brasileiras

Nexmat – Núcleo de Excelência em Materiais Cimentícios

O – Oxigênio

P-CBCA1 – Pasta cimentícia com CBCA1

P-CBCA2 – Pasta cimentícia com CBCA2

P-CBCA3 – Pasta cimentícia com CBCA3

P-CBCA4 – Pasta cimentícia com CBCA4

P-CCA – Pasta cimentícia com CCA

P-QTZ – Pasta cimentícia com QTZ

PF – Perda ao Fogo

PROINFA – Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia

QTZ – Quartzo

RJ – Rio de Janeiro

rpm – Rotações por minuto

S – SiO<sub>2</sub>

s – Segundo

SE<sub>BET</sub> – Superfície específica BET;

Si – Silício

SIN – Sistema Interligado Nacional

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

SO<sub>3</sub> – Óxido sulfúrico



$t$  – Tempo de hidratação do cimento, em dias;

$t_A$  – Ponto de transição entre fases 1 e 2

$t_B$  – Ponto de transição entre fases 2 e 3

$TiO_2$  – Anatásio

UENF – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar

$V_0$  – Volume de gás adsorvido na monocamada;

$\epsilon_{\text{autógena}}$  – Deformação linear autógena da amostra no tempo  $t$ , em  $\mu\text{m}/\text{m}$ ;

$\theta$  – Teta

$\mu\text{m}$  – Micrômetro

$\mu\text{s}$  – Microsegundo

$\xi$  – grau de hidratação

$\xi_0$  – patamar de percolação

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O conjunto de processos que acompanha a construção civil resulta, inegavelmente, em importantes impactos ambientais pelo alto consumo energético e de recursos minerais naturais, pela emissão de poluentes ou geração de resíduos. Diante desse problema surge o desafio de orientar a indústria da construção civil à um desenvolvimento sustentável, que envolva de forma harmônica os âmbitos econômicos, sociais e ambientais. O Congresso Mundial da Construção Civil, realizado em 1998, definiu a construção sustentável como “um processo holístico que aspira a restauração e manutenção da harmonia entre os ambientes natural e construído, e a criação de assentamentos que afirmem a dignidade humana e encorajem a equidade econômica” (CIB/UNEP-IETC, 2000).

Ao se considerar os impactos ambientais provenientes da construção civil, um relevante processo é a produção do cimento Portland para execução de concreto, principal material de engenharia utilizado pelo homem. Desde os primórdios da construção, misturas contendo compostos aglomerantes, água e agregados vêm sendo utilizadas na edificação de estruturas, das quais muitas resistem ainda hoje. Características como sua alta resistência mecânica, a facilidade de ser moldado para as mais diversas necessidades e seu custo relativamente baixo, quando comparado a outros materiais, fizeram do concreto de cimento Portland um material essencial à construção civil, sendo utilizado nas mais diversas aplicações, como prédios, pontes, viadutos, túneis, barragens e pavimentos (GARTNER, 2004).

Estima-se que o concreto seja o segundo material mais consumido no mundo, atrás apenas da água tratada (FIHP, 2009). Para suprir essa demanda, a indústria cimenteira produziu mundialmente, em 2014, mais de 4,1 bilhões de toneladas de cimento Portland, segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2014). O mesmo órgão também estimou que cerca de 5% das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provenientes de atividades antrópicas na terra advém da

produção de cimento. Um estudo realizado por FAIRBAIRN *et al.* (2010) aponta que no Brasil, por exemplo, a produção de uma tonelada de clínquer gera cerca de 830 kg de CO<sub>2</sub>, provenientes da descarbonatação do calcário e da queima de combustível.

Tendo em vista o impacto causado pela indústria do cimento, cresce o interesse pela utilização de outros materiais que possam substituir parcialmente este material. Para GANESAN *et al.* (2007), o uso de resíduos industriais ou agroindustriais na fabricação de concretos e argamassas se revela como uma solução viável para mitigar tanto os problemas causados pela produção do cimento, quanto da gestão de resíduos. Ademais, estudos comprovam que certos resíduos podem se comportar como pozolanas e proporcionar ao concreto benefícios no que se refere à reologia (CORDEIRO *et al.*, 2008b; CORDEIRO *et al.*, 2012), à durabilidade (GANESAN *et al.*, 2007; HOPPE FILHO *et al.*, 2014; BAHURUDEEN *et al.*, 2015) e às propriedades mecânicas (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2008b; CORDEIRO *et al.*, 2018).

A princípio, o termo pozolana era atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica que reagem com a cal em presença de água, à temperatura ambiente (CORDEIRO, 2006). Entretanto, com o decorrer do tempo, o termo passou a denominar outros materiais de origens diversas, mas que apresentam comportamento semelhante. Atualmente, segundo a ASTM 618-08a (2008), considera-se pozolana, ou material pozolânico, todo material inorgânico, natural ou artificial, silicioso ou alumino-silicioso que por si só não apresenta atividade aglomerante, mas que, quando finamente moído e em presença de água, reage com o hidróxido de cálcio formando compostos aglomerantes, principalmente silicatos de cálcio hidratado. A utilização destas adições minerais em sistemas cimentícios proporciona melhor desempenho às misturas à medida que a quantidade de hidróxido de cálcio presente é reduzida e há um aumento da quantidade de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados.

A utilização de pozolanas naturais como material cimentício é antiga e teve origem na Itália. A difusão do emprego desses materiais é relativamente recente, e se deu diante da necessidade do reuso de alguns resíduos, como cinza volante e sílica ativa (MASSAZZA, 1998). Desde então, o emprego de adições minerais em sistemas cimentícios é evidente e a investigação de diferentes materiais com características pozolânicas também cresce. Pode-se destacar pesquisas com o uso de argila calcinada (MURAT, 1983; SABIR *et al.*, 2001; TIRONI *et al.*, 2013), cinza volante

(HELMUTH, 1987; LUXÁN *et al.*, 1989; BAGHERI *et al.*, 2013), sílica ativa (MEHTA e GJORV, 1982; RAMEZANIANPOUR e MALHOTRA, 1995; SENHADJI *et al.*, 2014), pozolanas naturais (SHI, 2001; UZAL e TURANLI, 2012; KUPWADE-PATIL *et al.*, 2016), cinza da casca do arroz (MEHTA, 1977; JAMES e SUBBA RAO, 1986; PAYÁ *et al.*, 2001; CORDEIRO *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2015), cinza do bagaço de cana-de-açúcar (KEOGH, 1981; MEHROTRA e MASOOD, 1992; MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; CORDEIRO *et al.*, 2009a; FAIRBAIRN *et al.*, 2010; CORDEIRO e KURTIS, 2017) e mais recentemente, cinza do capim elefante (NAKANISHI *et al.*, 2014; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO e SALES, 2016), além de outros.

Dessa forma, considerando a necessidade de alternativas sustentáveis para a construção civil e a disponibilidade de resíduos industriais e agroindustriais, ganha espaço o uso das pozolanas como adição mineral em pastas, argamassas e concretos. Alguns resíduos, como a cinza volante, a cinza da casca do arroz e a sílica ativa, já são comercializados em escala industrial e a tendência é que outras pozolanas ganhem parte nesse mercado. É o caso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), principal resíduo agroindustrial gerado no Brasil. Calcula-se que cada tonelada de cana-de-açúcar (Figura 1.1) processada na indústria resulta em aproximadamente 6 kg de CBCA. Considerando que a safra de cana-de-açúcar no Brasil para 2015/2016 foi estimada em 658,7 milhões de toneladas, se todo o bagaço fosse utilizado como fonte energética, seriam produzidas mais de 4 milhões de toneladas de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CONAB, 2017).



Figura 1.1 – Colheita mecanizada da cana-de-açúcar (FAEP, 2017).

Diversos estudos têm demonstrado o potencial da CBCA como material suplementar ao cimento devido à sua composição adequada e alta disponibilidade em países como o Brasil, Índia e China (CORDEIRO *et al.*, 2008a; CORDEIRO *et al.*, 2008b; GANESAN *et al.*, 2007; BAHURUDEEN *et al.*, 2015). Entretanto, algumas características da CBCA, como teor e grau de amorfismo da sílica, tamanho e superfície específica das partículas, precisam ser observadas, para que o seu uso como pozolana seja eficiente (CORDEIRO *et al.*, 2008a; SOARES *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Quase toda CBCA produzida no Brasil é proveniente da queima do bagaço de cana em caldeiras de usinas sucroalcooleiras. Este ambiente descontrolado de produção da CBCA, tratando de seu uso como pozolana, resulta em material com presença de contaminantes e elevada heterogeneidade de composição e granulometria. Por isso, estudos mais aprofundados de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da influência destas em sistemas cimentícios são necessários.

Em trabalho recente, CORDEIRO e KURTIS (2017) estudaram os efeitos da CBCA com diferentes distribuições granulométricas na hidratação de pastas cimentícias, comparando o desempenho da CBCA com uma adição mineral inerte (quartzo) e uma pozolana altamente reativa (cinza da casca de arroz). O estudo mostrou que a CBCA com distribuição granulométrica maior ( $D_{50}$  em torno de  $30\ \mu\text{m}$ ) apresentou comportamento similar à adição mineral inerte, enquanto as CBCAs consideradas ultrafinas ( $D_{50}$  abaixo de  $10\ \mu\text{m}$ ) apresentaram maior reatividade e resultaram em aceleração da hidratação, aumento do calor liberado e maior consumo

de portlandita em pastas com 20% de substituição do cimento Portland (em massa). Este trabalho pretende entender melhor os efeitos da CBCA na hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios, a partir da sua composição química e mineralógica. Para avaliar esta influência, foram utilizadas quatro cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas em processos distintos, e mantiveram-se distribuições de tamanho de partícula e finura similares. Para fins de comparação, foram utilizados também uma cinza da casca de arroz altamente reativa e um quartzo ultrafino de caráter inerte. A cinética de hidratação foi estudada em pastas à base de cimento (com relação a/mc de 0,35 e teor de substituição de 20% do cimento por adição mineral), e avaliada através de ensaios de calorimetria isotérmica, retração química e difração de raios-X com refinamento por Rietveld. Os estudos de retração autógena e resistência mecânica foram realizados em microconcretos com a mesma relação a/mc e teor de substituição, além de relação areia/mc de 2,25. A variação autógena dos corpos de prova foi monitorada ao longo de 120 dias e os ensaios de resistência foram realizados após 28 dias de cura.

## 1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista que a eficiência da CBCA como pozolana está altamente relacionada às suas propriedades, como teor e grau de amorfismo de sílica e tamanho e superfície específica das partículas, por exemplo, o presente trabalho tem por objetivo estudar o uso de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adições minerais e sua influência em aspectos relacionados à hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios. Além disso, esta pesquisa visa, através dos métodos experimentais propostos, estabelecer correlações entre as diferentes características químicas e mineralógicas das cinzas e a hidratação, retração autógena e resistência dos sistemas cimentícios que serão estudados. Estas relações correspondem aos objetivos específicos da pesquisa, relacionados a seguir.

O primeiro objetivo específico deste trabalho consiste em correlacionar o teor de sílica amorfa e a superfície específica das cinzas à sua atividade pozolânica.

O segundo objetivo específico trata de estabelecer a relação entre o tempo de cura e o grau de hidratação das pastas, obtido através dos resultados de retração química.

O último objetivo específico visa correlacionar a resistência à compressão dos microconcretos com a retração autógena, observando a influência das diferentes cinzas neste aspecto.

### **1.3 JUSTIFICATIVAS**

Considerando a grande contribuição da indústria cimenteira no consumo de recursos naturais e na emissão de gases intensificadores de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), fica evidente a necessidade de alternativas que visem mitigar os impactos ambientais causados por esse setor. Assim, a substituição do cimento Portland por resíduos com propriedades pozolânicas, como a cinza do bagaço de cana-de-açúcar e a cinza da casca de arroz, se torna uma alternativa interessante, tanto em função da redução do consumo de recursos naturais e emissão de gases, quanto na minimização dos impactos oriundos da disposição destes resíduos no meio ambiente.

Além disso, o grande volume de resíduos agroindustriais gerados no Brasil torna a possibilidade do uso desses resíduos em sistemas cimentícios ainda mais atrativo. Segundo a CONAB (2017), o Brasil produziu na safra de 2016 mais de meio bilhão de toneladas de cana-de-açúcar. Só no município de Campos dos Goytacazes – RJ, foram moídos, no mesmo ano 700 mil toneladas de cana, gerando aproximadamente 5 mil toneladas de cinza do bagaço não aproveitados, conforme dados a Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro (COAGRO, 2017).

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 1.2) destaca-se, portanto, pela sua grande disponibilidade, produção descentralizada e composição química adequada (PAYÁ *et al.*, 2002; GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2008a; CORDEIRO e KURTIS, 2017). O uso da cinza em substituição parcial ao cimento demonstrou ter efeitos positivos nas propriedades mecânicas (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2018), durabilidade (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2008b) e reologia (CORDEIRO *et al.*, 2008b; CORDEIRO *et al.*, 2012) de concretos e

argamassas. No entanto, como mencionado anteriormente, a eficácia da CBCA como pozolana depende de algumas propriedades do material, como teor de sílica, amorfismo da cinza, tamanho das partículas e superfície específica (CORDEIRO *et al.*, 2008a; SOARES *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017).



Figura 1.2 – Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

Dessa forma, para melhor entendimento e aplicação da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como pozolana, é importante um estudo detalhado de suas características e a influência destas na hidratação, retração autógena e resistência mecânica de sistemas cimentícios.

#### **1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

O presente trabalho encontra-se organizado em 5 capítulos. No primeiro, é feita uma introdução ao tema e descrição dos objetivos da pesquisa.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica referente ao tema. Inicia-se com um breve histórico do cimento Portland, assim como seu uso, vantagens, composição e química de hidratação. Em seguida, disserta-se sobre as adições minerais (definição e os efeitos físicos e químicos que acarretam), definição de pozolanas, exemplos de utilização e a forma como estas reagem com os materiais



cimentícios (reações pozolânicas). Subsequentemente, é feito um breve apanhado histórico da cana-de-açúcar e seus resíduos, com ênfase na cinza do bagaço (objeto deste estudo) e seu uso como pozolana em sistemas cimentícios. Por fim, o capítulo trata das retrações química e autógena, apresentando as diferenças entre elas e as suas respectivas definições.

No capítulo 3 são apresentados os materiais que serão utilizados na pesquisa, uma descrição dos métodos de ensaios empregados para a caracterização do cimento e adições minerais e avaliação da hidratação, retração autógena e resistência mecânica dos sistemas cimentícios. Além disto, apresenta o método de preparação das pastas e microconcretos e o método estatístico adotado para a análise de alguns resultados.

O capítulo 4 trata dos resultados obtidos para os diferentes ensaios descritos no capítulo anterior, assim como discussões geradas a partir dos resultados.

No capítulo final são feitas considerações finais sobre as conclusões obtidas no trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 CIMENTO PORTLAND E REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO**

Cimento, no seu sentido geral, pode ser definido como um material com propriedades adesivas e coesivas que o fazem capaz de unir partículas ou fragmentos de agregados na forma de uma unidade compacta (NEVILLE, 2016). Desde a antiguidade materiais cimentícios vem sendo usados em construções. Os antigos Egípcios utilizavam misturas com gesso, e os Gregos e Romanos foram responsáveis pelo primeiro concreto, à base de calcário calcinado, água, areia e fragmentos de pedra ou tijolos. Foram também os Romanos que incorporaram o uso de cinza vulcânica na cal, permitindo que as misturas pudessem ser usadas em construções submersas. No século XVIII, descobriu-se a cal hidráulica, obtida a partir da calcinação de uma mistura de calcário e argila. Essa descoberta levou ao desenvolvimento de outros cimentos hidráulicos, culminando na patente para o cimento Portland, obtida pelo construtor Joseph Aspdin, em 1824 (KLEMM, 1989).

Hoje, o termo cimento Portland é usado para descrever o material obtido pela queima, à temperatura de clínquerização (cerca de 1450°C), de uma mistura formada por materiais calcários, argilosos e outros que contenham sílica, alumina e óxidos de ferro, e pela posterior moagem do clínquer resultante (NEVILLE, 2016). Seu uso, juntamente com agregados naturais e água, produz o concreto, que é a base da engenharia estrutural moderna, juntamente com o aço. Para que adquira sua resistência mecânica, o cimento Portland deve passar por reações de hidratação que o tornam um material aglomerante. Em outras palavras, o contato da água com os compostos do cimento forma produtos hidratados que, com o tempo, resultam em um material rígido e resistente.

A química de hidratação do cimento refere-se às reações que ocorrem entre os seus compostos e a água, resultando em mudanças químicas e físico-mecânicas do sistema (ODLER, 1998). METHA e MONTEIRO (2014) explicam que nos momentos iniciais ocorre dissolução de compostos anidros, os produtos hidratados se precipitam e, por fim, são formados os hidratos. Este mecanismo é chamado de

dissolução-precipitação. Posteriormente ocorrem as reações denominadas topoquímicas, que são reações no estado sólido.

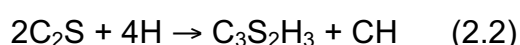
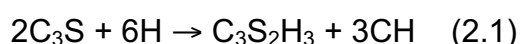
O cimento é constituído tipicamente por quatro compostos, como mostra a Tabela 2.1, que também apresenta as denominações específicas que alguns óxidos recebem em pesquisas sobre cimento Portland. O principal constituinte é o silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), conhecido como alita, que representa de 50 a 70% do clínquer. O C<sub>3</sub>S possui rápida hidratação e forma silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e também cristais de hidróxido de cálcio (CH). O C<sub>3</sub>S é muito importante no desenvolvimento de resistência nas idades iniciais e tempos de início e fim de pega (BULLARD *et al.*, 2011).

Tabela 2.1 – Compostos principais do cimento Portland (NEVILLE, 2016).

Nome do Composto	Composição	Abreviação*
Silicato tricálcico ( <i>alita</i> )	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Silicato dicálcico ( <i>belita</i> )	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Ferroaluminato tetracálcico ( <i>ferrita</i> )	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF

\*Nomenclatura adotada na química do cimento:  
A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; C = CaO ; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; H = H<sub>2</sub>O ; S = SiO<sub>2</sub>

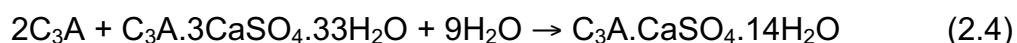
Outro composto, que representa de 15 a 30% do clínquer, é o silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S) ou belita. Sua reação forma menos hidróxido de cálcio e é mais lenta, contribuindo para a resistência nas idades mais avançadas (TAYLOR, 1997). As Equações (2.1) e (2.2) mostram as reações de hidratação do C<sub>3</sub>S e do C<sub>2</sub>S, respectivamente. As equações foram utilizadas como referência, não como equações estequiométricas exatas.



As principais diferenças entre o C-S-H formado nas duas reações são a relação cálcio/sílica e o teor de água quimicamente combinada. O C-S-H é o principal

responsável pelas propriedades de pega e endurecimento do cimento, enquanto o hidróxido de cálcio contribui pouco devido à sua baixa superfície específica (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), embora em menor quantidade comparado aos silicatos, tem reações rápidas com a água, resultando em endurecimento prematuro e liberação de grande quantidade de calor. Por isso, de modo a retardar essa rápida reação, é feita a adição ao clínquer de compostos a base de sulfato de cálcio, usualmente gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). A gipsita, ao reagir com o  $C_3A$ , como mostrado na Equação (2.3), resulta na formação do sulfoaluminato de cálcio, comumente chamado de etringita (TAYLOR, 1997). A etringita é conhecida por apresentar a forma de pequenas agulhas prismáticas e por contribuir para o enrijecimento e desenvolvimento inicial da resistência. Com o avanço da hidratação, uma diminuição da concentração dos sulfatos ocorre e a etringita, que é instável, reage com o íon aluminato produzindo o monossulfato (KURDOWSKI, 2014), conforme Equação (2.4). O ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), ou ferrita, também reage rapidamente, mas exerce pouca influência no processo de hidratação da pasta. Sua composição pode modificar de acordo com as variações de Al e Fe (TAYLOR, 1997).



Conforme relatado por MEHTA e MONTEIRO (2014), a alta presença do hidróxido de cálcio, também chamado de portlandita, pode comprometer a durabilidade de pastas de cimento Portland sujeitas a ataques ácidos e por sulfatos. Uma solução para melhorar a resistência dessas pastas frente ao ataque químico é o consumo parcial do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas. Além do ganho de durabilidade, estas reações possibilitam a geração de mais silicato e/ou aluminato de cálcio hidratado, o que gera um ganho de resistência mecânica. Estas reações serão melhor explicadas no Item 2.2.

A evolução das reações que acontecem entre o cimento e a água pode ser aferida através do conceito de grau de hidratação ( $\xi$ ). O grau de hidratação constitui

um parâmetro objetivo para caracterizar a maturidade do sistema cimentício, e pode ser definido como a relação entre a quantidade de cimento hidratado e a quantidade total de cimento na mistura (SILVOSO, 2003), conforme Equação (2.5).

$$\xi = \frac{\text{Massa de cimento hidratado}}{\text{Massa total de cimento}}, \quad \xi \in [0,1] \quad (2.5)$$

Cabe ressaltar que a hidratação do cimento é constituída por diferentes reações, que envolvem os diversos compostos do cimento. O  $C_3S$  é o composto do cimento que mais contribui nas primeiras idades na evolução do grau de hidratação, por estar presente em maior quantidade e oferecer maior liberação de calor. As reações de hidratação do cimento, além de exotérmicas, são termo-ativadas, ou seja, o aumento da temperatura leva à uma evolução mais rápida das reações. Os demais compostos, presentes em menores quantidades, contribuem pouco na evolução do grau de hidratação, em comparação com o silicato tricálcico (COPELAND *apud* SILVOSO, 2003).

A determinação precisa da quantidade de cimento hidratado é uma tarefa complexa. Entretanto, através da técnica de difração de raios X é possível determinar a quantidade de cimento não hidratado e descrever a partir disso o grau de hidratação. Outras técnicas também permitem a determinação do grau, seja por meio da quantidade de água ligada no tempo (determinada por análise termogravimétrica), calor liberado (determinado por calorimetria), retração química, entre outras (PARROT *et al.*, 1990; YOGENDRAN *et al.*, 1991; GONÇALVES *et al.*, 2006; NEVILLE, 2016).

Com o avanço da hidratação e formação de mais produtos hidratados, ocorre a diminuição dos espaços porosos capilares e o número de contatos entre os grãos aumenta. Esse processo lento de endurecimento resulta no desenvolvimento da resistência mecânica do sistema. Existe, portanto, um grau de hidratação crítico abaixo do qual o sistema cimentício não apresenta nenhuma resistência (DE SCHUTTER e TAERWE, 1996; SILVOSO, 2003). Este grau, denominado patamar de percolação ( $\xi_0$ ), marca o tempo  $t$  em que o sistema deixa de se comportar como fluido e passa a se comportar como sólido (ACKER, 1988).

## 2.2 ADIÇÕES MINERAIS E REAÇÕES POZOLÂNICAS

As adições minerais podem ser classificadas, segundo MALHOTRA e MEHTA (1996), como materiais pozolânicos ou cimentícios utilizados como componentes do concreto. Estas adições, ao serem utilizadas juntamente com o cimento Portland, tem por objetivo proporcionar melhor desempenho ao sistema, além de reduzir custos de produção e impactos ambientais, visto que são normalmente obtidos a partir de resíduos industriais ou agroindustriais (CORDEIRO, 2006).

A incorporação das adições minerais ao concreto, em substituição parcial ao cimento Portland, pode resultar em diversas vantagens, como melhorias na trabalhabilidade, durabilidade e resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Para isso, entretanto, devem ser utilizados de forma apropriada. CORDEIRO (2006) ressalta que essas mudanças nas propriedades do sistema cimentício são resultados de efeitos físicos e químicos.

O primeiro efeito físico advindo das adições minerais é o efeito de diluição. Quando parte do cimento é substituído pela adição mineral, ou mesmo ocorre apenas um acréscimo deste no sistema, há uma diluição do cimento Portland na mistura, e conseqüente aumento da relação água-cimento efetiva (CORDEIRO, 2006). Esse efeito seria, isoladamente, negativo, visto que menos cimento implica menos produtos hidratados (LAWRENCE *et al.*, 2003).

O segundo efeito é o chamado efeito fíler. A incorporação de partículas finas e ultrafinas da adição mineral confere à mistura uma maior compacidade (CORDEIRO, 2006). A Figura 2.1 ilustra este efeito em uma pasta formada por cimento Portland, água, aditivo químico superplastificante e adição mineral bastante fina. A princípio, tem-se um sistema formado apenas pelo cimento e água (Figura 2.1-a), onde as partículas encontram-se aglomeradas, devido às forças atrativas de origem eletrostática (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Nota-se a presença de grandes vazios capilares, tornando o processo de hidratação mais lento. Empregando o aditivo superplastificante, há uma dispersão das partículas de cimento, contribuindo para uma maior hidratação, como mostra a Figura 2.1-b. Com o emprego conjunto dos aditivos químico e mineral à pasta (Figura 2.1-c), ocorre um preenchimento dos vazios entre as partículas de cimento, promovendo assim uma maior compacidade à mistura (CORDEIRO, 2006).

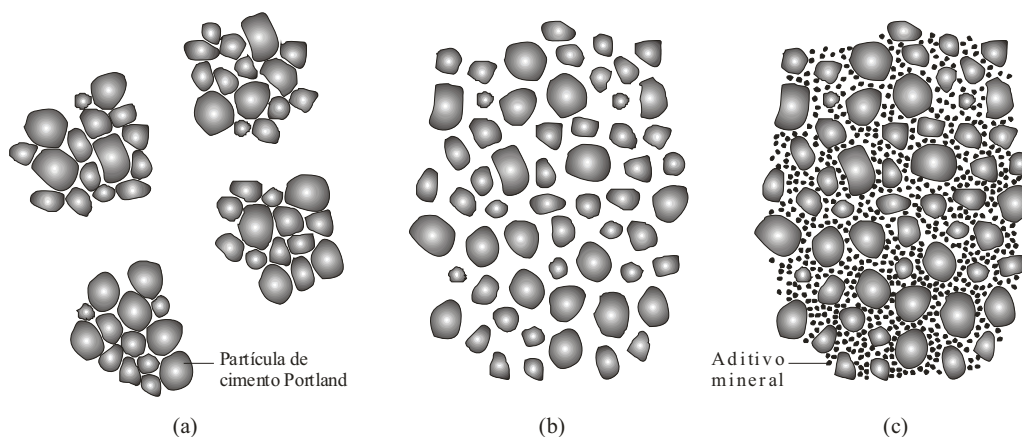


Figura 2.1 – Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas (a) sem aditivos, (b) com aditivo superplastificante e (c) com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (CORDEIRO, 2006).

O terceiro efeito físico em decorrência do uso de adição mineral é a nucleação heterogênea. Ao adicionar partículas muito finas ao cimento Portland, elas se alojam nos interstícios dos cristais de clínquer, aumentando a superfície efetiva de contato com o meio aquoso e atuando como locais de deposição de hidratos, o que acelera as reações de hidratação. As reações de hidratação dos compostos do clínquer ocorrem por meio de reações de superfície (topoquímicas), e por isso esse aumento da superfície de contato com a água desempenha um papel importante na hidratação (CORDEIRO, 2006).

Quanto aos efeitos químicos, estes acontecem quando a adição mineral utilizada possui propriedades cimentantes e/ou pozolânicas. Os materiais cimentantes são aqueles capazes de formar produtos aglomerantes, como o C-S-H, sem a necessidade do hidróxido de cálcio presente no cimento Portland. As reações pozolânicas, por outro lado, ocorrem entre os compostos quimicamente ativos (sílica e/ou alumina) da adição mineral, o hidróxido de cálcio (formado na hidratação dos silicatos do cimento Portland) e a água. Como citado previamente, pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos que, por si só, tem pouco ou nenhum valor cimentício, mas quando finamente moídos e na presença de água, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias (NBR 12653, 2015). A NBR 12653 (2015) classifica estes materiais em três classes, de acordo com a origem dos materiais,

como mostra a Tabela 2.2. A norma também impõe algumas exigências físicas e químicas para que estes materiais sejam classificados como pozolânicos (Tabela 2.3).

Tabela 2.2 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (2015).

<b>Classe</b>	<b>Materiais que atendem aos requisitos</b>
N	Pozolanas naturais, materiais vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas
C	Cinza proveniente da queima de carvão betuminoso
E	Cinza proveniente da queima de carvão sub-betuminoso e qualquer material que difere das classes anteriores

Tabela 2.3 – Exigências físicas e químicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para os materiais pozolânicos.

<b>Exigências físicas</b>	<b>Classe de Material</b>		
	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>E</b>
Material retido na peneira de 45 µm (% , máximo)	20	20	20
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle (% , mínima)	90	90	90
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias (MPa, mínima)	6,0	6,0	6,0
<b>Exigências químicas</b>			
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% , mínima)	70	70	50
SO <sub>3</sub> (% , máxima)	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% , máxima)	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% , máxima)	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis, em Na <sub>2</sub> O (% , máxima)	1,5	1,5	1,5

Ao serem acrescentadas à mistura, a sílica (SiO<sub>2</sub>) e/ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) amorfas, presentes no material pozolânico, reagem com o hidróxido de cálcio (CH), formando fases de C-S-H e também aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), conforme mostra a Equação (2.5) (TAYLOR, 1997). Eventualmente, em cadeias de C-S-H com baixa relação C/S e alumina presente pode haver formação de C-A-S-H. Isso foi observado em vários trabalhos em que foram usadas pozolanas com alto teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como relatado por CORDEIRO e SALES (2015).





Conforme MASSAZZA (1998), a atividade pozolânica envolve dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio disponível para reagir com a pozolana e a taxa com que tal reação acontece. Estes dois fatores dependem, de forma simplificada, da natureza das fases ativas da pozolana, teor de SiO<sub>2</sub> ativo na pozolana, área superficial da pozolana, relação de sólidos/água na mistura e temperatura (CORDEIRO, 2006).

Diversos métodos foram desenvolvidos para estimar a reatividade das pozolanas, quantificando a capacidade do material em formar produtos hidratados e sua influência nas propriedades do sistema cimentício. Técnicas como difratometria de raios X, análises termogravimétricas e análises químicas (Método de Chapelle e Fratini) permitem monitorar a quantidade de hidróxido de cálcio no sistema, ao longo do tempo. Outros métodos avaliam esta reatividade de forma indireta, por meio de resistência mecânica, condutividade elétrica, liberação de calor, entre outras.

### **2.3 CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

A cana-de-açúcar é uma planta originária da Ásia Meridional, cuja cultura é típica de climas tropicais e subtropicais e que pode ser adaptada a diferentes tipos de solo (HENRY e KOLE, 2010). É considerada um produto agrícola muito importante devido sua versatilidade de uso, sendo empregada *in natura*, sob a forma de forragem, para alimentação animal e também como matéria prima para a fabricação de outros produtos como a rapadura, aguardente, açúcar e álcool (COELHO, 2008).

A União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA, 2017) estima, a partir de dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), que em 2015 o cultivo de cana-de-açúcar ocupou mais de 10 milhões de hectares no país. A agroindústria açucareira é a atividade econômica mais antiga do Brasil, sendo o país reconhecido mundialmente como o maior produtor de cana-de-açúcar e de seus principais produtos, como açúcar e álcool (UNICA, 2017). A Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2017) estima que na safra 2015/2016 foram produzidos aproximadamente 660 milhões de toneladas de cana, com um incremento de 3,8% em relação à safra anterior.

A demanda por etanol hidratado cresceu no Brasil nos últimos anos, especialmente após o lançamento do motor flexível bicomcombustível para automóveis. De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2012), vinculada ao Ministério de Minas e Energia, a participação de veículos bicomcombustíveis deverá saltar de 48% em 2011, para aproximadamente 75% da frota total circulante de veículos leves em 2021, conforme ilustra o gráfico da Figura 2.2.

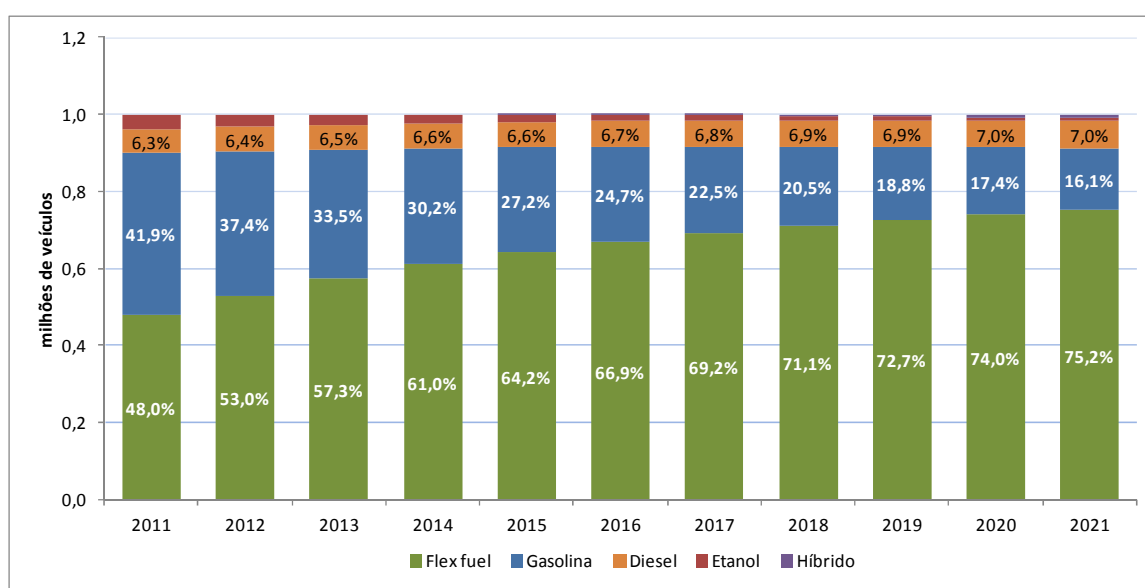


Figura 2.2 – Frota de veículos leves por tipo de combustível, com projeção até o ano de 2021 (EPE, 2012).

Para a produção do açúcar e álcool, toda a cana-de-açúcar é colhida, transportada em caminhões até uma usina e lavada para retirada de solo e impurezas provenientes da lavoura. Em seguida, é desfibrada e moída para extração do caldo, que é tratado para confecção do açúcar ou fermentado para confecção do álcool. Todo este processo gera diferentes resíduos, muitos dos quais são utilizados na própria usina. Durante a colheita, retiram-se folhas e pontas, reutilizadas como forragem ou na produção de energia, combustível (natural, briquetado, peletizado, enfardado), hidrólise, polpa de papel, celulose e aglomerados. Na lavagem da cana, a água utilizada é aproveitada para produção de biogás e de fertirrigação. Da atividade de extração do caldo gera-se o bagaço de cana-de-açúcar, usado para os mesmos fins das folhas e pontas, com exceção da forragem. A vinhaça, subproduto da destilação durante o processo de produção do álcool, é utilizada como fertilizante na

adubação dos canaviais. Por fim, a torta de filtro, subproduto do tratamento do caldo na produção do açúcar, e a levedura, vinda da fermentação do caldo na produção do álcool, são utilizadas na adubação da lavoura (CORDEIRO, 2006).

Dentre os resíduos citados, destaca-se o bagaço de cana (Figura 2.3) pela enorme quantidade gerada na agroindústria brasileira. Estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar, 280 kg de bagaço são gerados com 50% de umidade (EMBRAPA, 2017). Entretanto, o bagaço de cana-de-açúcar, a rigor, não deve ser chamado de resíduo, mas subproduto, visto que apresenta elevado potencial para uso em diversos produtos e aplicações (SANTOS, 2012). As próprias usinas de cana-de-açúcar utilizam de 60 a 90% de todo o bagaço como fonte energética (biomassa), alimentando as caldeiras e gerando energia elétrica (FAPESP, 2017). A Figura 2.4 mostra um fluxograma simplificado da produção da CBCA.



Figura 2.3 – Depósito de bagaço de cana-de-açúcar gerado em usina (CANA ONLINE, 2017).

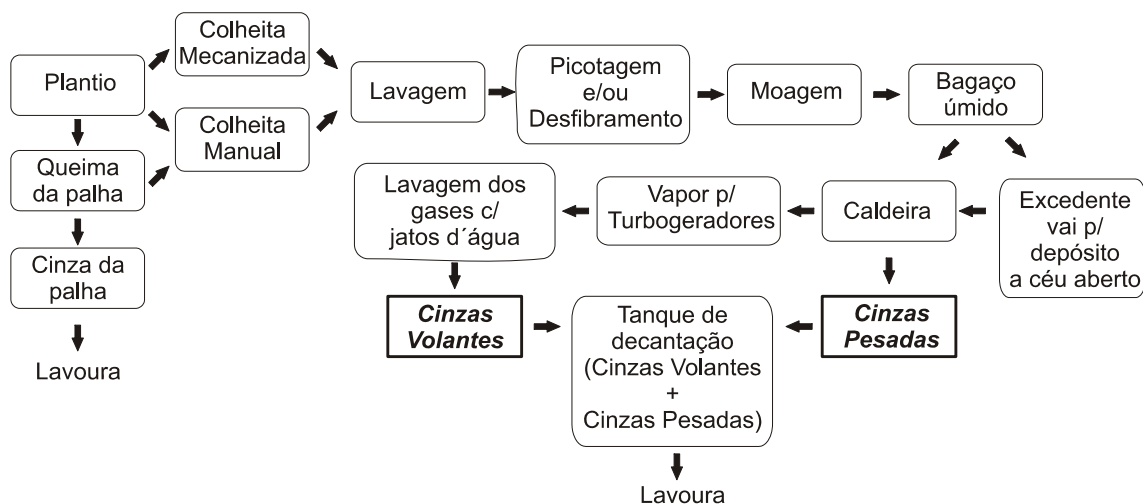


Figura 2.4 – Fluxograma simplificado da produção de CBCA (adaptado de FREITAS, 2005).

O emprego do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa passou a ser efetivamente explorado com a implementação do programa PROÁLCOOL, como uma alternativa para a crise do petróleo (NOVA CANA, 2017). Em 1990, a geração de energia advinda de biomassa recebeu novo incentivo no Brasil, com o lançamento do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia (PROINFA) e o Mercado de Créditos de Carbono, determinado pelo Protocolo de Kyoto (DANTAS FILHO, 2009). No ano de 2012, a energia elétrica gerada a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar totalizou aproximadamente 1.400 MW médios, fornecidos para o Sistema Interligado Nacional (SIN), segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2012). Toda essa energia fornecida à rede seria equivalente a poupar 6% da água nos reservatórios da Região Sudeste e Centro-Oeste no período seco e crítico para o sistema (UNICA, 2013). Nota-se, pelo gráfico da Figura 2.5, que o bagaço de cana é responsável por mais de 76% da geração de energia através de biomassa (ANEEL, 2017).

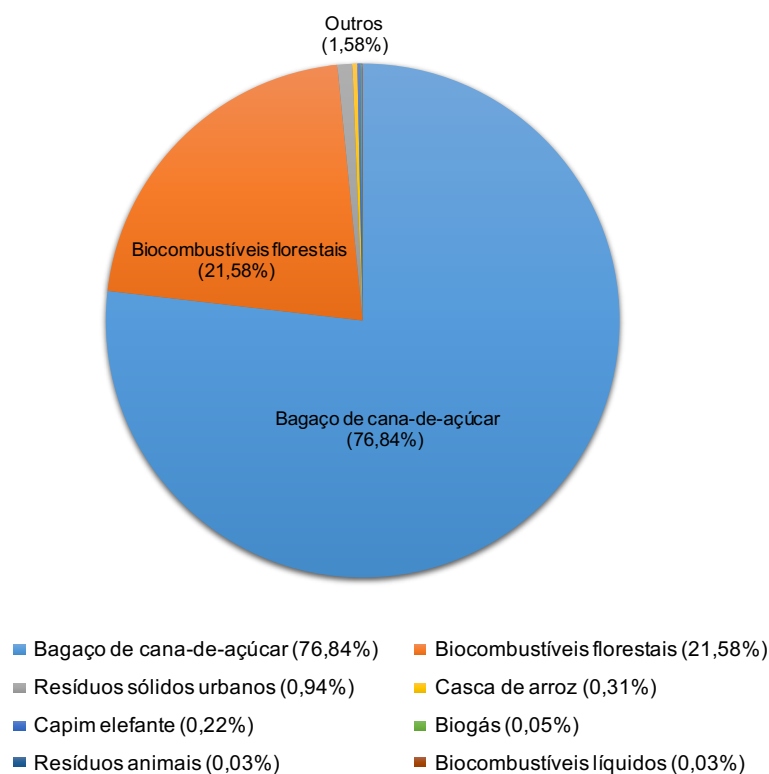


Figura 2.5 – Potência (em %) de diferentes biomassas utilizadas no Brasil (ANEEL, 2017).

O processo de combustão do bagaço para geração de energia elétrica, entretanto, gera um resíduo: a cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Calcula-se que cada tonelada de bagaço que alimenta as caldeiras produza cerca de 25 kg de cinza (FIESP/CIESP, 2001). Segundo FAIRBAIRN *et al.* (2010), o potencial brasileiro de geração da CBCA é de cerca de 4 milhões de toneladas por ano, considerando a produção atual de cana. A necessidade de destinar adequadamente esse resíduo, aliado à sua composição química adequada, motivaram diversos estudos que comprovaram vantagens no seu emprego como adição mineral em sistemas cimentícios (CORDEIRO, 2006).

A CBCA tem em sua composição química principalmente a sílica, em quantidades que ultrapassam, geralmente, 60% em massa (CORDEIRO, 2006). Diversos estudos evidenciam essa composição, com valores de sílica variando entre 63% (SINGH *et al.*, 2000) e 81% (CORDEIRO e KURTIS, 2017), conforme mostra a Tabela 2.4. Muitos estudos avaliaram também o potencial pozolânico da CBCA e suas similaridades com a cinza da casca de arroz, material com elevada reatividade pozolânica (MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000; PAYÁ *et al.*,

2002; CORDEIRO, 2006). Todavia, para o seu emprego como material pozolânico, a sílica precisa estar no seu estado amorfo, o que depende das condições de queima empregadas (CORDEIRO *et al.*, 2009a).

Tabela 2.4 – Composição química de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Composto	Composição (% em massa)			
	(MARTINERA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998)	(SINGH <i>et al.</i> , 2000)	(GANESAN, 2007)	(CORDEIRO e KURTIS, 2017)
SiO <sub>2</sub>	72,74	63,16	64,15	80,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	9,7	26,7	5,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,92	5,4	5,8	1,6
TiO <sub>2</sub>	0,32	-	-	0,3
CaO	7,99	8,4	0,8	3,1
MgO	2,78	2,9	0,6	-
SO <sub>3</sub>	0,13	2,87	-	1,5
K <sub>2</sub> O	3,47	-	2,6	6,3
Na <sub>2</sub> O	0,84	-	0,2	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,59	-	0,6	0,8
Perda ao fogo	0,77	6,9	4,9	0,4

O processo de queima possui um papel determinante na reatividade da cinza. Quando não executado de forma apropriada, pode gerar cinzas com elevado teor de carbono e presença de fases cristalinas, que são inertes. A cristalinidade do material é resultado da contaminação da cinza pelo solo ou ainda pelo processo de queima (CORDEIRO *et al.*, 2009a). Em um estudo para investigar cinzas do bagaço produzidas sob processos controlados, CORDEIRO (2006) observou, através de ensaios de difratometria de raios X, cinzas do bagaço de cana produzidas com tempo de residência de 6 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas de queima variando entre 400°C e 900°C. Os difratogramas mostraram que as cinzas queimadas a 400 e 500°C eram amorfas, enquanto cinzas queimadas a temperaturas mais elevadas, acima de 800°C, possuíam intensos picos cristalinos, como mostra a Figura 2.6.

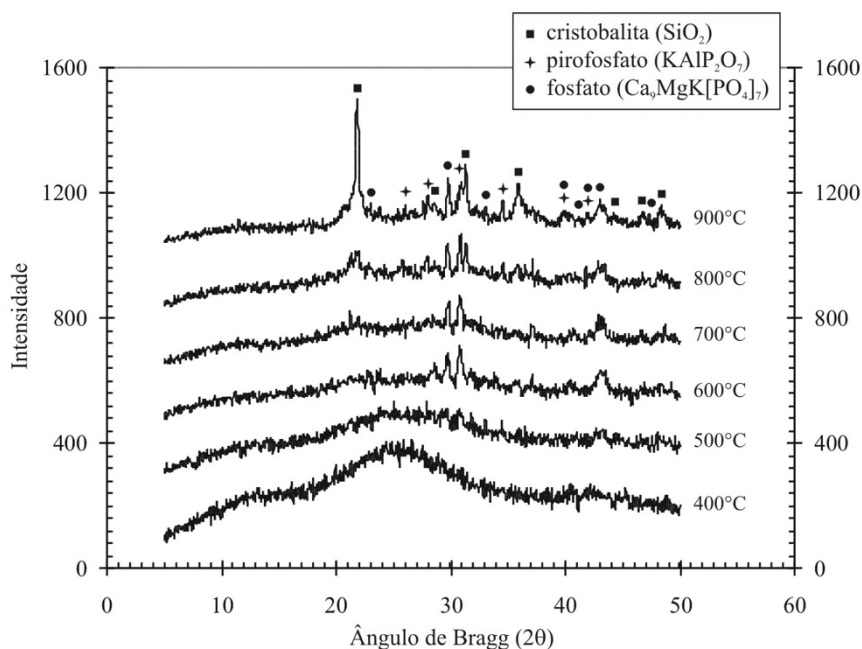


Figura 2.6 – Difractogramas de raios X de cinzas do bagaço produzidas com tempo de residência de 6 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C (CORDEIRO, 2006).

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998), após realizarem ensaios de difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura em pastas contendo cinza do bagaço e hidróxido de cálcio (30% de cinza e 70% de  $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ), observaram que houve consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no tempo e presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como principal produto formado nas reações pozolânicas. Por outro lado, as altas temperaturas de queima e a combustão incompleta influenciaram na reatividade da cinza. Em outro trabalho, CORDEIRO *et al.* (2009b) avaliaram a influência da temperatura de calcinação na morfologia e composição da CBCA. Após queima da cinza em diferentes temperaturas de calcinação, os autores observaram que a cinza calcinada à temperatura de 600°C durante 3 horas, após um patamar de 3 horas a 350°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, se mostrou favorável em relação à presença de sílica amorfa, baixo teor de carbono e elevada área de superfície específica.

Outro processo importante para garantir uma cinza de elevada reatividade é a moagem. Segundo CORDEIRO *et al.* (2008b), a distribuição granulométrica variável da cinza, característica de um sistema de obtenção sem qualquer controle, traz a necessidade de uma moagem para homogeneizar o material e aumentar sua superfície específica e, conseqüentemente, a atividade pozolânica. CORDEIRO *et al.*

(2008b), através de um estudo dos efeitos físico e pozolânico da CBCA, concluíram que a cinza com maior finura resultou em uma argamassa com melhor preenchimento dos vazios, e em consequência, maior resistência à compressão. Além disso, através do teste de índice de desempenho do cimento Portland (NBR 5752, 2014), a resistência mecânica da argamassa com CBCA foi consideravelmente maior que a resistência da argamassa com quartzo moído, material inerte. Em outro estudo, CORDEIRO (2006) mostrou a relação direta entre a moagem da CBCA, sua superfície específica e sua atividade pozolânica, como mostrado na Figura 2.7. Esses resultados comprovam que a reatividade da CBCA depende também do tamanho e finura das partículas.

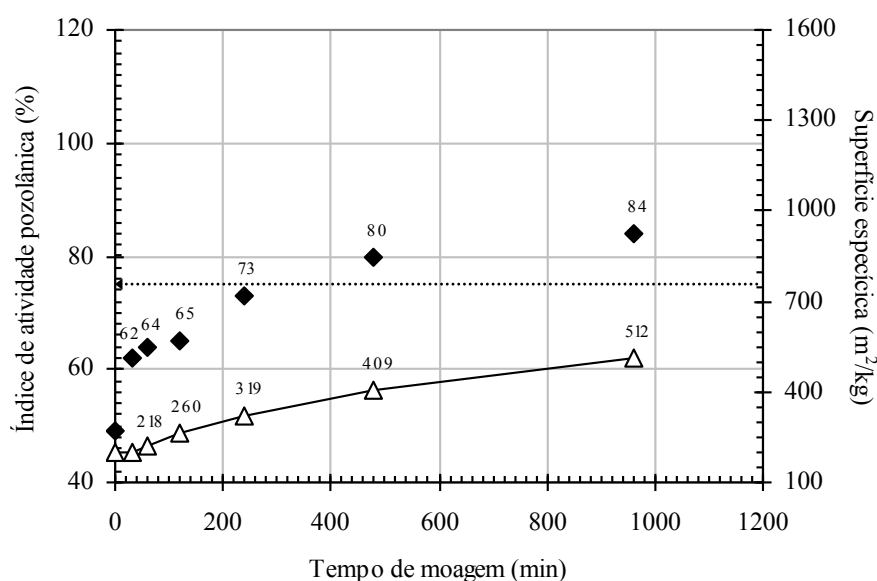


Figura 2.7 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica Blaine (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem rotativa (CORDEIRO, 2006).

Assim, fica evidente que a cinza residual do bagaço de cana de açúcar apresenta características que a tornam adequada ao emprego como adição mineral em sistemas cimentícios. Entretanto, fatores como a queima sem controle, variabilidade granulométrica, heterogeneidade do material e contaminações, devem ser levados em consideração. PÁDUA *et al.* (2011) estudaram as características físicas e químicas de diversas cinzas residuais do bagaço, obtidas em diferentes partes da caldeira. As cinzas passaram por diferentes processos de queima



controlada e moagem, e foram então caracterizadas através de ensaios de difração de raios X, espectrometria de fluorescência, atividade pozolânica e microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram que as cinzas produzidas em laboratório, que passaram por queimas e moagens controladas, são mais recomendadas para o uso parcial em concretos e argamassas.

## 2.4 RETRAÇÕES QUÍMICA E AUTÓGENA

A retração pode ser definida como uma variação volumétrica do material, que ao longo do tempo, tem seu volume reduzido. No concreto de cimento Portland, a retração está associada principalmente à perda de água, que ocorre desde seu estado fresco até idades mais avançadas. Entretanto, também podem ocorrer contrações volumétricas da pasta sem perda de água para o ambiente externo, num sistema sob temperatura constante e desconsiderando as deformações térmicas (TAZAWA *et al.*, 1995). Essas contrações volumétricas do sistema conservativo estão ligadas à dois mecanismos distintos: a retração química e a retração autógena.

Segundo BENTUR (2002), retração química é a redução de volume interno associada às reações de hidratação, visto que o volume absoluto dos produtos de hidratação é menor que o volume do cimento anidro e água somados. Este fenômeno foi observado por LE CHATELIER (1900) *apud* BOIVIN *et al.* (1999) ao fazer um experimento em que uma pasta de cimento e água foi introduzida em um recipiente de vidro provido de um tubo capilar. Em seguida, se introduzia água até meia altura do gargalo e o recipiente era fechado para evitar a evaporação. O experimento consistiu em registrar a queda gradual do nível de água, medida pelo abaixamento da coluna de água no tubo capilar. O autor supunha que a água excedente sobre a pasta assegurava a saturação completa da amostra. Esta foi a primeira avaliação experimental da redução de volume causada pela hidratação. Daí surge o termo “Contração Le Chatelier”, fenômeno físico-químico, decorrente do balanço volumétrico das reações de hidratação, que acontece quando a pasta está fluida e submetida à ação da pressão atmosférica. Este balanço volumétrico se dá, como explicado anteriormente, devido a soma dos volumes molares iniciais de água e do componente anidro ser maior que o volume molar dos hidratos formados. Na Figura

2.8 é possível observar que após completa hidratação do  $C_3S$  há uma redução de volume molar de 16,5% com relação a soma do  $C_3S$  anidro e água (SILVA, 2007).

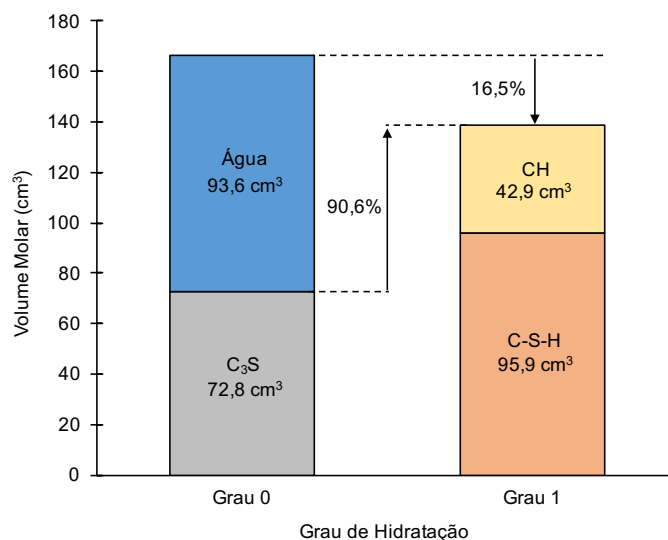


Figura 2.8 – Balanço de variação do volume molar durante a hidratação do  $C_3S$  (adaptado de SILVA, 2007).

Após um certo grau de hidratação, quando o material se torna suficientemente rígido para se opor às variações de volume, a diminuição de volume se torna incompatível com as deformações mecanicamente admissíveis pelo esqueleto mineral recém-formado (SILVA, 2007). O volume de poros não saturados da pasta de cimento, inicialmente saturados com água, aumenta, pela saída desta água para a hidratação. Este processo é chamado de autodessecação, e se traduz mecanicamente por uma retração global do material.

Assim, a retração autógena é consequência da redução da água livre nos poros, a qual migra para participar das reações de hidratação. Essa movimentação forma meniscos capilares cuja tensão superficial leva à contração da pasta (BALTHAR, 2004). Portanto, as deformações volumétricas químicas que acontecem a partir da hidratação do cimento Portland apresentam dois estágios bem distintos, provocados por mecanismos diferentes. O primeiro antes do patamar de percolação, quando o material possui comportamento de fluido, e o outro depois de atingido o patamar de percolação, quando o material tem comportamento sólido (SILVA, 2007).

Embora o mecanismo de retração autógena seja similar ao da retração por secagem, é importante diferenciar a autodessecação da secagem propriamente dita. A autodessecação ocorre devido à redução da água livre para as reações de hidratação, enquanto a secagem ocorre pela perda de umidade para o ambiente externo. A retração por secagem não tem, portanto, natureza química, como é o caso da retração autógena (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

DAVIS (1940) conduziu um dos primeiros estudos envolvendo retração autógena, denominada por ele, na época, de “variação autógena de volume”. O autor acreditava que a retração autógena seria pronunciada para concretos usados em barragens, o que não se provou verdadeiro, visto que os resultados indicaram deformações autógenas não maiores que  $100 \times 10^{-6}$ . Desde então, investigações feitas nessa área concluíram que os valores encontrados foram pequenos porque a relação água/cimento (*a/c*) utilizada em concretos de barragens era alta (TAZAWA e MIYAZAWA, 1995). Estudos recentes comprovam que, ao contrário da retração por secagem, a retração autógena tende a aumentar para baixas relações *a/c*. Por isso, em concretos de alto desempenho (CAD), que possuem baixas relações *a/c*, os valores de retração autógena são mais pronunciados, sendo a principal origem de variações volumétricas nas idades iniciais (HOLT, 2000).

De acordo com BENTZ e JENSEN (2004), a retração autógena é determinada, dentre outros fatores, pela composição da mistura. Portanto, ela muda segundo a composição do cimento, o uso de adições minerais, as finuras do cimento e da adição mineral e o conteúdo de agregado (TAZAWA e MIYAZAWA, 1995; JENSEN e HANSEN, 2004; LURA *et al.*, 2001) e também com certos parâmetros de mistura, como relação *a/c* (ou água/material cimentício) e consumo de cimento. TAZAWA e MIYAZAWA (1999) observaram que a retração autógena é muito dependente do tipo de cimento. Os cimentos Portland ricos em  $C_2S$  e com menor calor de hidratação apresentam menor retração autógena que cimentos Portland comuns. Em contrapartida, quanto maior o teor de  $C_3A$ , mais intensa será a autodessecação.

A finura do cimento também desempenha papel importante no mecanismo da autodessecação, por causa de sua influência na porosidade do material. Para um mesmo tempo de hidratação, e uma mesma relação *a/c*, um cimento mais fino proporciona uma rede porosa mais fina e a intensidade de variação capilar é possivelmente maior (SILVA, 2007). Além disso, de acordo com BULLARD *et al.*

(2011), quanto mais fino e maior for a superfície específica dos grãos de cimento, menor será a umidade interna e maior será a retração autógena.

O uso de agregados também tem influência na retração autógena. A interface entre os agregados e a pasta forma uma pressão contrária à do encolhimento da pasta, interferindo na retração (WU *et al.*, 2017). Os agregados leves também interferem na retração autógena, porém de outra forma. Por causa de sua porosidade, estes agregados podem absorver água em seu interior e funcionar como um agente de cura interna, reduzindo a autodessecação dos concretos (LIU *et al.* 2017; BYARD e SCHINDLER, 2010).

Em um estudo feito por KALINTZIS e KUPERMAN (2005) para avaliar a retração e a fluência de concretos de elevada resistência, os resultados mostraram o aumento da retração autógena para menores valores de  $a/c$ , conforme mostrado na Figura 2.9. O uso de superplastificante, por sua vez, causa um aumento da retração autógena, em virtude da melhor dispersão das partículas de cimento e aumento da taxa de reação de hidratação na matriz cimentícia (HOLT, 2005).

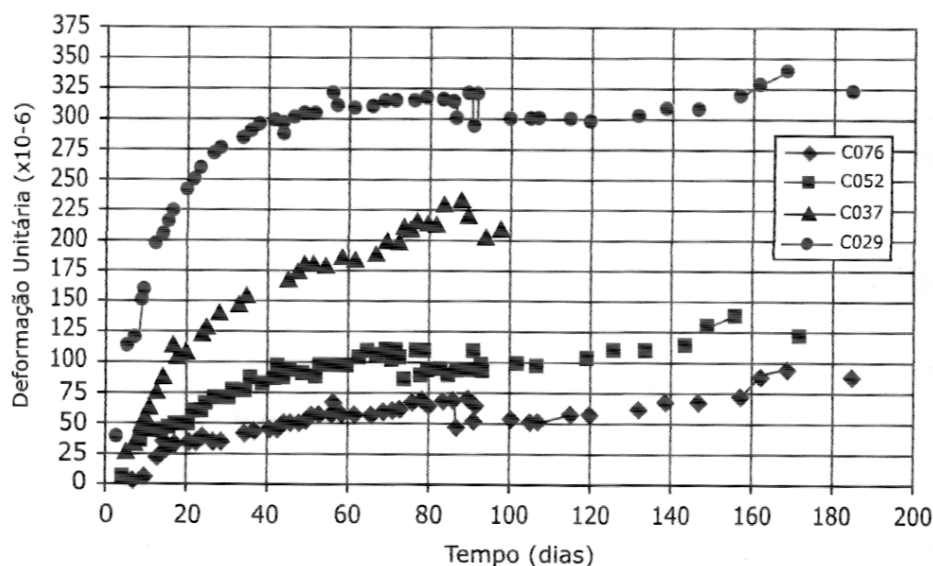


Figura 2.9 – Evolução da retração autógena com o tempo, para concretos com  $a/c$  de 0,29 (C029), 0,37 (C037), 0,52 (C052) e 0,76 (C076) (adaptado de KALINTZIS e KUPERMAN, 2005).

O uso de adições minerais, em geral, tende a contribuir para o aumento da retração autógena, em virtude da melhora no empacotamento da pasta (SILVA, 2007).

O refinamento dos poros da matriz cimentícia aumenta as tensões capilares, o que ocasiona em uma maior autodessecação. Além disso, o hidróxido de cálcio tem um efeito similar aos agregados, restringindo a retração (ZHANG *et al.*, 2003). Assim, o consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas confere um aumento do refinamento e perda de um elemento que ajuda na restrição à retração.

ZHAO *et al.* (2017) estudaram o efeito combinado da cinza volante e da escória granular de alto forno na retração autógena. Os autores observaram que o uso de adições minerais proporcionou aumento da retração autógena, em relação à mistura de referência, mas que o uso de maiores teores de cinza volante reduziu a retração. Este comportamento se deu possivelmente pelo formato esférico da cinza volante, incapaz de absorver água, e também pelos seus teores mais elevado de  $SO_3$ , contribuindo na produção de etringita, que é expansiva. Em outro estudo, realizado por IGARASHI *et al.* (2000), os concretos com adição de sílica ativa apresentaram maior retração autógena, em comparação com um concreto sem substituição, independente da relação a/c (Figura 2.10).

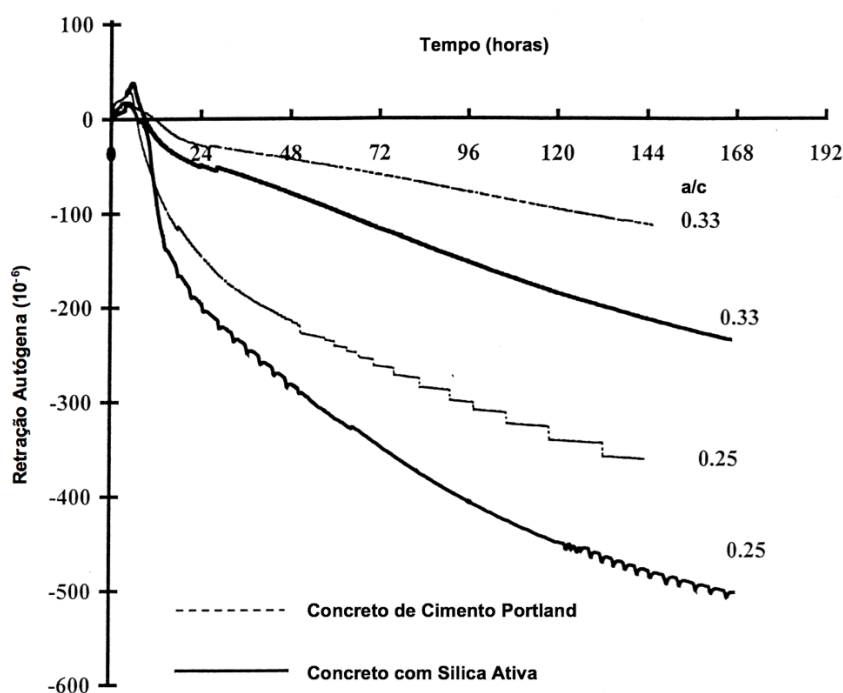


Figura 2.10 – Curvas de retração autógena por idade de concretos de alta resistência (adaptado de IGARASHI *et al.*, 2000).

Em estudo de concretos com cinza da casca de arroz, VAN *et al.* (2010) observaram valores de retração autógena menores que os obtidos para concretos com sílica ativa. Os autores atribuíram esse decréscimo na retração à água retida no interior dos poros da cinza da casca de arroz, que é liberada no decorrer da hidratação, reduzindo assim a tensão capilar entre os grãos (JENSEN e HANSEN, 2002). Entretanto, VAN *et al.* (2010) também perceberam que houve um aumento da retração à medida que se diminuía a granulometria da cinza. Isso pode ocorrer porque, à medida que se quebram os grãos da cinza, esta vai perdendo sua estrutura porosa.

Com base na revisão apresentada, fica evidente que a CBCA tem grande potencial para o seu uso em substituição parcial ao cimento. Além disso, a influência da CBCA em sistemas cimentícios está diretamente ligada as suas características, que possuem grande variabilidade em virtude do processo de produção da cinza. Poucos trabalhos discutem de forma categórica as diferenças químicas e mineralógicas entre cinzas distintas, e qual a influência dessas características na hidratação de sistemas cimentícios. Ao tratar da retração autógena em sistemas cimentícios, e da influência de cinzas agroindustriais nesse fenômeno, a lacuna na literatura é ainda maior. Sabe-se que o uso de adições minerais, em geral, tende a contribuir para o aumento da retração autógena, sobretudo pelo aumento de empacotamento da pasta. Contudo, a variabilidade nas características da CBCA pode resultar também em diferentes comportamentos do sistema, em se tratando de retração autógena.

## CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi organizado em quatro etapas, que tratam da produção dos materiais, sua caracterização, estudo de hidratação em pastas e estudo de retração autógena e resistência mecânica em microconcretos. A Figura 3.1 ilustra de forma detalhada as diferentes etapas do trabalho.

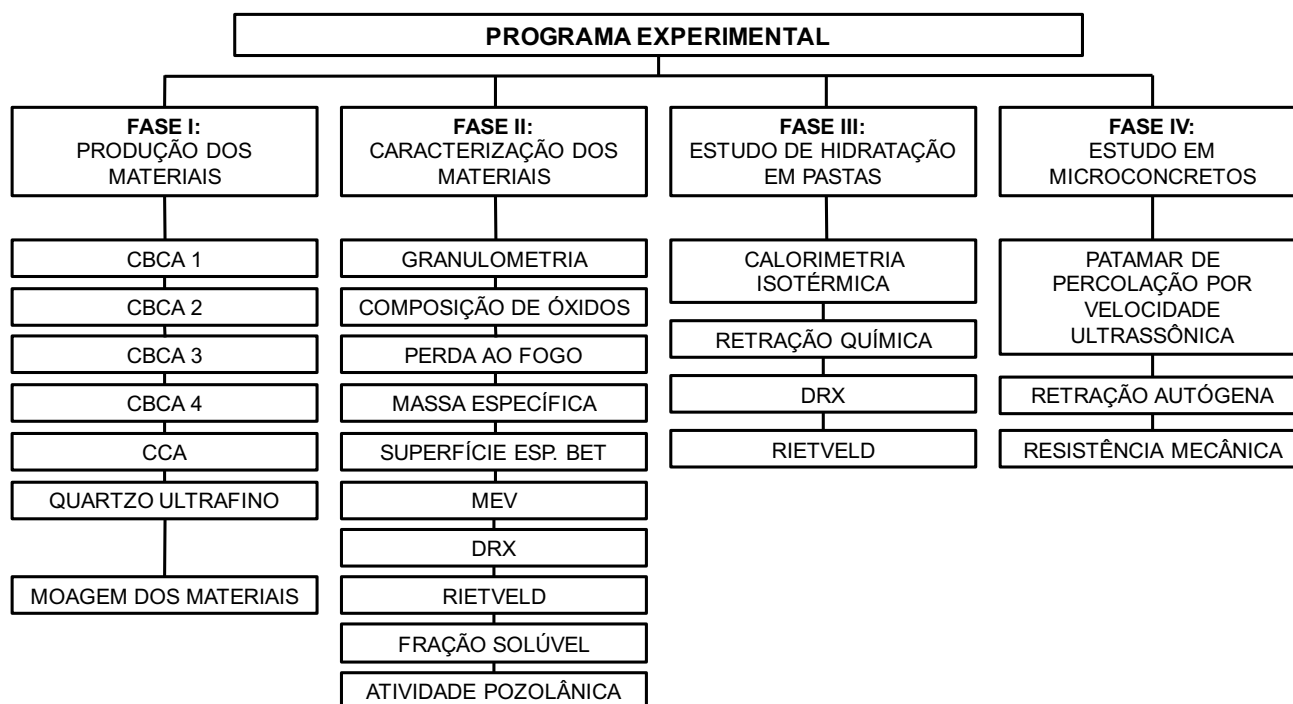


Figura 3.1 – Organograma do programa experimental utilizado.

### 3.1 CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Com vista em um melhor entendimento da influência da CBCA na hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios, quatro cinzas do bagaço, com diferentes composições química e mineralógica, foram utilizadas neste estudo. Todas as cinzas utilizadas foram originadas a partir de cinzas residuais coletadas junto a indústrias que utilizam o bagaço da cana-de-açúcar como biomassa em processos de co-geração de energia elétrica. A denominação de cinza residual se refere aos materiais

produzidos sem controle das condições de queima, ao contrário do que é feito nas cinzas produzidas em laboratório. De modo a facilitar a apresentação dos resultados e discussões, as cinzas produzidas foram denominadas CBCA1, CBCA2, CBCA3 e CBCA4.

A CBCA1 foi coletada na unidade sucroalcooleira Companhia Açucareira Usina Barcelos, localizada na região Norte do Estado do Rio de Janeiro, e foi utilizada previamente em estudo de CORDEIRO (2006). A cinza residual foi proveniente da queima do bagaço de cana em caldeiras em temperaturas entre 600° e 800°C, e sua coleta foi realizada durante a limpeza dos salões das caldeiras. Após coletada, a cinza foi seca em estufa por 24 h a temperatura de 100°C, homogeneizada e particionada. Cabe ressaltar que, durante a coleta, optou-se pela seleção de cinzas de coloração mais clara, indicativo de que as cinzas possuíam menor teor de carbono (CORDEIRO, 2006). Por fim, a cinza passou por processo de cominuição, que será melhor explicado no item 3.4. A Figura 3.2 mostra a CBCA1 após cominuição.

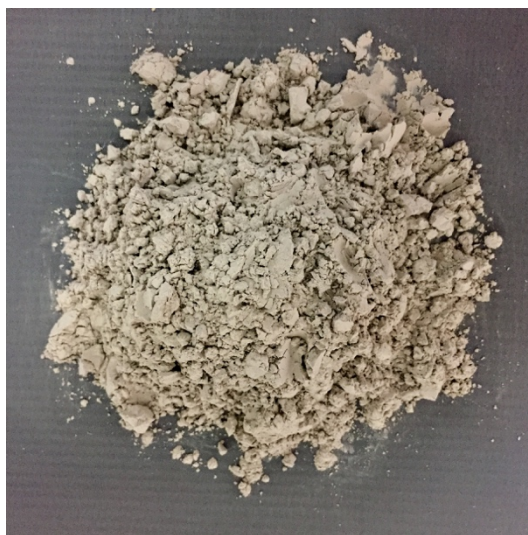


Figura 3.2 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 1 (CBCA1).

A segunda CBCA utilizada neste trabalho foi gerada a partir de cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar coletadas na Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro (COAGRO), localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ (Figura 3.3). A cinza coletada na usina foi resultado da queima do bagaço em caldeira em temperaturas próximas de 800°C.





Figura 3.3 – Usina COAGRO, localizada no município de Campos dos Goytacazes/RJ (BARROSO, 2011).

Depois de coletada, a cinza residual foi seca em estufa de laboratório à 100°C por 24 horas, homogeneizada e particionada. Em seguida, a cinza foi calcinada em forno tipo mufla (Figura 3.4), usando as condições de queima estabelecidas por CORDEIRO *et al.* (2009b). Neste caso, a queima foi realizada em dois patamares de temperatura, 350°C e 600°C, respectivamente, com tempo de residência de 3 h em cada patamar e taxa de aquecimento de 10°C/min (BARROSO, 2011). A cinza também passou por moagem, detalhada no item 3.4, e a cinza final gerada, CBCA2, é mostrada na Figura 3.5.



Figura 3.4 – Queima de cinza residual em forno tipo mufla do Nexmat/LECIV/UENF para produção da CBCA2.



Figura 3.5 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 2 (CBCA2)

A CBCA3 foi produzida a partir de uma cinza residual proveniente do reator de fuligem por via úmida (Figura 3.6) da COAGRO. Esta cinza residual, após coleta, foi seca em estufa por 24 h a 100°C.



Figura 3.6 – Coleta da CBCA no reator de fuligem da Usina COAGRO.

Para produção da CBCA3, a cinza residual passou por queima em um forno rotativo. O forno rotativo tem a capacidade de incinerar grande quantidade de resíduos e o tempo de residência do material dentro do equipamento pode ser ajustado a partir da rotação do forno, sua inclinação e taxa de alimentação (LIU e SPECHT, 2006). Outra vantagem é a presença de fluxo de ar durante a queima, o que auxilia na liberação do carbono.

O forno utilizado, mostrado na Figura 3.7, possui 3 metros de comprimento (ANDREÃO, 2018). O corpo do reator (Figura 3.8) possui diâmetros interno e externo de 165 mm e 180 mm, respectivamente, e o seu comprimento é de 190 cm, com zona central de aquecimento medindo 75 cm. A cinza residual foi queimada à temperatura de 500°C. A inclinação do equipamento foi fixada em 3%, sua rotação foi mantida em 1,72 rpm e o fluxo de ar foi definido como 28 l/min. O tempo total de residência da amostra foi de 1 hora. Após calcinação, a cinza foi moída (item 3.4) e a cinza final, CBCA3, é mostrada na Figura 3.9. Cabe ressaltar que as condições de queima foram adotadas com base nos estudos de ANDREÃO (2018).



Figura 3.7 – Planta piloto de calcinação: forno rotativo (ANDREÃO, 2018).



Figura 3.8 – Detalhe do corpo do reator e do revestimento do forno (ANDREÃO, 2018).



Figura 3.9 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 3 (CBCA3).

Para produção da CBCA4 também foi utilizada uma cinza residual coletada no reator de fuligem por via úmida da COAGRO. A cinza residual, após coleta, foi lavada com água em um tanque (Figura 3.10), onde a cinza mais leve foi separada da mais densa por fracionamento densimétrico (ANDREÃO, 2018), ou seja, a amostra utilizada neste trabalho foi a fração sobrenadante da cinza (equivalente a cerca de 60% da amostra original, em massa). A parcela da cinza que sedimentou foi descartada. Essa separação foi feita com o objetivo de eliminar o máximo possível do quartzo presente na cinza residual, visto que o quartzo tem maior densidade que a cinza residual. A Figura 3.11 mostra um esquema detalhando o processo de fracionamento densimétrico.



Figura 3.10 – Tanque para separação densimétrica da cinza residual.

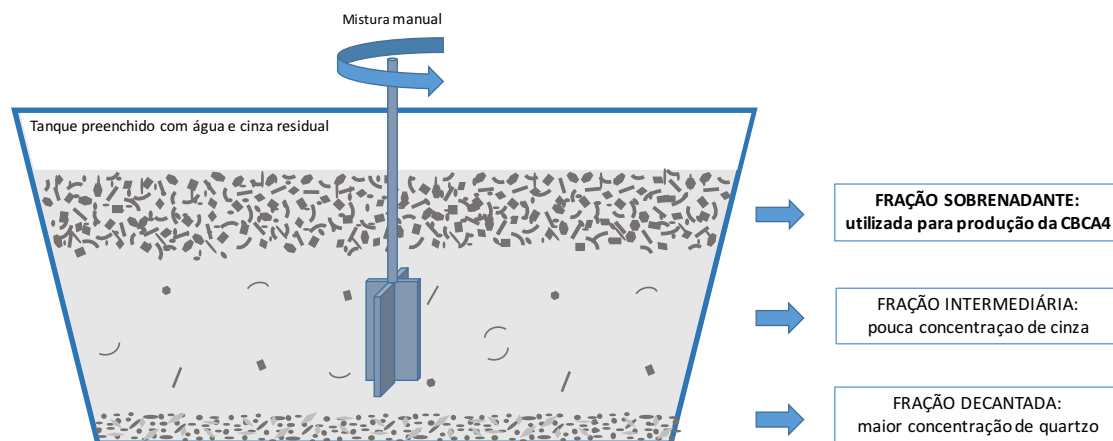


Figura 3.11 – Esquema ilustrativo do processo de separação densimétrica utilizado.

Após essa separação, a parcela de cinza sobrenadante foi seca em estufa, por 24 h à temperatura de 100°C. Em seguida, o material foi submetido à lixiviação controlada em solução de ácido clorídrico (HCl) 1 N, sob aquecimento a 90°C por duas horas (Figura 3.12), para extração de impurezas. Após a lixiviação, a cinza foi lavada em água deionizada (20 litros) para remoção de todo ácido, filtrada e novamente seca em estufa por 24 h a 100°C. O ataque ácido solubiliza elementos contaminantes, que durante a lavagem sequencial são removidos, proporcionando a obtenção de amostra livre de impurezas após calcinação (DELLA *et al.*, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2017a).



Figura 3.12 – Lixiviação da cinza residual em ácido clorídrico (HCl) 1 N a 90°C por 2 h.

A cinza residual lixiviada passou, subsequentemente, por queima a 600°C em forno tipo mufla, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 h, e, por fim, moagem, detalhada no item 3.4. A Figura 3.13 mostra a cinza produzida, CBCA4.

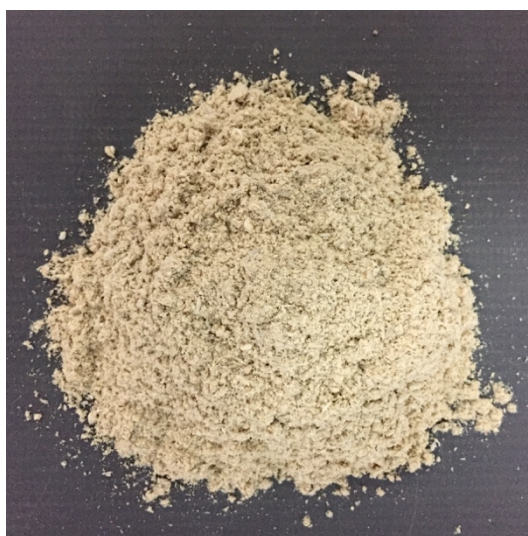


Figura 3.13 – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar 4 (CBCA-4).

Um resumo de todo o processo de produção das cinzas é mostrado no organograma da Figura 3.14.

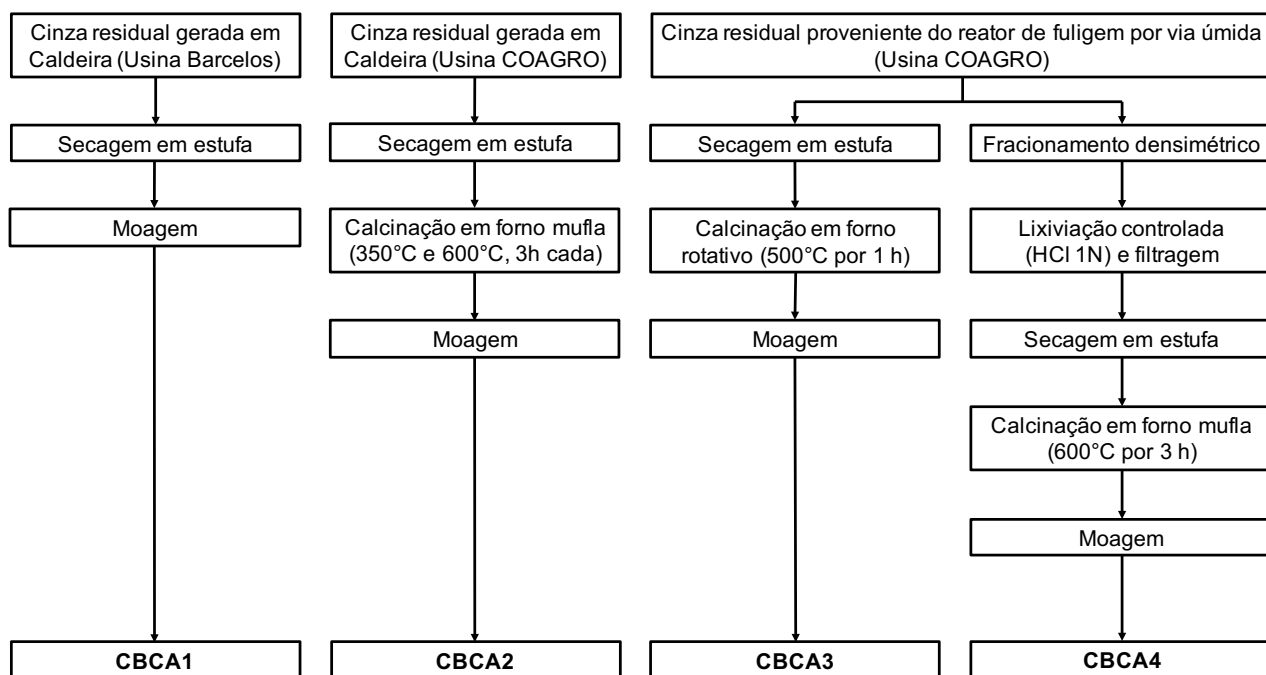


Figura 3.14 – Organograma da produção das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

### 3.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ DE ELEVADA REATIVIDADE

Embora o presente trabalho tenha como objetivo avaliar o uso de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, uma cinza da casca de arroz (CCA) foi usada para fins de comparação por se tratar de um material pozolânico de origem natural e de elevada pureza. Essa mesma estratégia de comparação foi adotada por CORDEIRO e KURTIS (2017) em estudo sobre a hidratação de pastas com cinzas do bagaço com diferentes finuras.

Para produção da CCA foi utilizada uma casca de arroz (Figura 3.15) proveniente do município de Mogi das Cruzes-SP. Toda a casca foi lavada em água para retirada de eventuais impurezas e, posteriormente, seca em estufa por 24 h a 100°C. Em seguida, a casca foi submetida à lixiviação controlada (Figura 3.16) em solução de ácido clorídrico (HCl) 1 N, nas mesmas condições citadas para a CBKA4,



e então lavada em água deionizada para remoção de todo ácido. Ao fim da lavagem e filtragem (Figura 3.17), a casca foi novamente seca em estufa por 24 h a 100°C.



Figura 3.15 – Casca de arroz proveniente do município de Mogi das Cruzes/SP.



Figura 3.16 – Lixiviação da casca de arroz em ácido clorídrico (HCl) 1 N a 90°C por 2 h.



Figura 3.17 – Processo de lavagem em água deionizada e filtragem da casca de arroz lixiviada.

A partir da casca lixiviada, a CCA foi produzida em forno tipo mufla operando a  $600^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e tempo de residência de 3 h. Todo este processo permitiu a produção de uma CCA (Figura 3.18) com baixo teor de carbono e elevada concentração de sílica amorfa. A CCA também passou por moagem, detalhada no item 3.4

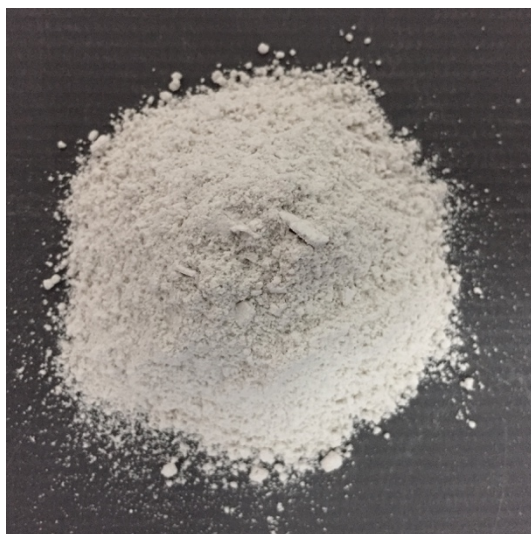


Figura 3.18 – Cinza da casca de arroz (CCA).

### 3.3 QUARTZO ULTRAFINO

Um quartzo ultrafino (Figura 3.19) foi empregado como material inerte padrão em consonância com estudos apresentados por CORDEIRO e KURTIS (2017) e HOPPE FILHO *et al.* (2017a). O material foi usado em substituição parcial ao cimento Portland nas pastas e microconcretos. Sendo um material inerte, devido à sua elevada cristalinidade, o quartzo não possui propriedades pozolânicas como a CBCA e a CCA, e seu uso possibilitou a avaliação dos efeitos puramente físicos de sua substituição, em comparação com os efeitos das demais adições minerais.

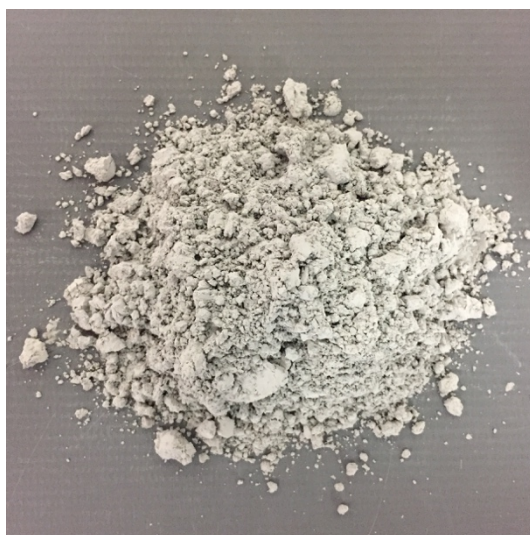


Figura 3.19 – Quartzo ultrafino (QTZ).

### 3.4 MOAGEM ULTRAFINA DAS ADIÇÕES MINERAIS

As cinzas e o quartzo foram cominuídos em moinho atritor Union Process (Figura 3.20) do LAMAV/UENF, com velocidade de 500 rpm. A carga moedora foi composta por aproximadamente 3 kg de esferas de aço de 2 mm de diâmetro e a cada moagem foram colocados 200 g de material a ser moído. Foram utilizados diferentes tempos de moagem e, após análise do tamanho de partículas em granulômetro a laser, foram determinadas as condições ótimas de moagem para cada material (CORDEIRO *et al.*, 2016). Um tamanho característico  $D_{50}$  próximo de 10  $\mu\text{m}$  foi definido para todos as adições minerais, com base nos resultados encontrados por

CORDEIRO e KURTIS (2017). É importante que a granulometria de todas as adições seja similar, para que os efeitos físicos das adições sejam semelhantes (CORDEIRO *et al.*, 2008b), permitindo uma avaliação mais precisa do efeito pozolânico e, conseqüentemente, da hidratação e retração autógena.

Como os materiais apresentam características intrínsecas diferentes, associadas à composição química dos materiais e às condições diferentes de queima das cinzas, os tempos de moagem foram diferentes para a produção das diferentes cinzas, como mostra a Tabela 3.1.



Figura 3.20 – Moinho atritor Union Process do LAMAV/UENF.

Tabela 3.1 – Tempo de moagem das adições minerais, em minutos.

<b>Material</b>	<b>Tempo de moagem (min)</b>
CBCA1	60
CBCA2	60
CBCA3	40
CBCA4	32
CCA	10
Quartzo	75

### 3.5 CIMENTO PORTLAND

O cimento usado neste trabalho foi o cimento Portland CPP Classe G (NBR 9831, 2008), que é utilizado em cimentação de poços petrolíferos no Brasil. Este cimento não possui adições minerais ou fíler calcário e, por isso, sua utilização permitiu maior precisão na avaliação da influência das adições minerais nas propriedades analisadas neste trabalho.

Os resultados de composição de óxidos por análise semi-quantitativa em espectrômetro de raios X (EDX-720 da Shimadzu), e também perda ao fogo, determinada conforme a NBR 5743 (1989), são mostrados na Tabela 3.2. A curva granulométrica do cimento é mostrada na Figura 3.21, e sua massa específica, determinada pelo método de *Le Chatelier* (NBR NM 23, 2000), foi de 3,17 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 3.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo do cimento Portland CPP classe G.

<b>Composto</b>	<b>Composição (%, em massa)</b>
CaO	69,1
SiO <sub>2</sub>	16,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7
K <sub>2</sub> O	0,5
SO <sub>3</sub>	3,7
Perda ao fogo	1,1

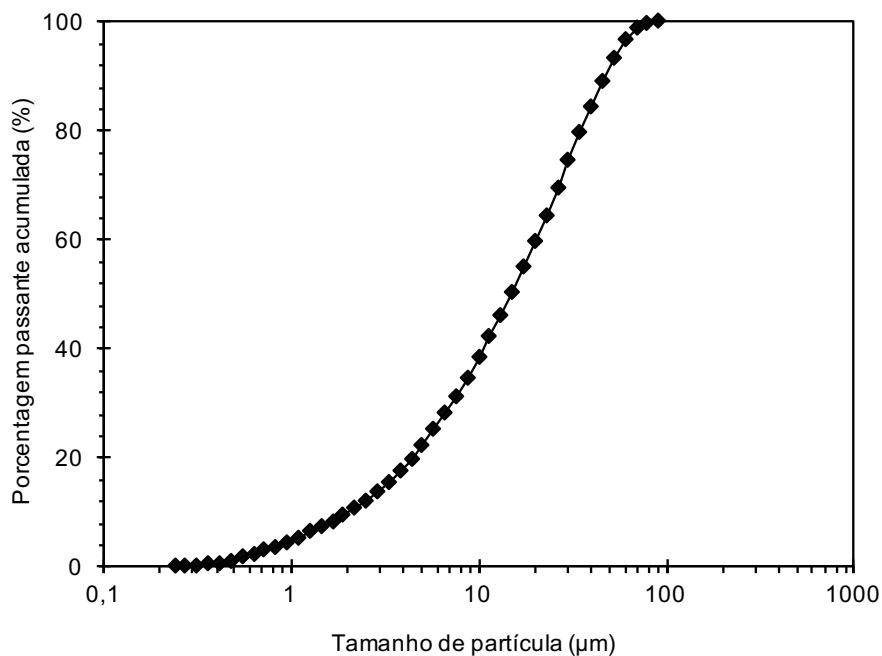


Figura 3.21 – Granulometria do cimento Portland CPP Classe G.

### 3.6 AGREGADO MIÚDO

O agregado miúdo selecionado para a produção dos microconcretos foi uma areia quartzosa média proveniente do Rio Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes-RJ. Antes de utilizada, toda a areia passou por homogeneização e quarteamento. A granulometria da areia, determinada conforme NBR NM 248 (2003), é exibida na Figura 3.22. O módulo de finura calculado da areia foi de 2,93. A sua massa específica, determinada de acordo com a NBR NM 52 (2009), foi de 2,56 g/cm<sup>3</sup>.

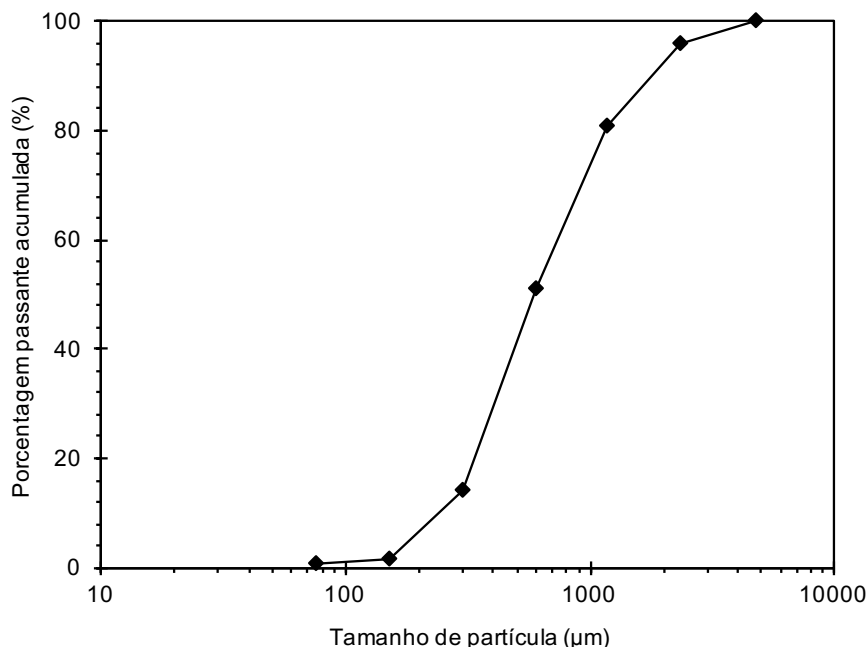


Figura 3.22 – Granulometria da areia utilizada na produção dos microconcretos.

### 3.7 ÁGUA E ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

A água utilizada no presente trabalho foi proveniente da concessionária Águas do Paraíba, responsável pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes-RJ. Antes de sua utilização, toda água passou por filtragem e deionização (ou desmineralização), que consiste na remoção de íons através de um sistema de resinas trocadoras de íons.

Na confecção das pastas e microconcretos foi utilizado um aditivo superplastificante a base de éter carboxílico modificado (Glenium 51, Basf) cuja massa específica é de  $1210 \text{ kg/m}^3$  e teor de sólidos é igual a 28,9% (em massa). O teor de sólidos foi determinado conforme ASTM C494M-16 (2016).

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Todos as adições minerais foram caracterizadas através de ensaios de granulometria a laser, massa específica, superfície específica BET, composição de óxidos, perda ao fogo, difratometria de raios X e fração solúvel. Ensaio de

condutividade elétrica foram utilizados para a avaliação da atividade pozolânica das diferentes cinzas e do quartzo (para confirmar o caráter inerte do material).

### 3.8.1 GRANULOMETRIA

A distribuição granulométrica das cinzas, quartzo e cimento Portland foi obtida através do ensaio de granulometria a laser com uso do equipamento Malvern Mastersizer 2000 (Figura 3.23), do Laboratório de Estruturas e Materiais (Labest) da COPPE/UFRJ. A dispersão foi feita em meio líquido, sendo água para as adições minerais e álcool isopropílico para o cimento Portland. O tempo de dispersão foi de 10 min, com 2 min de agitação com ultrassom (primeiro e último minutos).

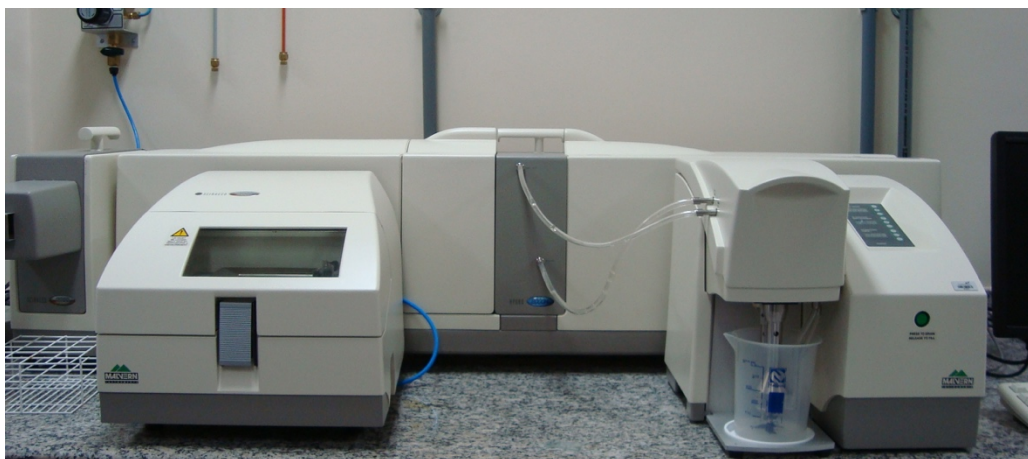


Figura 3.23 – Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000.

### 3.8.2 MASSA ESPECÍFICA

A determinação da massa específica das adições minerais se deu pelo ensaio de picnometria (Figura 3.24), de acordo com a NBR 6508 (1984). Os ensaios foram realizados no LECIV/UENF. Os picnômetros com cada material, depois de preenchidos parcialmente com água, foram fervidos a 90°C por 10 minutos para retirada de ar existente nas amostras. Foram determinadas as massas para no mínimo quatro temperaturas e a massa específica se deu pela média. Segundo a NBR 6508 (1984), os valores de ensaio só devem ser considerados satisfatórios quando a



discrepância em relação à média for menor que 2%. Para todas os ensaios foram realizadas réplicas.



Figura 3.24 – Pesagem do picnômetro com amostra para determinação da massa específica.

### 3.8.3 COMPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E PERDA AO FOGO

A composição de óxidos das adições minerais, assim como do cimento Portland, foi determinada através do ensaio semi-quantitativo de espectroscopia de raios X em equipamento EDX-720 da Shimadzu (Figura 3.25), do LECIV/UENF. As amostras foram previamente secas em estufa, à 100°C por 8 horas.



Figura 3.25 – Espectrômetro de fluorescência de raios X.

O valor de perda ao fogo das amostras foi determinado de acordo com os procedimentos prescritos na NBR NM 18 (2012). Cabe ressaltar que a perda ao fogo está condicionada à presença de matéria orgânica na forma de carbono livre (FUAD *et al.*, 1995). O ensaio consiste na queima da amostra em forno mufla a temperatura de 950°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 15 min. As amostras foram previamente secas em estufa, à 110°C por 8 horas. O valor da perda ao fogo é dado pela Equação (3.1) e o resultado foi obtido através da média de dois resultados.

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que,

PF é a perda ao fogo, em porcentagem;

$m_{110}$  é a massa, em gramas, da amostra seca a 110°C ( $\pm 10^\circ\text{C}$ );

$m_{950}$  é a massa, em gramas, da amostra seca a 950°C ( $\pm 50^\circ\text{C}$ ).

### 3.8.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado (CULLITY, 1978). Desta forma, o ensaio de difratometria de raios X possibilita a identificação das fases cristalinas das amostras. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), do Nexmat/LECIV/UENF (Figura 3.26), equipado com detector de alta velocidade (DTEX ultra) e porta amostra com agitação (*spinner*). Os dados foram coletados em ângulos  $2\theta$  entre 8 e  $70^\circ$  e os parâmetros de análise foram: tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, passo de  $0,02^\circ 2\theta$ , velocidade de  $5^\circ/\text{min}$  e tempo por passo de 0,24 segundos.



Figura 3.26 – Difratômetro de raios X Miniflex 600 Rigaku do Nexmat/LECIV/UENF.

Para realização dos ensaios as amostras foram secas em estufa, à  $100^\circ\text{C}$  por 8 horas, homogeneizadas manualmente em almofariz de ágata e prensadas em porta-amostras metálicos (Figura 3.27).



Figura 3.27 – Amostras preparadas para ensaio de difração de raios X.

Além da análise qualitativa das cinzas, foi aplicado o método de Rietveld nos espectros difratométricos para quantificação das fases constituintes (LIU e KUO, 1996). O método tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas cristalinas das fases componentes, sendo possível a determinação da proporção das fases (SCRIVENER *et al.*, 2004). Entretanto, a análise por Rietveld considera apenas fases cristalinas, cuja soma é normalizada para 100%, e por isso o método do padrão interno (JANSEN *et al.*, 2011) foi empregado em conjunto para quantificação das fases amorfas. O padrão interno utilizado foi o anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), com adição de 20%, em massa. As adições minerais e o padrão interno foram pesados em balança de alta precisão e cuidadosamente homogeneizados em almofariz de ágata. As amostras foram, então, prensadas nos porta-amostras metálicos.

Os parâmetros de análise foram os mesmos usados nas análises qualitativas, com adição de *spin*, e o software utilizado nas análises quantitativas foi o PDXL 2.0 (Rigaku). As informações cristalográficas necessárias para as análises por Rietveld foram retiradas dos arquivos de informações cristalográficas (CIF) do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), cujos códigos são mostrados na Tabela 3.3. A confiabilidade das análises foi balizada pelo fator de confiança GOF (*goodness of fitting*), buscando-se valor inferior a 2,0.

Tabela 3.3 – Estruturas cristalográficas utilizadas nas análises por Rietveld.

Mineral	Fórmula	Estrutura Cristalina	Código ICSD	Referência
Quartzo	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	Trigonal	200721	JORGENSEN, 1978
Cristobalita	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	Tetragonal	75303	DOWNS e PALMER, 1994
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trigonal	15840	BLAKE, 1966
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	Tetragonal	202242	BURDETT <i>et al.</i> , 1987

### 3.8.5 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa de uma amostra, e seu valor é geralmente expresso em metros quadrados por quilograma. O método de superfície específica BET, recomendado para materiais de elevada porosidade (NEVILLE, 2016), tem como base a relação entre a pressão do gás que está em equilíbrio com a superfície da amostra e o volume de gás adsorvido em sua superfície (BRUNAUER *et al.*, 1938). A partir da quantidade de gás adsorvido pode-se determinar a área superficial da amostra, através da Equação (3.2):

$$SE_{BET} = \frac{N \cdot V_0 \cdot A_m}{V_0 \cdot M} \quad (3.2)$$

Em que,

$SE_{BET}$  é a superfície específica;

N é número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ );

$V_0$  é o volume de gás adsorvido na monocamada;

$A_m$  é o volume molar do gás nas CNTP;

M é massa de amostra.

A superfície específica BET dos materiais foi determinada em ensaio de adsorção de nitrogênio em equipamento Tristar II 3020 da Micromeritics (Figura 3.28), no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram tratadas a 120°C sob

vácuo por 12 h e a adsorção de N<sub>2</sub> foi feita à temperatura do nitrogênio líquido (196°C negativos).

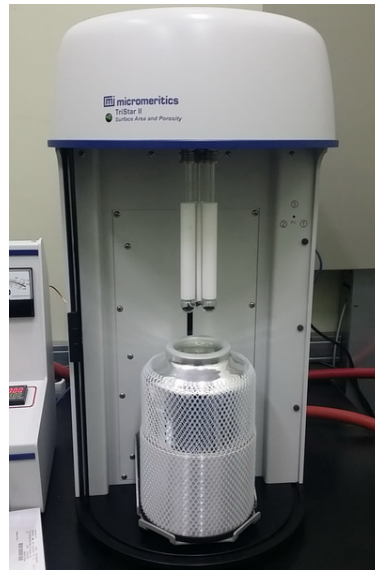
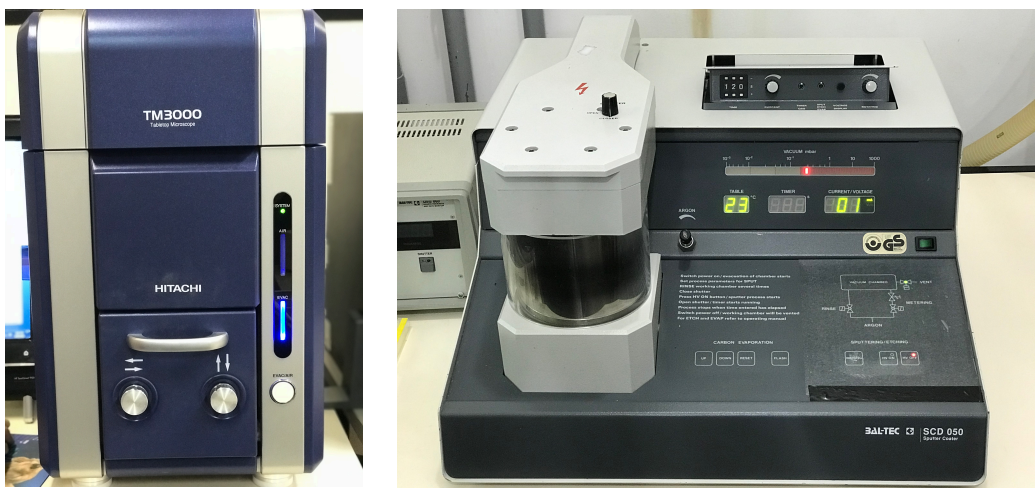


Figura 3.28 – Equipamento Tristar II 3020 da Micromeritics para determinação da superfície específica BET.

### 3.8.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitaram a identificação de características morfológicas das partículas das adições minerais. Para análise das amostras foi utilizado um microscópio TM3000, da HITACHI (Figura 3.29a), com captação de sinais de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, do Labest/COPPE/UFRJ. Para análise, as amostras foram pulverizadas sobre adesivo de carbono aderido ao porta-amostra, e recobertas com fina camada de paládio, em equipamento SCD 050 BAL-TEC (Figura 3.29b), do LBCT/UENF.



(a)

(b)

Figura 3.29 – Microscópio TM3000, da HITACHI (a) e equipamento SCD 050, da BAL-TEC (b).

### 3.8.7 FRAÇÃO SOLÚVEL

O ensaio de fração solúvel permite estimar a quantidade de material amorfo (especialmente sílica) presente em cada adição mineral, expressa pelo percentual do material dissolvido em solução alcalina. O ensaio de fração solúvel neste trabalho foi feito em solução com hidróxido de sódio (NaOH), na fração de 10%. A técnica, apresentada por CORDEIRO e KURTIS (2017), consiste na adição de 5 g de amostra em 100 ml de solução de NaOH e manutenção da mistura a 90°C por 6 horas (Figura 3.30). Em seguida, a amostra é filtrada (filtro quantitativo, GE 203) com 800 ml de água deionizada e posteriormente queimada em forno mufla a 800°C por 2 h. Foram realizadas réplicas para todas as amostras e o resultado foi obtido através da média de dois resultados. A fim de considerar a perda de massa das amostras e do filtro durante a queima em forno mufla, foram realizados ensaios de perda ao fogo dos respectivos materiais nas mesmas condições de queima descritas anteriormente. A fração solúvel foi corrigida com base nos valores de perda ao fogo obtidos para o filtro e as amostras de adições minerais. Os ensaios foram realizados no Nexmat/LECIV/UENF.

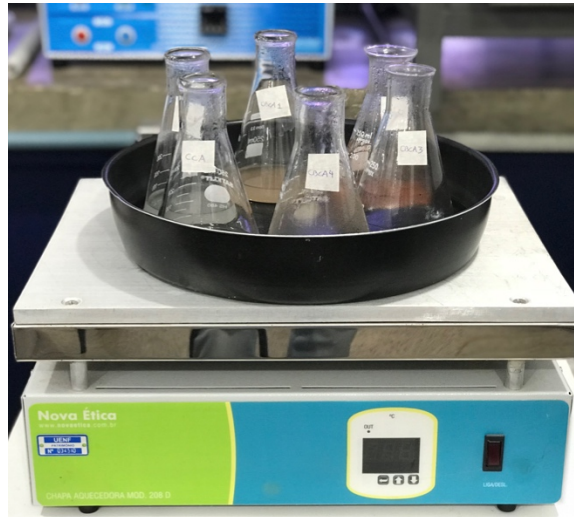


Figura 3.30 – Fase de mistura da solução do ensaio de fração solúvel.

### 3.8.8 ATIVIDADE POZOLÂNICA

A atividade pozolânica foi avaliada através do método proposto por LUXÁN *et al.* (1989), em que a pozolanicidade pode ser medida com base na variação da condutividade elétrica do material avaliado em uma solução alcalina. Para os ensaios, realizados no Nexmat/LECIV/UENF, preparou-se uma solução com 98,7 mg de hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  em 70 g de água destilada aquecida a  $40 \pm 1^\circ C$ . Com o auxílio de um agitador magnético, a solução se estabiliza em 20 minutos, para então a inclusão de 1,75 g da amostra a ser avaliada (Figura 3.31). As leituras de condutividade foram feitas sucessivamente durante 20 min.



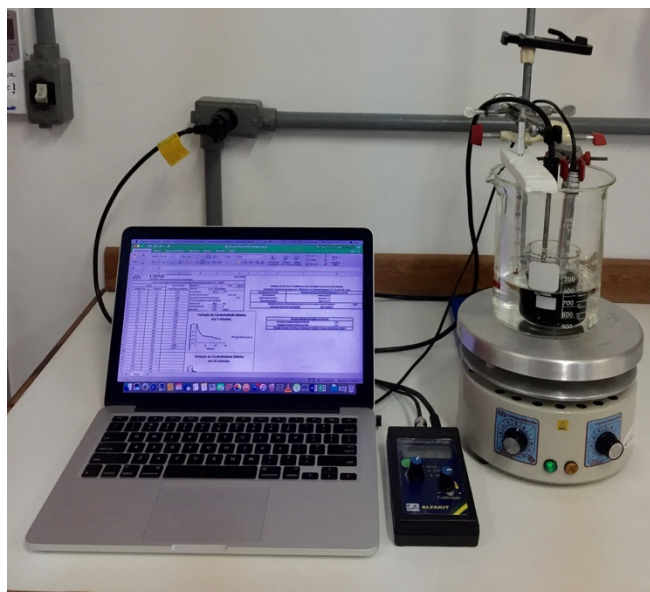


Figura 3.31 – Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN *et al.* (1989).

Após a adição do material potencialmente pozolânico, a condutividade elétrica decresce em consequência da menor quantidade de íons cálcio  $\text{Ca}^{+2}$  e hidroxilas  $(\text{OH})^{-}$  na solução. A atividade pozolânica, proposta por LUXÁN *et al.* (1989), é definida como a variação da condutividade elétrica no intervalo de tempo de 2 minutos da inclusão da amostra na solução saturada. A Tabela 3.4 apresenta a classificação proposta pelos autores, na qual o material apresenta boa atividade pozolânica, se a variação de condutividade ( $\Delta C$ ) for maior do que 1,2 mS/cm, de média pozolanicidade, caso o valor de  $\Delta C$  esteja entre 0,4 e 1,2 mS/cm, e não pozolânico quando o valor é inferior a 0,4 mS/cm.

Tabela 3.4 – Classificação do material proposta por LUXÁN *et al.* (1989), com base na variação de condutividade.

<b>Classificação do material</b>	<b><math>\Delta C</math> (mS/cm) - 2 min</b>
Não pozolânico	Menor que 0,4
Média pozolanicidade	Entre 0,4 e 1,2
Boa pozolanicidade	Maior que 1,2

### 3.9 PREPARAÇÃO DAS PASTAS

Para o estudo de hidratação foram preparadas diferentes pastas. A pasta de referência, sem o uso de adições minerais, foi denominada P-REF. As demais, com substituição do cimento Portland por adição mineral (20% em massa), foram denominadas de P-CBCA1, P-CBCA2, P-CBCA3, P-CBCA4, P-CCA e P-QTZ (quartzo denominado por QTZ), de acordo com os respectivos materiais substituintes. A adoção do teor de 20% de substituição se deu com base em estudos prévios, em que esta condição proporcionou aumento de resistência mecânica, redução da permeabilidade à água e menor calor de hidratação (FREITAS *et al.*, 1998; GANESAN *et al.*, 2007; BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Em todas as pastas foi mantida a relação água-material cimentício ( $a/mc$ ) de 0,35 (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Neste caso, optou-se pela baixa relação  $a/mc$  devido ao estudo da retração autógena que também compõe o presente estudo, visto que esta é mais pronunciada para baixas relações  $a/mc$ , como discutido anteriormente.

Devido ao baixo valor de  $a/mc$ , foi utilizado aditivo superplastificante em teores variáveis. O teor de superplastificante necessário em cada mistura foi determinado através do ensaio de miniabatimento do tronco de cone (Figura 3.32), proposto por KANTRO (1980). O ensaio consiste em preencher um pequeno molde tronco-cônico com a pasta e removê-lo de baixo para cima, verificando a abertura diametral da pasta. O tronco de cone possui altura de 60 mm, diâmetro interno superior de 20 mm e inferior de 40 mm. Para as pastas, buscou-se espalhamento de  $120 \pm 10$  mm. A Tabela 3.5 apresenta os teores de superplastificante usados nas pastas, expressos em porcentagem com relação à massa de material cimentício.

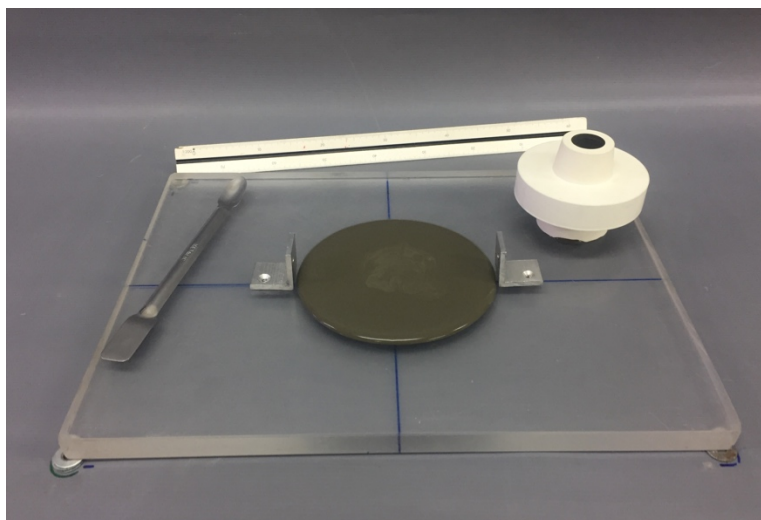


Figura 3.32 – Ensaio de miniabatimento de pasta, conforme método de KANTRO (1980).

Tabela 3.5 – Teor de superplastificante das pastas (em %, com relação à massa de material cimentício).

Material	Teor de superplastificante (%)
P-REF	0,05
P-CBCA1	0,04
P-CBCA2	0,06
P-CBCA3	0,18
P-CBCA4	0,21
P-CCA	0,24
P-QTZ	0,03

Todas as pastas foram preparadas com um único procedimento de mistura, que consistiu em mistura da água de amassamento e aditivo superplastificante, seguido de mistura manual com espátula, por 30 s, do líquido com o material cimentício, e posteriormente em misturador Hamilton Beach, em velocidade 1 (260 rpm) por 30 s e velocidade 3 (600 rpm) por 1 min.

### 3.10 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS

Um estudo com pastas compostas com os diferentes materiais foi realizado para avaliação da hidratação, por meio de diferentes métodos, descritos a seguir. Foram conduzidos ensaios de calorimetria isotérmica, retração química e difratometria

de raios X com o objetivo de investigar os efeitos das cinzas em substituição parcial ao cimento Portland.

### 3.10.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

O ensaio de calorimetria isotérmica possibilita monitorar as reações de hidratação através da quantidade de calor liberado no tempo, visto que as reações de hidratação dos compostos do cimento são exotérmicas, ou seja, liberam calor. YOUNG *et al.* (1998) dividem o processo de hidratação em cinco estágios, como mostra a Figura 3.33. O primeiro estágio é denominado de período de pré-indução é caracterizado pela dissolução dos sulfatos alcalinos e dos sulfatos de cálcio em fases iônicas. Tem início a hidratação do  $C_3S$  e do  $C_3A$ , formando C-S-H e etringita respectivamente. Mesmo com a solução ainda não saturada por íons, as taxas de dissolução do  $C_3S$  desaceleram rapidamente nesse período, e a liberação de calor reduz rapidamente. Entretanto o mecanismo dessa desaceleração ainda continua em debate pela comunidade acadêmica (BULLARD *et al.*, 2011).

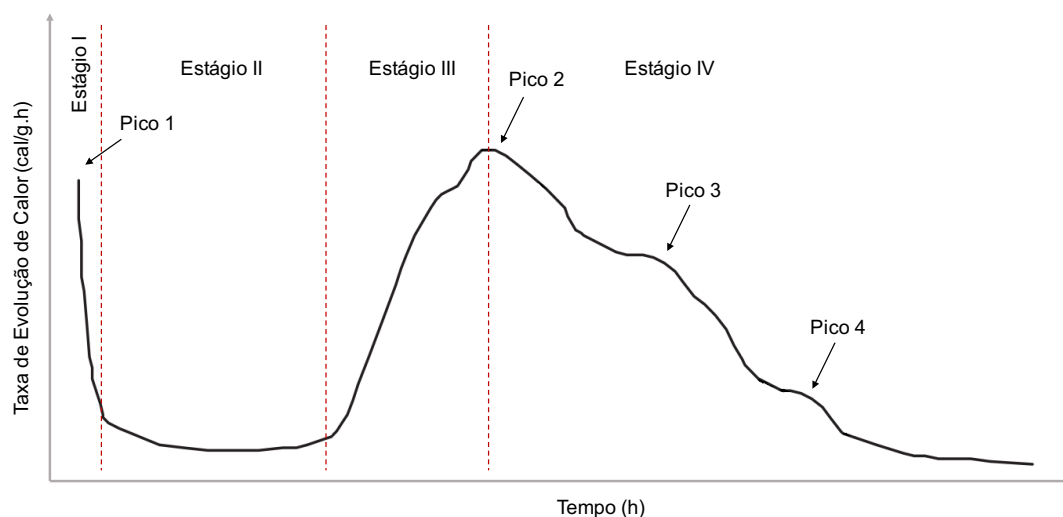


Figura 3.33 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (adaptado de YOUNG *et al.*, 1998). Eixo do tempo em escala logarítmica.

No segundo estágio, conhecido como período de indução ou dormência, as reações são reduzidas e por isso é gerado pouco calor. Uma das hipóteses mais

difundidas para essa baixa atividade é a precipitação de C-S-H na superfície dos grãos anidros. No estágio III, designado período de aceleração, há um aumento da taxa de reação. Segundo BULLARD *et al.* (2011), o período de aceleração é caracterizado pela rápida formação de CH e C-S-H, desenvolvimento dos primeiros estágios de resistência mecânica e decréscimo expressivo da porosidade. O final do período de aceleração é marcado pelo Pico 2 (Figura 3.33), corresponde à hidratação do  $C_3S$  (TAYLOR, 1997). O estágio final é o período de desaceleração, em que as taxas das reações reduzem gradualmente. Ocorre a hidratação do  $C_3A$  e também do  $C_2S$ , cujas reações acontecem mais lentamente. Nesse estágio formam-se o Pico 3, caracterizado pela hidratação do  $C_3A$ , e o Pico 4, relacionado à conversão da etringita em monossulfato (TAYLOR, 1997).

Assim, através da calorimetria isotérmica é possível estudar a cinética de hidratação de pastas de cimento Portland em função do tempo. Para isso a taxa de calor gerado em uma pequena amostra é medida por um sensor de fluxo de calor e a diferença entre o sinal da amostra e do sinal da referência gera a curva calorimétrica da amostra (SCRIVENER *et al.*, 2016).

O ensaio de calorimetria isotérmica foi conduzido em pastas e as amostras foram monitoradas por 7 dias à temperatura ambiente (25°C). O equipamento utilizado foi o calorímetro Calmetrix I-CAL 2000 (Figura 3.34-a) com 2 canais (Figura 3.34-b), do Nexmat/LECIV/UENF. Os ensaios foram realizados em duplicatas, tanto para a pasta referência quanto para as pastas com substituição pelas adições minerais. A confecção das pastas foi realizada conforme descrição do item 3.10.

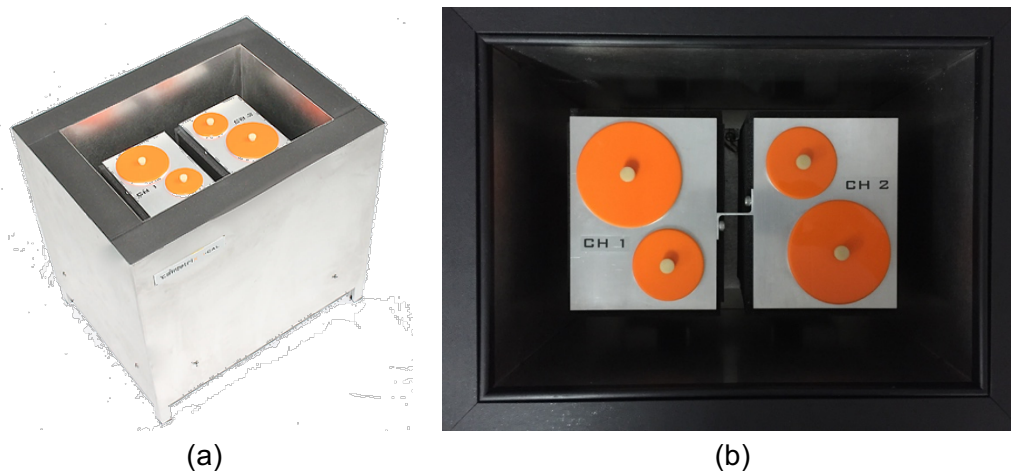


Figura 3.34 – Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL (a) e vista superior dos canais (b).

### 3.10.2 RETRAÇÃO QUÍMICA

O ensaio de retração química possibilita monitorar a hidratação das pastas a partir da redução de volume interno associada às reações de hidratação (JENSEN e HANSEN, 2001). A retração química, como discutido no item 2.4, trata da redução de volume que acontece em virtude dos volumes absolutos de produtos hidratados serem menores que os volumes do cimento anidro e água, somados (BENTUR, 2002). Este fenômeno físico-químico, decorrente do balanço volumétrico das reações de hidratação, foi observado pela primeira vez por LE CHATELIER (1900) *apud* BOIVIN *et al.* (1999) e, portanto, é denominado contração *Le Chatelier*.

O ensaio de retração química foi realizado com base na ASTM C1608 (2012). Pequenas camadas de pasta foram introduzidas em recipientes de vidro, posteriormente preenchidos com água e lacrados com rolha com orifício central. Foi introduzido então, no orifício central de cada rolha, tubo capilar graduado de 1 ml, preenchido com uma gota de parafina líquida colorida (Figura 3.35), com objetivo de evitar a evaporação de água e também auxiliar no monitoramento da variação do volume de água nos tubos capilares. O sistema foi mantido em banho térmico à temperatura de 25°C e monitorado por uma câmera fotográfica com registro de imagens a cada 30 minutos de ensaio. A Figura 3.36 mostra a configuração do ensaio.

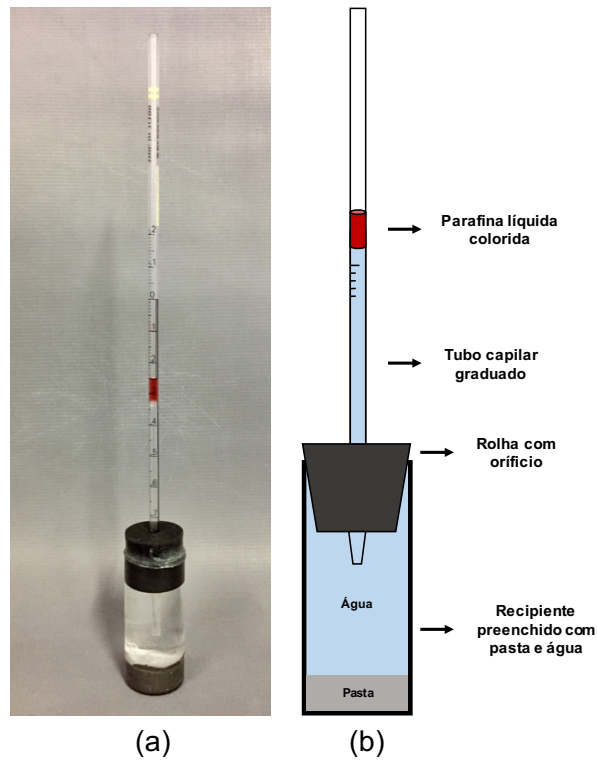


Figura 3.35 – Detalhe do recipiente com pasta e tubo capilar graduado contendo água e óleo vermelho (a) e sistema montado para monitoramento da retração química (b).

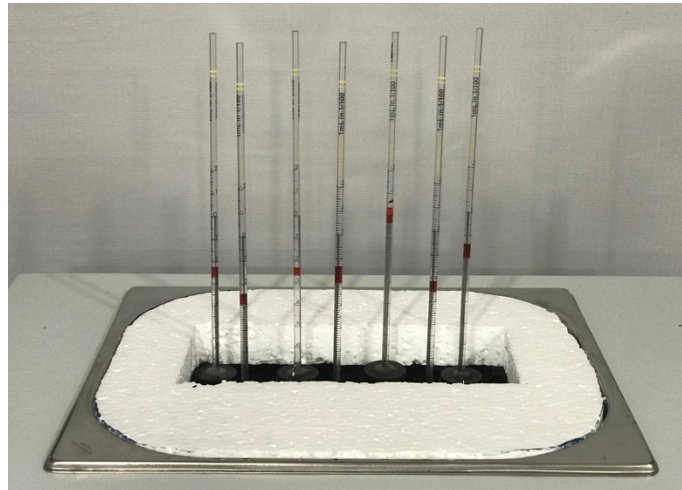


Figura 3.36 – Amostras em banho térmico à 25°C para ensaio de retração química.

Foram feitas 3 réplicas de cada pasta e o tempo total de acompanhamento da hidratação foi de 7 dias. Como mostra a Equação (3.3), a retração química no tempo  $t$  é calculada pela diferença entre o volume medido após 1 h de moldagem da pasta e no tempo  $t$ , dividida pela massa de material cimentício (ASTM C1608, 2012).

$$CS_{(t)} = \frac{h_{(t)} - h_{(1h)}}{M_{cimento}} \quad (3.3)$$

Em que,

$CS_{(t)}$  é a retração química no tempo  $t$ , em ml/g cimento;

$h_{(t)}$  é o nível de água no tubo capilar no tempo  $t$ , em ml;

$h_{(1h)}$  é o nível de água no tubo capilar à 1 h, em ml;

$M_{cimento}$  é a massa de material cimentício, em gramas.

Em estudo sobre a influência de aditivos na retração química de sistemas cimentício, XIAO *et al.* (2009) propôs um modelo empírico para previsão da retração química em diferentes idades, através de uma função hiperbólica com comportamento assintótico. A função é descrita pela Equação (3.4) e as variáveis da função para cada pasta foram definidas em modelo matemático do programa MATLAB, a partir das curvas experimentais de retração obtidas para cada mistura.

$$CS_{(t)} = \frac{CS_{\infty} \times t^a}{t^a + b} \quad (3.4)$$

Em que,

$CS_{(t)}$  é a retração química no tempo  $t$ , em ml/g material cimentício;

$CS_{\infty}$  é a retração química máxima, para um grau de hidratação 1;

$t$  é o tempo de hidratação do cimento, em dias;

$a$  é uma constante de hidratação, que depende da composição e finura do cimento, temperatura de cura, uso de materiais suplementares e o  $a/mc$ ;

$b$  é outra constante de hidratação, que representa o tempo necessário para que a mistura atinja metade da retração química máxima.

Considerando que a diminuição de volume interna está diretamente associada às reações de hidratação (JENSEN e HANSEN, 2001), foi possível calcular o grau de hidratação a partir dos valores de retração máxima estimados pelo modelo empírico. Cabe observar que o modelo de XIAO *et al.* (2009) não contempla o patamar de



percolação e, desta forma, optou-se pelo uso do modelo apenas para a obtenção do valor final de retração química ( $CS_{\infty}$ ). Portanto, o grau de hidratação foi calculado considerando uma relação entre os valores experimentais, obtidos até 7 dias, e o  $CS_{\infty}$ , como mostra a Equação (3.5)

$$\xi = \frac{CS_t}{CS_{\infty}}, \quad \xi \in [0,1] \quad (3.5)$$

Em que,

$\xi$  é o grau de hidratação

$CS_t$  é a retração química no tempo  $t$ , em ml/g;

$CS_{\infty}$  é a retração química máxima estimada pelo modelo de XIAO *et al.* (2009), em ml/g;

### 3.10.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

O ensaio de difratometria de raios X também foi empregado para análise dos produtos hidratados nas pastas, em diferentes idades. Para o estudo foram analisadas pastas nas idades de 7, 28 e 120 dias. Após preparadas, as pastas foram colocadas em pequenos sacos plásticos, devidamente embaladas e armazenadas à vácuo, evitando carbonatação. Quando atingidas as idades estabelecidas, a hidratação foi interrompida utilizando-se o método de troca de solvente: as pastas foram moídas, imersas em álcool isopropílico por 7 dias, filtradas, imersas em éter etílico por 15 min e novamente filtradas (Figura 3.37). Por fim, as pastas foram novamente armazenadas em estufa à vácuo até o momento de ensaio (WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010).

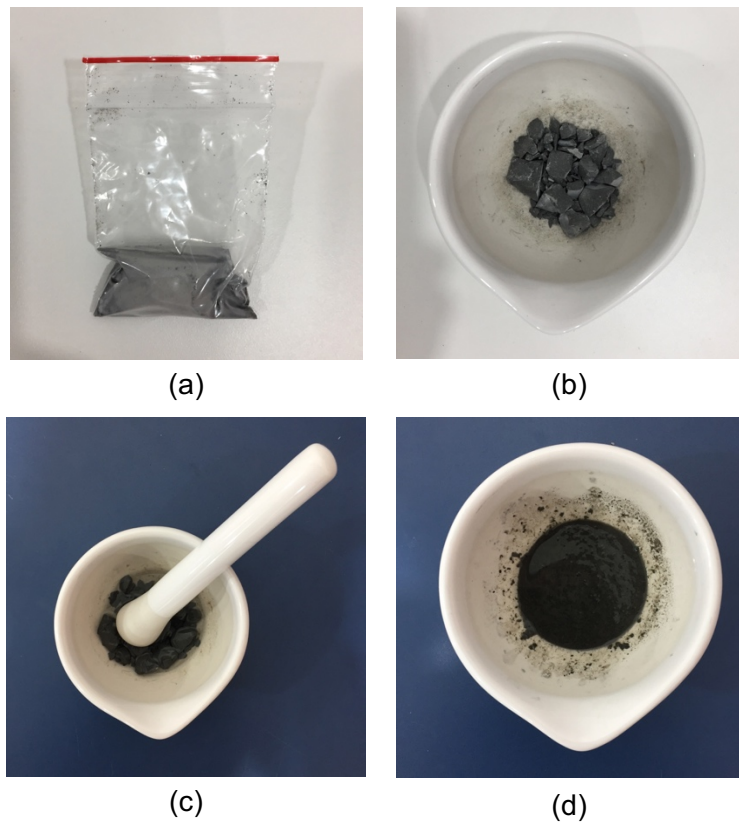


Figura 3.37 – Pasta para análise por Rietveld (a) armazenada em saco plástico, (b) antes da hidratação ser interrompida, (c) durante a moagem da pasta em álcool isopropílico e (d) após moagem.

Para análise difratométrica, as pastas com hidratação interrompida, já moídas e secas, foram compactadas em porta amostras (Figura 3.38). Para as análises também foi utilizado o difratômetro Miniflex 600, da Rigaku, e os parâmetros de análise foram: tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, passo de  $0,02^\circ 2\theta$ , velocidade de  $5^\circ/\text{min}$  e coleta entre os ângulos  $2\theta$  de 8 e  $70^\circ$ .



Figura 3.38 – Preparação das amostras para análise de difratometria em pastas com hidratação interrompida.

A técnica de DRX aliada ao método de Rietveld tem se mostrado eficiente para análise de pastas cimentícias (SCRIVENER *et al.*, 2004; HOSHINO *et al.*, 2006). Desta forma, a técnica também foi utilizada neste trabalho para quantificação dos produtos hidratados em pastas cimentícias. Como mencionado anteriormente, a análise por Rietveld considera apenas fases cristalinas, e por isso o método do padrão interno foi empregado em conjunto para determinação das fases amorfas (SNELLINGS *et al.*, 2014), que neste caso tratam da presença do C-S-H gerado nas reações de hidratação e dos amorfos presentes nas adições minerais que não foram consumidos pelas reações pozolânicas. No entanto, cabe ressaltar que quando a amostra contém mais de duas fases amorfas a técnica não permite a distinção entre elas (SNELLINGS *et al.*, 2014).

Para as análises quantitativas em pastas, os parâmetros de análise foram os mesmos supracitados, com adição de *spin*. O padrão interno utilizado foi o anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), com teor de 10%, em massa. Para preparação das amostras para análise, as adições minerais e o padrão interno foram pesados em balança de alta precisão e cuidadosamente homogeneizados em almofariz de ágata. As amostras homogeneizadas foram, então, prensadas em porta-amostras metálicos.

As análises foram realizadas utilizando-se o software PDXL 2.0, da Rigaku, e as informações cristalográficas necessárias para as análises por Rietveld foram retiradas dos arquivos CIF do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *Cement Database* (Rigaku). Os dados de referência de cada arquivo são mostrados na Tabela 3.6. A confiabilidade das análises foi balizada pelo fator de confiabilidade GOF, buscando-se valor inferior a 2,0.

Tabela 3.6 – Estruturas cristalográficas utilizadas nas análises por Rietveld das pastas.

Fase	Estrutura	Código	Referência
Portlandita	Trigonal	1102	Rigaku Cement Database
Etringita	Trigonal	1501	Rigaku Cement Database
Calcita	Trigonal	0501	Rigaku Cement Database
C <sub>3</sub> S	Trigonal	0106	Rigaku Cement Database
C <sub>2</sub> S	Monoclínico	0211	Rigaku Cement Database
C <sub>3</sub> A	Cúbico	0303	Rigaku Cement Database
C <sub>4</sub> AF	Ortorrômico	0403	Rigaku Cement Database
Anatásio	Tetragonal	202242*	BURDETT <i>et al.</i> , 1987
Quartzo	Trigonal	200721*	JORGENSEN, 1978
Cristobalita	Tetragonal	75303*	DOWNS e PALMER, 1994
Hematita	Trigonal	15840*	BLAKE, 1966

\* códigos referentes ao Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)

### 3.11 PREPARAÇÃO DOS MICROCONCRETOS

Para o estudo de retração autógena e resistência mecânica foram preparados microconcretos de cimento Portland com as diferentes adições minerais. A terminologia “microconcreto” neste trabalho trata de argamassas cimentícias formadas por cimento Portland, agregado miúdo, água e superplastificante. O termo “argamassa” foi evitado, pois engloba diversos tipos de argamassa, como de assentamento ou revestimento. Para o microconcreto de referência, sem o uso de adições minerais, foi utilizado o termo M-REF. As demais misturas, com substituição do cimento Portland por adição mineral, foram denominadas de M-CBCA1, M-CBCA2, M-CBCA3, M-CBCA4, M-CCA e M-QTZ, conforme os respectivos materiais substituintes. Assim como nas pastas, todos os microconcretos apresentaram relação água-material cimentício (a/mc) de 0,35 e o teor de substituição de cimento por adição mineral foi de 20%, em massa. A relação areia/mc utilizada foi de 2,25. O teor de superplastificante foi definido após testes de consistência das argamassas, que foram testadas em mesa de espalhamento (Figura 3.39), buscando-se obter consistência de  $200 \pm 10$  mm (NBR 7215, 2014). A Tabela 3.7 apresenta os teores de superplastificante usados nos microconcretos, com base nos resultados de consistência obtidos.



Figura 3.39 – Mesa de espalhamento utilizada nos ensaios de consistência.

Tabela 3.7 – Teor de superplastificante dos microconcretos (em %, com relação à massa de material cimentício).

<b>Material</b>	<b>Teor de superplastificante (%)</b>
M-REF	0,10
M-CBCA1	0,11
M-CBCA2	0,12
M-CBCA3	0,24
M-CBCA4	0,27
M-CCA	0,33
M-QTZ	0,07

Para confecção dos microconcretos foi utilizado um misturador de bancada (Figura 3.40) e o procedimento de mistura foi realizado conforme os seguintes passos:

- I. mistura manual da água e superplastificante na cuba do misturador;
- II. inclusão do cimento (ou cimento e adição mineral) na cuba e mistura manual por 30 s;
- III. mistura mecânica da pasta, em velocidade baixa, por 30 s;
- IV. adição da areia e mistura mecânica, em velocidade baixa, por 1 min;
- V. mistura mecânica da argamassa, em velocidade alta, por 1 min;
- VI. limpeza das bordas da cuba com ajuda de espátula e repouso da argamassa por 30 s. A cuba deve ser tampada com pano úmido;
- VII. mistura mecânica final, por 1 min, em velocidade alta.



Figura 3.40 – Misturador de bancada utilizado na confecção dos microconcretos.

### **3.12 ESTUDO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS**

Como discutido previamente, a partir de um certo grau de hidratação, quando o sistema já adquiriu um esqueleto suficientemente rígido, há uma diminuição da umidade relativa interna e um aumento do volume de poros vazios, em virtude da saída da água dos poros para a hidratação. Este mecanismo, responsável pela retração autógena, é denominado autodessecação (SILVA, 2007). Portanto, considera-se neste trabalho como retração autógena a redução macroscópica de volume que ocorre no sistema cimentício após atingido o patamar de percolação, ou seja, quando o sistema cimentício passa a ter comportamento de material sólido e permite a transferência de tensões (BENTUR, 2002). Assim, a determinação precisa do patamar de percolação é de suma importância para o estudo de variações autógenas (WEISS, 2002).

### 3.12.1 VARIAÇÃO DA VELOCIDADE ULTRASSÔNICA

A fim de determinar o tempo de patamar de percolação ( $\xi_0$ ), ou seja, o instante no qual o sistema atinge o grau de hidratação crítico em que ocorre a transição fluido-sólido, foram realizados ensaios de variação da velocidade ultrassônica para as diferentes misturas. Considerando que a velocidade do pulso ultrassônico varia em função de mudanças nas propriedades das misturas, como passagem do estado líquido para estado sólido, é possível definir a duração entre o instante que a água entra em contato com o cimento até o tempo em que o sistema cimentício passa a se comportar como um sólido, através da variação da velocidade do som (TRTNIK *et al.*, 2008).

Para a determinação do tempo de patamar de percolação foi considerado o ponto de transição em que há uma elevação contínua da velocidade ultrassônica, ou seja, em que o pulso ultrassônico não se propaga mais através de uma solução viscosa, mas em meio sólido. O modelo esquemático para determinação do patamar de percolação ( $\xi_0$ ) pela evolução da velocidade ultrassônica é mostrado na Figura 3.41.

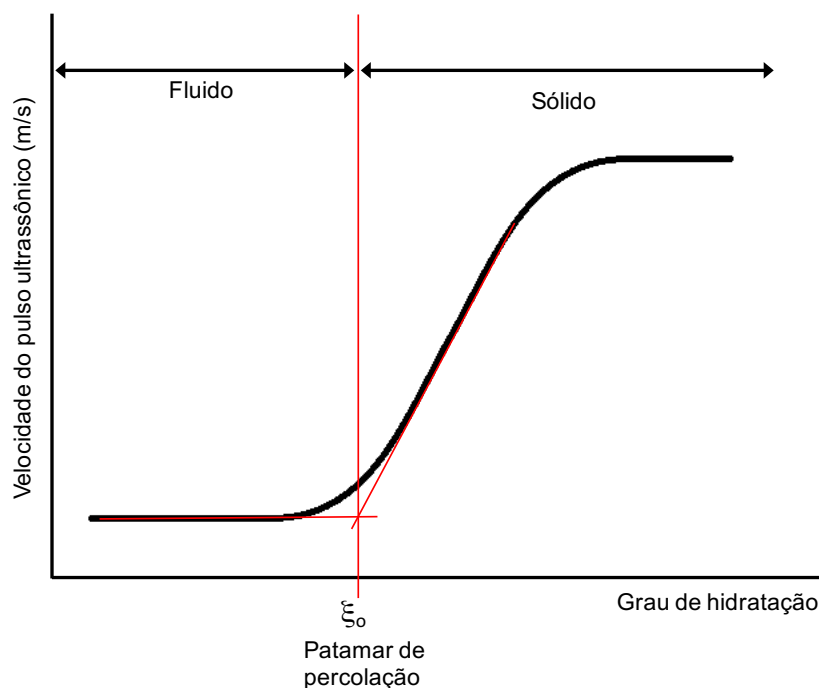


Figura 3.41 – Modelo esquemático para determinação do patamar de percolação pela evolução típica da velocidade ultrassônica.

Para realização do ensaio foi utilizado o equipamento medidor de pulso ultrassônico portátil “Pundit Lab” (Proceq) do Nexmat/LECIV/UENF, monitorando os microconcretos desde o momento após a mistura até 7 dias de hidratação. O equipamento foi configurado com uma frequência de 54 kHz e largura de pulso de 9,3  $\mu$ s, e emite pulsos ultrassônicos através de transdutores acoplados. Os transdutores são untados com gel de acoplamento, envolvidos em filme plástico e mantidos em contato com o microconcreto, moldado em uma caixa cúbica acrílica com 10 cm de aresta, conforme mostra a Figura 3.42. Os ensaios foram realizados em ambiente controlado com temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

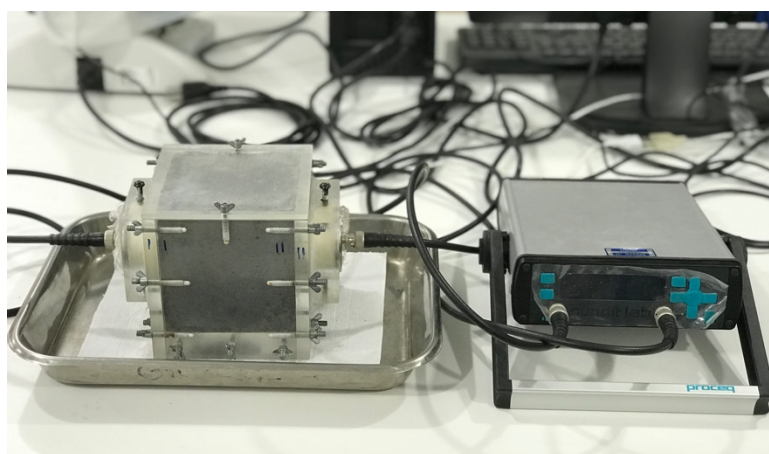


Figura 3.42 – Ensaio de variação da velocidade ultrassônica em microconcreto.

Com o objetivo de verificar a confiabilidade do ensaio, foram realizados testes de medição da velocidade ultrassônica na água e no ar. Os resultados obtidos foram próximos aos relatados por TRTNIK *et al.* (2008), que encontrou valores de 1430 m/s para a água e 340 m/s para o ar.

### 3.12.2 RETRAÇÃO AUTÓGENA

O estudo de retração autógena foi realizado através do método proposto pela ASTM C1698 (2014) e o ensaio consiste no monitoramento de um microconcreto ao longo do tempo de hidratação. A Figura 3.43 mostra o aparato utilizado para monitorar a retração, conforme padrão da norma americana. Após feitas as misturas, conforme



item 3.11, os moldes plásticos corrugados foram preenchidos em 3 camadas e foram levemente vibrados para extração do ar no interior. Após moldadas, as amostras foram dispostas sobre base plana, garantindo sua integridade (Figura 3.44).

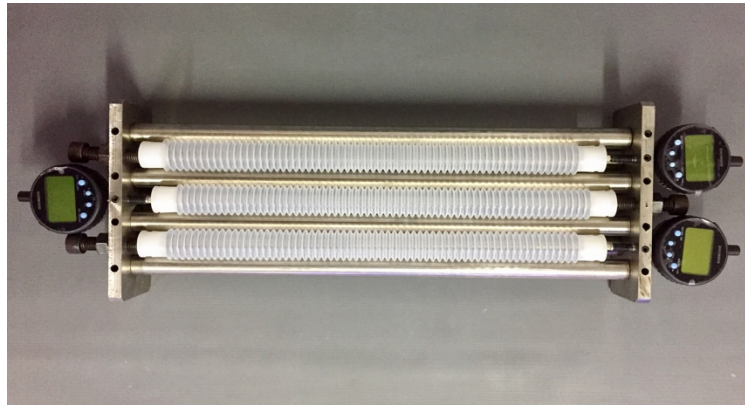


Figura 3.43 – Aparato do ensaio de retração autóloga, conforme padrão ASTM C1698-14 (2014).



Figura 3.44 – Moldes preenchidos com microconcreto e dispostos sobre base plástica.

Para o monitoramento, os corpos de prova foram dispostos sobre a base metálica com medidor de comprimento digital e foi medida, então, a variação de comprimento linear. As leituras foram feitas de 30 em 30 minutos no primeiro dia de mistura, de 2 em 2 horas nos 2 dias seguintes e uma vez por dia até a idade final. Para cada mistura (referência e com substituição) foram feitas 3 réplicas, monitoradas por 120 dias. O cálculo da retração autóloga é feito de acordo com a Equação (3.6), conforme ASTM C1698 (2014):

$$\varepsilon_{aut\acute{o}gena} = \frac{L_{(t)} - L_{(tfs)}}{L_{(tfs)}} \times 10^6 \quad (3.6)$$

Onde,

$\varepsilon_{aut\acute{o}gena}$  é a deformação linear autógena da amostra no tempo t, em  $\mu\text{m/m}$ ;

$L_{(t)}$  é a leitura do medidor no tempo t, em mm;

$L_{(tfs)}$  é a primeira leitura do medidor, após o final da pega, em mm.

A fim de evitar variações volumétricas causadas por diferenças de temperatura, os corpos de prova foram mantidos em sala com temperatura ambiente de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ . Foram implantados sensores de temperatura próximos dos corpos de prova para monitoramento da temperatura e eventuais correções na deformação autógena em função de variações por temperatura.

### 3.13 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS MICROCONCRETOS

Os microconcretos dosados para o ensaio de compressão axial, descritos no item 3.11, foram ensaiados na idade de 28 dias, com três corpos de prova por idade. Foram utilizados corpos de prova cúbicos, com aresta igual a 5 cm, de acordo com a ASTM C109M-16a (2016).

Após os procedimentos de mistura dos microconcretos, os corpos de prova foram moldados em 2 camadas, com vibração por 1 min por camada em mesa vibratória (Figura 3.45). Em seguida, os corpos de prova foram colocados em caixa úmida para evitar perda de umidade. Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos em cura submersa em água saturada de hidróxido de cálcio até a idade de ensaio. As rupturas à compressão foram realizadas em prensa Shimadzu UH-F500kNI no Labest/COPPE/UFRJ, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min.



Figura 3.45 – Corpos de prova cúbicos após moldagem e vibração.

### **3.14 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS**

Os resultados obtidos a partir de diferentes amostras ou corpos de prova (resistência à compressão e retração autógena) foram comparados com emprego de análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), seguido do teste de médias de Duncan (COSTA, 2002) quando diferenças significativas foram observadas. A análise de variância permite que vários grupos sejam comparados simultaneamente, utilizando variáveis contínuas, e o método de comparações múltiplas de Duncan tem como objetivo detectar diferenças estatísticas entre as diferentes médias.

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 GRANULOMETRIA

Conforme descrito no item 3.4, as condições de moagem foram estabelecidas para produção de cinzas com granulometrias similares a fim de minimizar eventuais diferenças de efeitos físicos (CORDEIRO *et al.*, 2008b). Além disso, para uma avaliação mais precisa do efeito pozolânico dos materiais, foi necessário que as cinzas tivessem distribuições granulométricas semelhantes, visto que a atividade pozolânica é fortemente ligada ao tamanho e área superficial das partículas (CORDEIRO *et al.*, 2011). A Figura 4.1 exibe as curvas granulométricas das cinzas e do quartzo e é possível observar a similaridade entre elas. Também é possível observar que o tamanho médio das partículas das adições minerais é menor que o do cimento Portland.

A Tabela 4.1 mostra os tamanhos característicos  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  dos materiais estudados e é possível observar que todas as adições minerais apresentaram valores de  $D_{50}$  próximos a 10  $\mu\text{m}$ , que é um tamanho de partícula adequado para materiais pozolânicos (CORDEIRO *et al.*, 2009c; CHUSILP *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2016). Conforme discutido por CORDEIRO *et al.* (2009c), o uso de cinzas ultrafinas em sistemas cimentícios resulta em um aumento da densidade de empacotamento, efeito denominado fíler. Há também o efeito de nucleação heterogênea, que é muito influenciado pela área superficial das partículas.

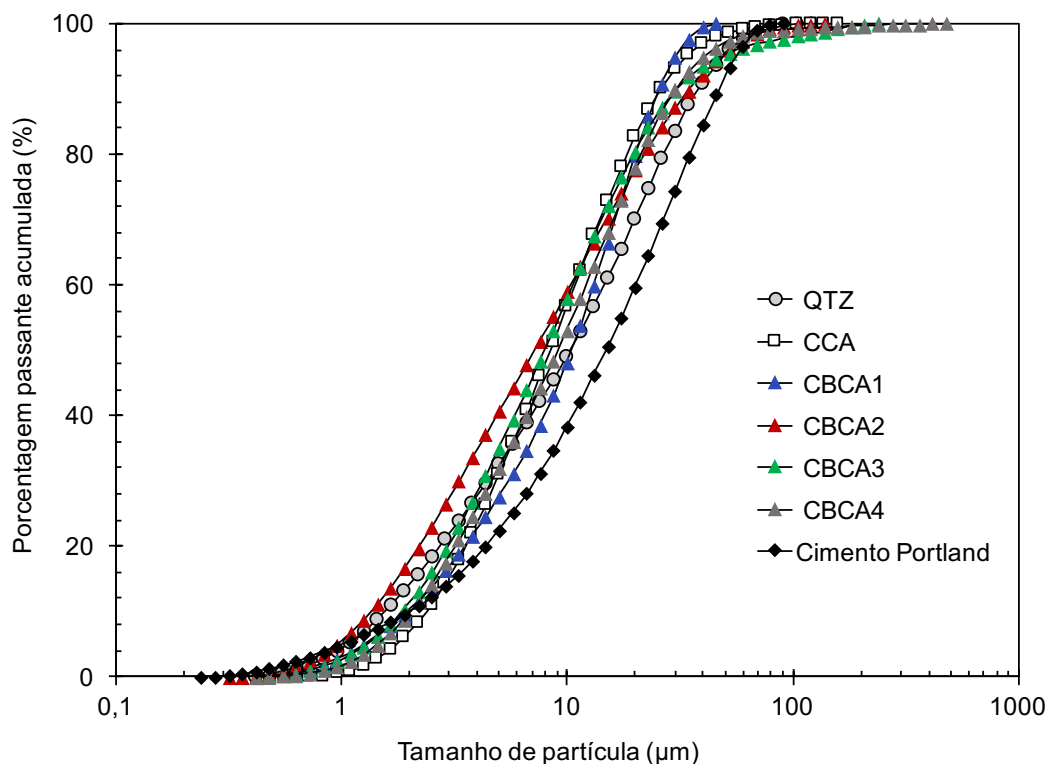


Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partículas das adições minerais.

A CBCA1 apresentou o maior valor de  $D_{50}$  dentre as cinzas, em virtude da alta concentração de quartzo na cinza (CORDEIRO *et al.*, 2017b). As demais cinzas apresentaram valores de  $D_{50}$  que variaram entre 7 e 9  $\mu\text{m}$ . Ao analisar o  $D_{10}$ , percebe-se uma uniformidade nos tamanhos mínimos de partícula, muito próximos para todas os materiais. Em contrapartida, o  $D_{90}$  revela que as partículas maiores variam entre 25,6  $\mu\text{m}$ , para a CBCA1, e 38,2  $\mu\text{m}$ , para o quartzo ultrafino.

Tabela 4.1 – Tamanhos característicos  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  das adições minerais.

Adição mineral	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
QTZ	1,6	10,4	38,2
CCA	2,4	8,4	26,0
CBCA1	2,0	10,5	25,6
CBCA2	1,4	7,2	35,0
CBCA3	1,9	7,9	30,7
CBCA4	2,0	9,1	30,4

#### 4.1.2 COMPOSIÇÃO DE ÓXIDOS

As composições de óxidos das cinzas e do quartzo são mostradas na Tabela 4.2. Como desejado, os distintos processos de coleta e produção das cinzas possibilitaram a geração de materiais com diferentes composições. A CBCA1 apresentou alto teor de SiO<sub>2</sub> (83,9%), característico das cinzas coletadas em caldeira de leito fixo. A baixa perda ao fogo, de 0,7%, deve-se à queima a temperaturas próximas de 800°C. A CBCA2 exibiu teor inferior de SiO<sub>2</sub> (70,0%) em comparação com a CBCA1, mas quantidades significativas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,3% e 6,5%, respectivamente), o que explica a coloração rosácea da cinza. A CBCA3 apresentou o menor teor de sílica (59,3%) e a maior perda ao fogo (17,9%) dentre todas cinzas em consequência da queima em uma temperatura baixa (500°C). A CBCA4 exibiu teores de sílica e demais óxidos muito semelhantes aos do CBCA1. Neste caso, a alta quantidade de SiO<sub>2</sub> e a baixa perda ao fogo resultaram dos processos de lixiviação ácida e queima controlada, respectivamente. O mesmo acontece com a CCA, que devido ao seu processo controlado de produção, apresentou teor de SiO<sub>2</sub> acima de 90% e baixa perda ao fogo. Esta composição foi semelhante à encontrada por HOPPE FILHO *et al.* (2017a), para uma CCA obtida a partir da queima controlada em leito fluidizado. Por fim, a pureza do quartzo pode ser observada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo das adições minerais.

Composição	QTZ	CCA	CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
SiO <sub>2</sub>	97,8	90,9	83,9	70,0	59,3	81,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	3,7	3,8	13,3	7,6	3,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,1	1,9	6,5	2,6	1,8
CaO	0,1	0,2	3,1	2,1	4,7	3,0
MnO	–	–	0,2	0,1	0,3	0,2
K <sub>2</sub> O	–	–	1,7	4,1	4,6	1,8
TiO <sub>2</sub>	–	–	0,5	1,2	0,5	0,4
SO <sub>3</sub>	1,7	1,3	4,3	2,4	2,5	4,1
Perda ao Fogo	1,1	3,8	0,7	0,3	17,9	3,3

Os resultados também mostraram que, com exceção da CBCA3, todas as cinzas atenderam às exigências químicas estabelecidas para pozolanas pela NBR 12653 (2015). A norma indica um teor máximo de  $\text{SO}_3$  de 5%, soma dos percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior à 70% e perda ao fogo inferior ou igual a 6%. No caso da CBCA3, a perda ao fogo propositalmente alta ficou acima do estipulado pela norma em virtude das condições de queima.

Quanto a presença de contaminantes, A CBCA1 exibiu o teor mais elevado de  $\text{SO}_3$  (4,3%) e baixo teor de  $\text{K}_2\text{O}$  (1,7%). A CBCA2 e CBCA3 apresentaram valores muito semelhantes de  $\text{SO}_3$  (2,4% e 2,5%, respectivamente) e também de  $\text{K}_2\text{O}$  (4,1% e 4,6%, respectivamente). A CBCA4, embora tenha sido obtida a partir da mesma cinza residual que foi a CBCA3, apresentou valor considerável de  $\text{SO}_3$  (4,1%) e uma considerável queda no teor de  $\text{K}_2\text{O}$ . Esta redução da presença do óxido de potássio pode ser explicada pelo processo de lixiviação ácida (CORDEIRO *et al.*, 2017a). Com relação a CCA e ao quartzo, a presença de contaminantes foi quase nula, ressaltando a pureza dos materiais.

#### 4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 4.2 mostra o difratograma do quartzo, ilustrando o comportamento de um material cristalino. É possível observar que não há a presença de halos ou desvios da linha de base (*background*), que indicariam a presença de material amorfo.

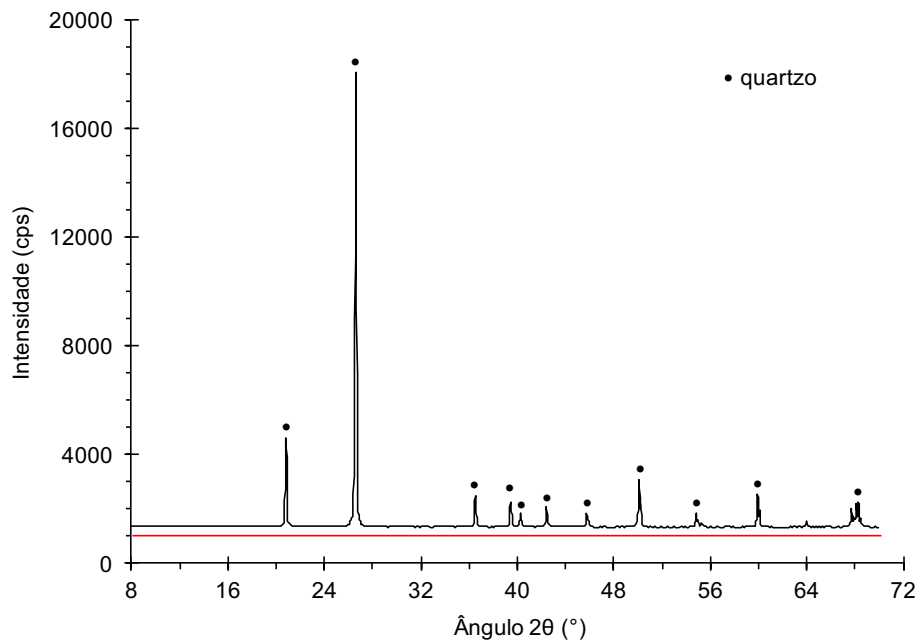


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do quartzo. A linha horizontal vermelha auxilia a identificação de possíveis desvios da linha de base no difratograma.

Em contrapartida, na Figura 4.3 é possível observar o difratograma da CCA em estado totalmente amorfo. O desvio entre os ângulos de Bragg de 20° e 30° (CORDEIRO *et al.*, 2009a) indica a presença de sílica não cristalina.



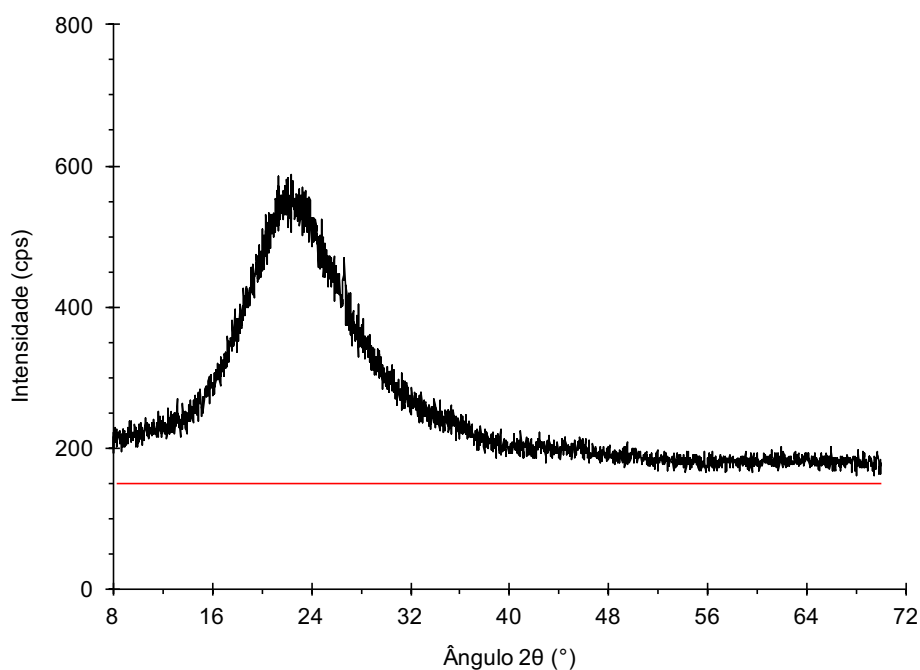


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X da CCA. A linha horizontal vermelha auxilia a identificação de possíveis desvios da linha de base no difratograma.

A Figura 4.4 ilustra os difratogramas de raios X das quatro cinzas do bagaço. É possível observar a presença de picos de quartzo em todas as CBCAs. Entretanto, estes picos foram mais intensos na CBCA1 e CBCA2, que não passaram por nenhum processo para extração de impurezas. Como explica CORDEIRO *et al.* (2009a), o alto teor de quartzo presente nas cinzas adveio da areia aderida à cana-de-açúcar durante o processo de colheita. O difratograma da CBCA1 ainda indicou a presença de cristobalita que, como adverte CORDEIRO (2006), se dá em virtude da queima do material em temperaturas muito elevadas ou por longos períodos. No difratograma da CBCA2 também foi identificado pico de hematita, uma forma cristalina do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

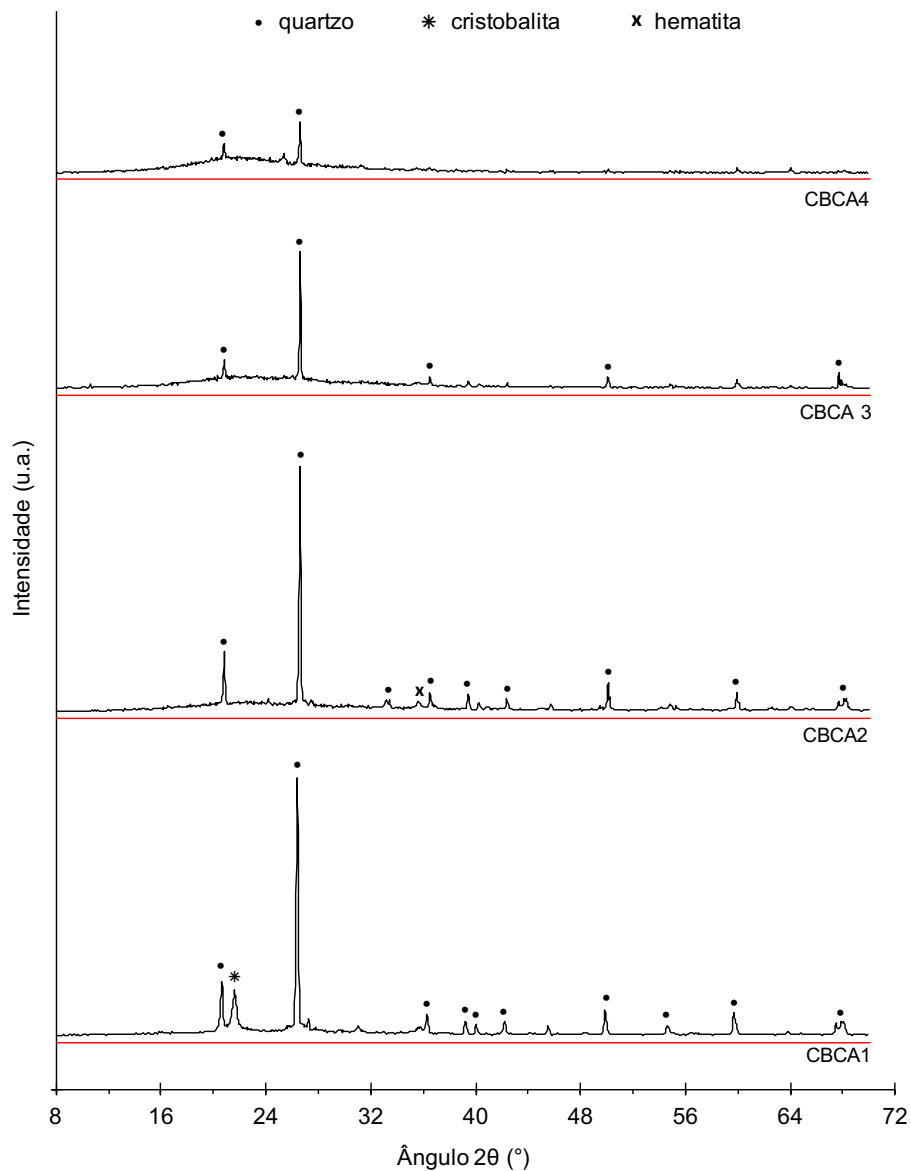


Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X das CBCAs. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.). As linhas horizontais vermelhas auxiliam a identificação de possíveis desvios da linha de base nos difratoogramas.

Nos difratoogramas de raios X da CBCA3 e da CBCA4, além da redução da intensidade dos picos referentes ao quartzo, também se observa a banda difusa, caracterizando a existência de estrutura amorfa, passível de atividade pozolânica (HOPPE FILHO *et al.*, 2017a). Ao comparar os difratoogramas de todos os materiais (Figura 4.5), nota-se que a CBCA1 e CBCA2 mostraram comportamento similar ao do quartzo, enquanto a CBCA3 e CBCA4 remeteram à CCA.

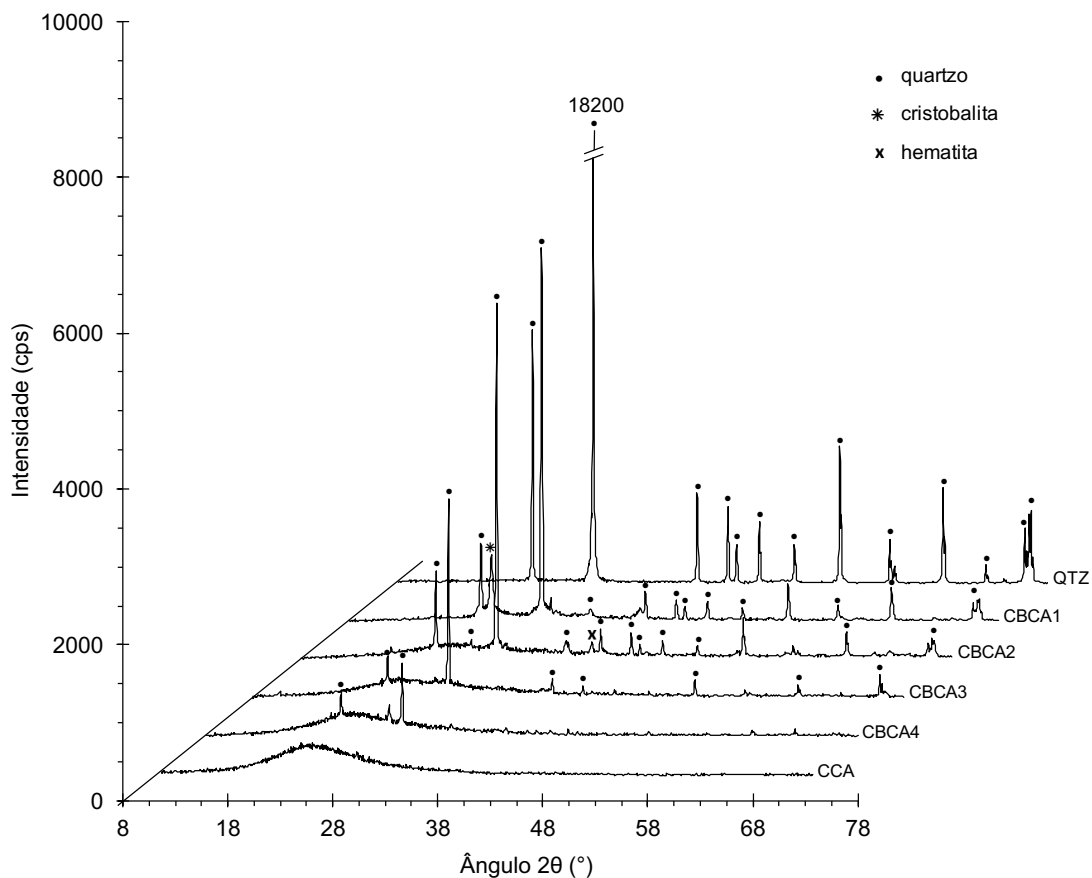


Figura 4.5 – Difratoogramas de raios X das diferentes adições minerais.

O resultado das análises quantitativas realizadas com o método de Rietveld é mostrado na Tabela 4.3. Os valores foram normalizados para 100%. Neste caso, enquanto a CCA possui 100% de material amorfo, o quartzo é totalmente cristalino. A CBCA1 apresentou o teor mais baixo de material amorfo dentre as cinzas (11,4%), em virtude dos altos teores de quartzo e cristobalita. CORDEIRO *et al.* (2016) encontraram teores similares de material amorfo, quartzo e cristobalita para uma cinza do bagaço produzida em condições similares à CBCA1. No caso da CBCA2, os resultados mostraram um teor considerável de amorfo (55,7%) e uma concentração inferior de quartzo. Teores próximos foram encontrados por CORDEIRO *et al.* (2017b) para uma CBCA produzida em condições análogas. A CBCA3 apresentou alta concentração de material amorfo (81,9%) e baixo teor de quartzo (18,1%). Entretanto, neste caso o alto teor de material amorfo também se deu em virtude da alta concentração de carbono residual na cinza (perda ao fogo de aproximadamente 18%).

Por fim, a CBCA4 exibiu o maior teor de material amorfo e o menor teor de quartzo entre as cinzas do bagaço (91,7% e 8,3%, respectivamente), em virtude dos processos de separação densimétrica e lixiviação controlada. Cabe ressaltar que, embora a composição de SiO<sub>2</sub> da CBCA4 e CBCA1 sejam muito similares, conforme mostra a Tabela 4.2, os teores de sílica cristalina são bem distintos. Assim, é importante conhecer não apenas o teor de sílica, mas também o seu estado mineralógico, como discutido por CORDEIRO *et al.* (2016).

Tabela 4.3 – Quantificação das fases presentes por análise de Rietveld.

	QTZ	CCA	CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
Quartzo	100,0	–	71,6	40,9	18,1	8,3
Cristobalita	–	–	17,0	–	–	–
Hematita	–	–	–	3,4	–	–
Amorfos*	–	100,0	11,4	55,7	81,9	91,7

\* Amorfo contempla também o carbono indicado na perda ao fogo

#### 4.1.4 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica das amostras é apresentada na Tabela 4.4. O quartzo, devido a sua estrutura monolítica, apresentou o maior valor de massa específica entre os materiais (2,61 g/cm<sup>3</sup>). Os valores encontrados para as cinzas do bagaço foram típicos para esse tipo de material (CORDEIRO *et al.*, 2009a; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017). A CBCA1, produzida em temperatura mais elevada e com maior presença de quartzo, apresentou a massa específica mais elevada entre as cinzas (2,51 g/cm<sup>3</sup>). É possível observar que com a diminuição da presença de contaminantes, como o quartzo, e consequente aumento do teor de amorfo, houve uma redução da massa específica. A CBCA2 exibiu valor de massa específica inferior ao da CBCA1 (2,36 g/cm<sup>3</sup>), seguido da CBCA3 (2,31 g/cm<sup>3</sup>) e CBCA4 (2,26 g/cm<sup>3</sup>). A CCA apresentou o valor mais baixo de massa específica (2,17 g/cm<sup>3</sup>) em virtude do seu alto teor de sílica amorfa e ausência de impurezas.

Tabela 4.4 – Massa específica das adições minerais.

<b>Adição Mineral</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
QTZ	2,61
CCA	2,17
CBCA1	2,51
CBCA2	2,36
CBCA3	2,31
CBCA4	2,26

#### 4.1.5 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET

Os resultados de superfície específica BET são mostrados na Tabela 4.5. Embora as granulometrias das cinzas tenham sido bastante similares, os valores de superfície específica foram bem distintos, em função do arranjo estrutural da sílica e dos diferentes teores de carbono. A CBCA1 apresentou a menor superfície específica (1.000 m<sup>2</sup>/kg) dentre as amostras de cinza em virtude da presença de quartzo e cristobalita. Com o aumento da temperatura de queima houve uma diminuição da microporosidade das partículas e, conseqüentemente, dos valores de superfície específica (BARTHA e HUPPERTZ, 1974). A formação da cristobalita, por exemplo, resulta em crescimento dos cristais e redução significativa da superfície específica do material (HANAFI *et al.*, 1980).

A CBCA2 também exibiu baixa superfície específica (5.500 m<sup>2</sup>/kg), como consequência do alto teor de quartzo na amostra. O alto valor de superfície específica encontrado para a CBCA3 (60.000 m<sup>2</sup>/kg) foi resultado da menor concentração de contaminantes e do alto teor de carbono na cinza, indicado pela sua perda ao fogo (Tabela 4.2). O carbono possui alta porosidade e, por isso, sua presença eleva a superfície específica da cinza (MONTAKARNTIWONG *et al.*, 2013). A CBCA4 também apresentou valor elevado de superfície específica (39.000 m<sup>2</sup>/kg), devido aos processos de separação densimétrica, lixiviação ácida e queima controlada, que possibilitaram a produção de uma cinza com baixa presença de contaminantes e alto teor de sílica amorfa (CORDEIRO *et al.*, 2009a).

Tabela 4.5 – Valores de superfície específica BET das adições minerais.

Adição mineral	D <sub>50</sub> (µm)	Superfície específica BET (m <sup>2</sup> /kg)
QTZ	10,4	2.770
CCA	8,4	157.000
CBCA1	10,5	1.000
CBCA2	7,2	5.500
CBCA3	7,9	60.000
CBCA4	9,1	39.000

A baixa superfície específica do quartzo (2.770 m<sup>2</sup>/kg) se justifica pela sua estrutura monolítica e que, portanto, não apresenta poros (CORDEIRO e KURTIS, 2017). No caso da CCA, a sua elevada superfície específica (157.000 m<sup>2</sup>/kg) se deu em função das partículas altamente porosas e da ausência de contaminantes. A Figura 4.6 apresenta micrografias que revelam a estrutura altamente porosa da cinza da casca de arroz (CORDEIRO *et al.*, 2011).

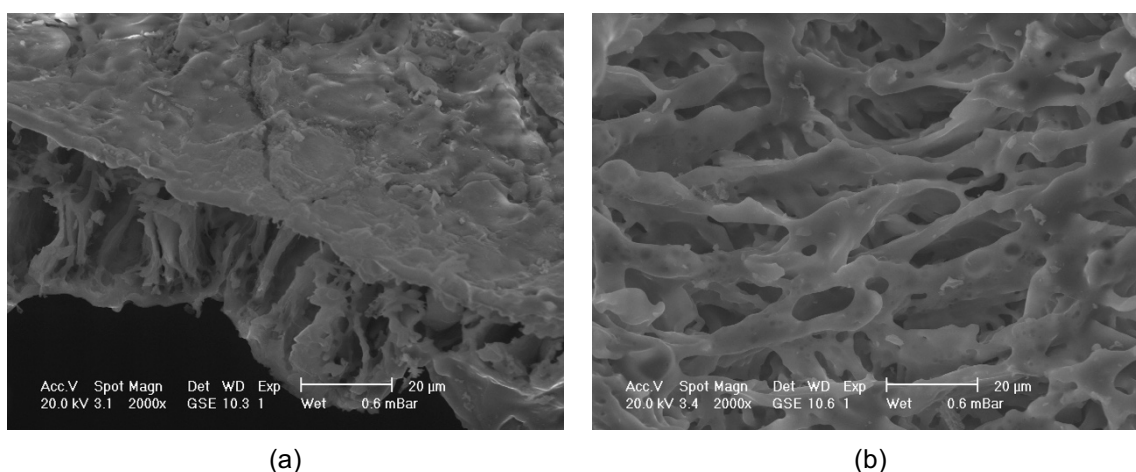


Figura 4.6 – Imagens de MEV de uma cinza da casca de arroz altamente porosa estudada por CORDEIRO *et al.* (2011).

#### 4.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Ensaio de microscopia eletrônica de varredura foram realizados a fim de avaliar a estrutura morfológica das cinzas, complementando os resultados obtidos nas análises de adsorção de gás. Nas Figuras 4.7 e 4.8 é possível observar a morfologia típica das cinzas do bagaço e da casca de arroz antes do processo de moagem. As

imagens da CBCA mostram partículas com aspecto fibroso e rede porosa irregular (Figura 4.7). No caso da CCA *in natura*, as imagens revelaram partículas alongadas, cônicas e com epiderme “pontiaguda” característica deste tipo de material, como discutido por CORDEIRO (2006). No detalhe da Figura 4.8-d nota-se a estrutura porosa ao longo de toda superfície interna da partícula.

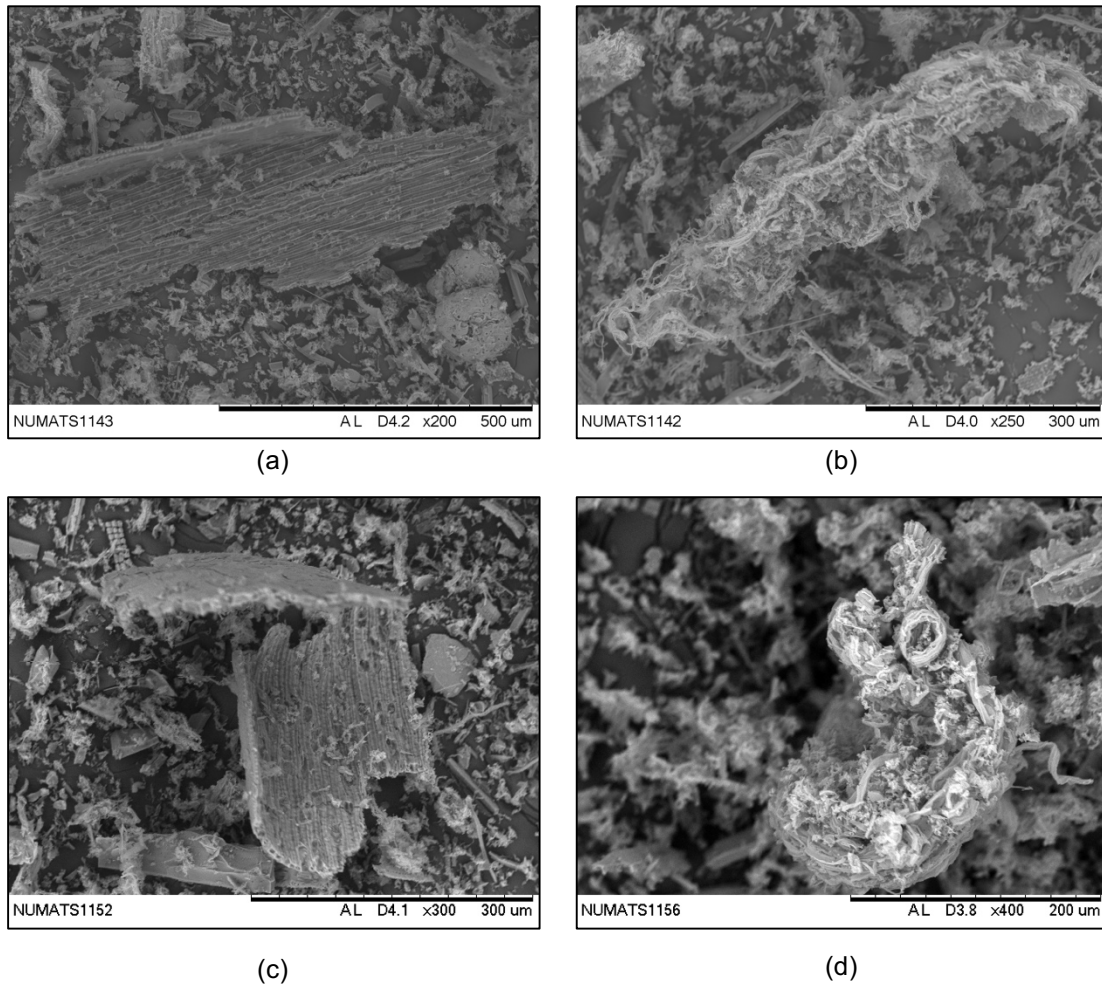


Figura 4.7 – Imagens de MEV da CBCA4 antes da moagem: detalhes da epiderme externa e seção transversal da cinza.

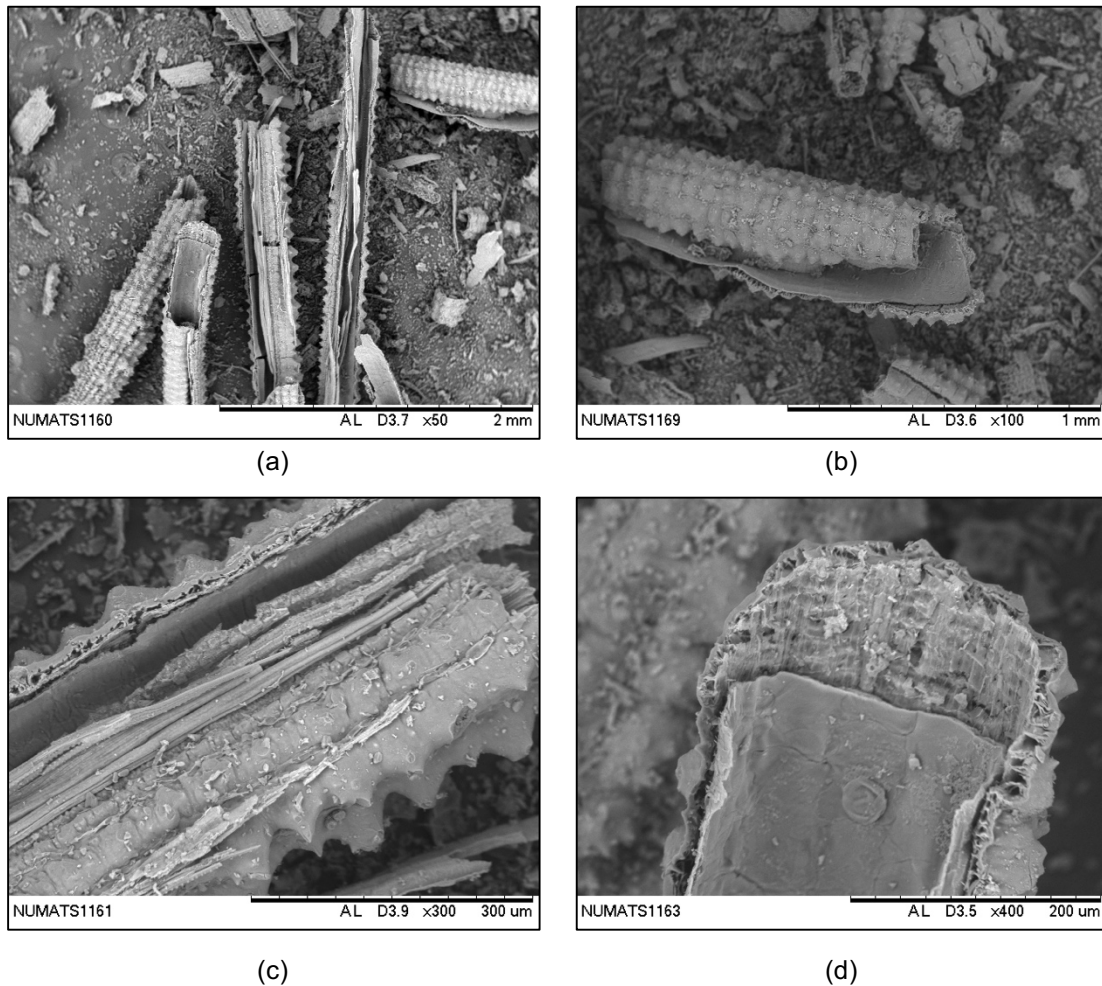


Figura 4.8 – Imagens de MEV da CCA antes da moagem: detalhes da epiderme interna e externa, além da seção transversal e longitudinal da cinza.

A Figura 4.9 apresenta imagens das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após moagem. Na imagem da CBCA1 (Figura 4.9-a) fica evidente a presença de partículas de quartzo (como a partícula marcada na imagem por asterisco vermelho), identificadas por fraturas de hábito conchoidal (LEINZ e AMARAL, 1989). Conforme já discutido, a alta contaminação por quartzo advém da areia aderida a cana-de-açúcar durante o processo de colheita (CORDEIRO *et al.*, 2009a). Na Figura 4.9-b, referente à CBCA2, nota-se também a presença de partículas de quartzo, porém encobertas por partículas menores. Isso acontece porque as partículas de quartzo são mais resistentes à quebra durante a moagem em comparação com partículas originais da cinza do bagaço (CORDEIRO *et al.*, 2016). Nas imagens das amostras CBCA3 e CBCA4 (Figuras 4.9-c e 4.9-d, respectivamente), há uma predominância de



partículas porosas, em consonância com os resultados encontrados nas análises de adsorção de gás.

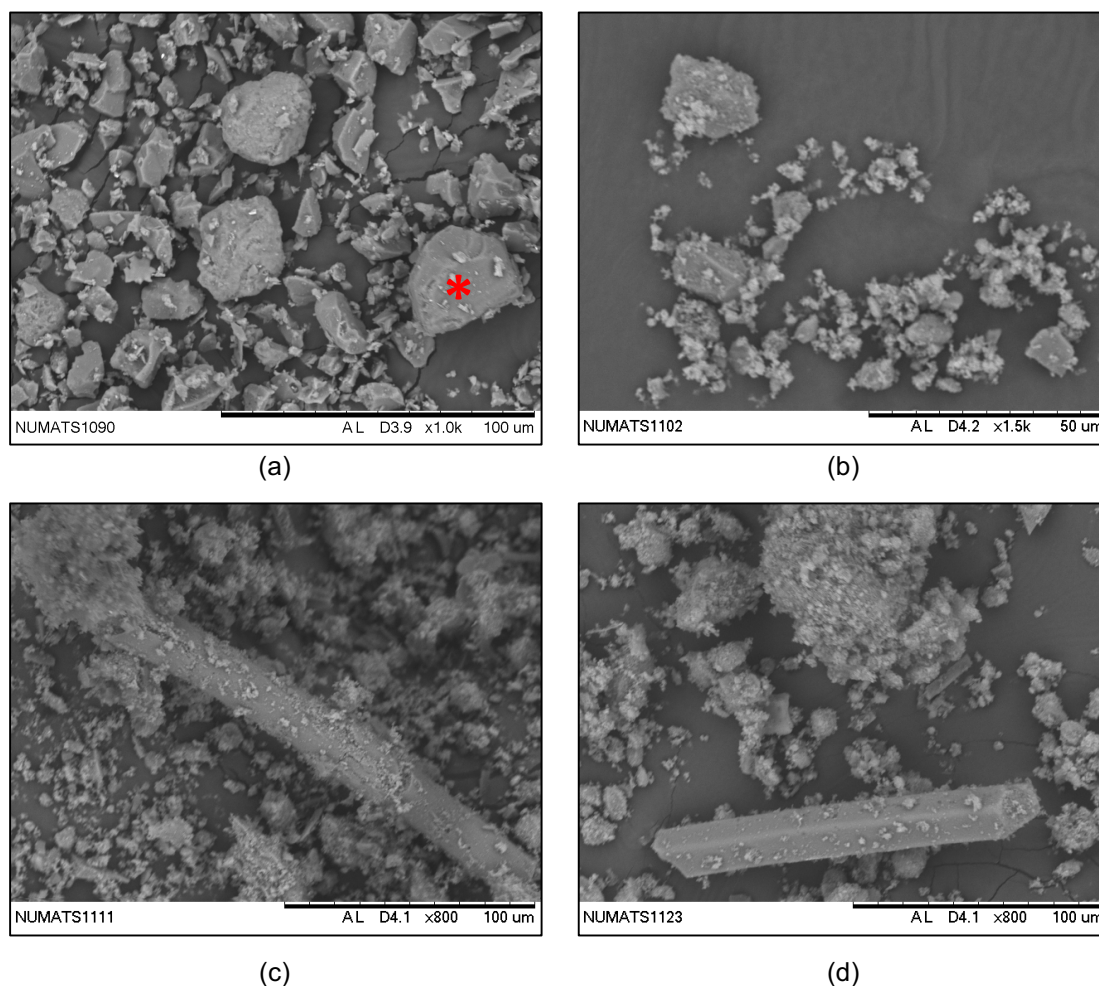


Figura 4.9 – Imagens de MEV das CBCAs após moagem: (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA3 e (d) CBCA4. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.

#### 4.1.7 FRAÇÃO SOLÚVEL

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de fração solúvel em cada adição mineral. O quartzo, como esperado, exibiu o menor valor de fração solúvel (3,2%) dentre os materiais. A CBCA1, constituída principalmente por quartzo e cristobalita, também apresentou valor muito baixo de fração solúvel (12,2%). Com o aumento do teor de amorfo houve também um aumento da fração solúvel, com valor de 39,6%

para a CBCA2, 53,1% para a CBCA3 e 73,1% para a CBCA4. No caso da CCA, totalmente amorfa, foi obtida fração solúvel acima de 90%.

Tabela 4.6 – Fração solúvel das adições minerais.

<b>Material</b>	<b>Fração Solúvel (%)</b>
QTZ	3,2
CCA	93,5
CBCA1	12,2
CBCA2	39,6
CBCA3	53,1
CBCA4	73,1

Ao comparar os valores obtidos na presente pesquisa com os apresentados por CORDEIRO e KURTIS (2017), nota-se que houve uma similaridade nos resultados para as amostras de quartzo (1,2%), CCA (89,7%) e CBCA1 (9,6%). É possível observar que nem toda matéria amorfa foi solubilizada durante o ensaio. Entretanto, os resultados encontrados para as cinzas do bagaço apontaram uma boa correlação entre os valores de fração solúvel e os teores de fases amorfas obtidos pela quantificação por DRX/Rietveld, especialmente ao corrigir os valores de perda ao fogo na quantificação por Rietveld (Figura 4.10). Também é possível observar que com o aumento da superfície específica houve um aumento da taxa de dissolução e solubilidade da sílica amorfa, conforme discutido por CORDEIRO e KURTIS (2017). Para o caso da CBCA3, que apresentou a maior superfície específica entre as CBCAs, essa relação não foi obedecida, pois boa parte da parcela amorfa da cinza consiste de carbono residual, como discutido anteriormente.

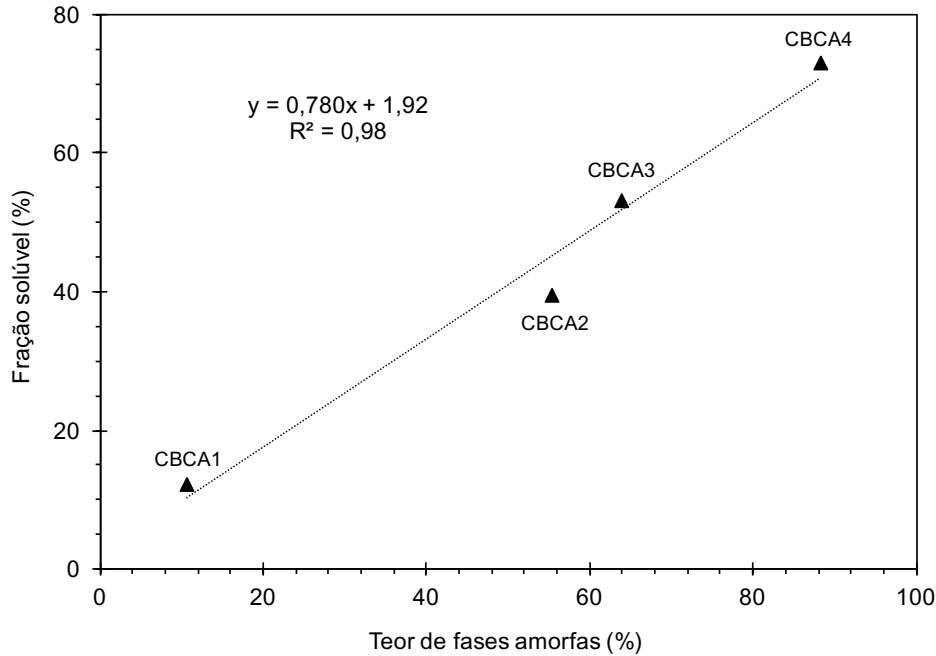


Figura 4.10 – Relação entre fração solúvel e teor de fases amorfas (descontada a P.F.) das CBCAs.

#### 4.1.8 ATIVIDADE POZOLÂNICA

A Figura 4.11 mostra o decréscimo da condutividade elétrica das soluções com as adições minerais ao longo de 20 min. Esse decaimento pode ser atribuído à formação de produtos insolúveis e ao consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas (RODRIGUES, 2008). Conforme Figura 4.12, o quartzo foi o material com menor queda aos 2 min, apresentando variação de 0,22 mS/cm. De acordo com a classificação proposta por LUXÁN *et al.* (1989), mostrada na Tabela 3.4, variações menores que 0,4 mS/cm aos 2 min caracterizam o material como não pozolânico. Aos 20 min essa variação aumentou para 0,38 mS/cm. Para a CBCA1, a variação encontrada (0,26 mS/cm aos 2 min e de 0,39 mS/cm aos 20 min) foi similar a obtida para o quartzo. CORDEIRO *et al.* (2016) encontraram valores similares para CBCAs com alta contaminação de quartzo. A CBCA2 apresentou variação de 0,68 mS/cm aos 2 min e de 0,97 mS/cm aos 20 min, o que a classifica como material de média pozolanicidade. As cinzas 3 e 4 apresentaram variações aos 2 min de 1,35 e 1,99 mS/cm, e aos 20 min de 1,92 e 2,79 mS/cm, respectivamente. Conforme LUXÁN *et al.* (1989), variações aos 2 min acima de 1,2 mS/cm classificam o material como de boa pozolanicidade. Resultados semelhantes foram observados em estudos com

CBCA (BARROSO, 2011) e com cinzas da palha da cana (CORDEIRO *et al.*, 2017a). Por fim, a CCA apresentou variação aos 2 min (4,73 mS/cm) e aos 20 min (4,89 mS/cm) muito acima das demais cinzas, o que comprova sua elevada reatividade. Também é possível observar que, para todas as amostras, a maior variação ocorreu nos minutos iniciais, conforme discutido por LUXÁN *et al.* (1989), não havendo ocorrido mudança na classificação dos materiais após decorridos os 20 min de ensaio.

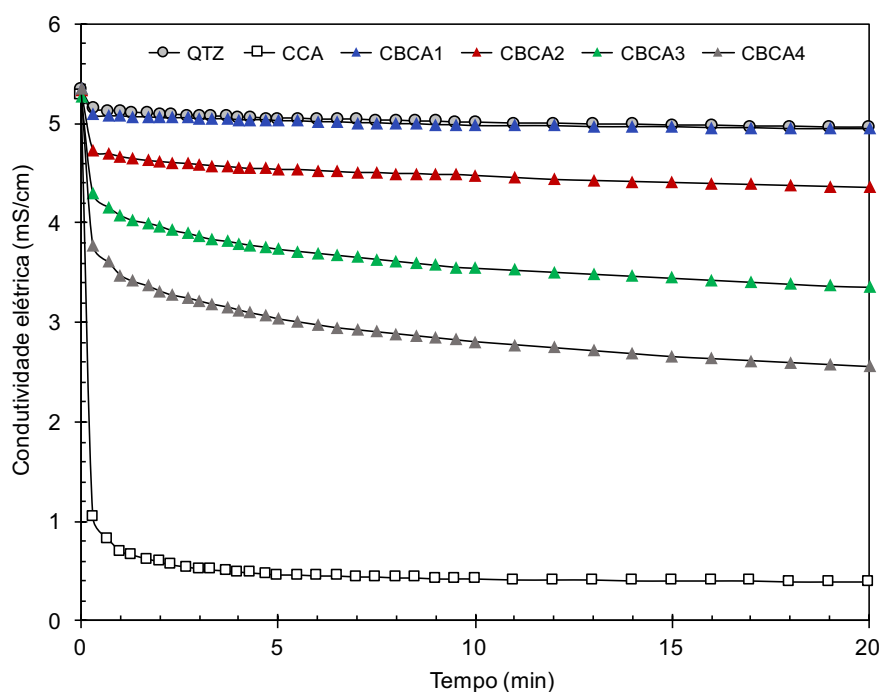


Figura 4.11 – Curvas de variação de condutividade elétrica das adições minerais aos 20 min.

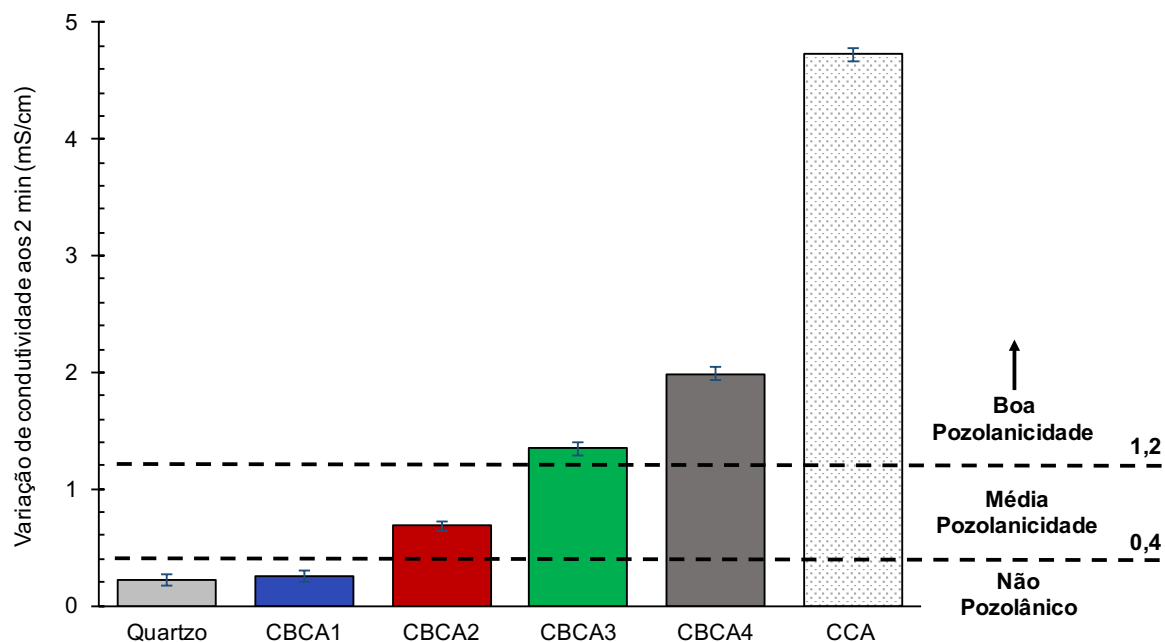


Figura 4.12 – Variação da condutividade elétrica das adições minerais aos 2 min e sua classificação segundo LUXÁN *et al.* (1989).

Conforme discutido por KIELING (2009) em estudo da condutividade elétrica de diferentes pozolanas, a reatividade do material depende de diversos fatores, como sua finura, superfície específica, teor de sílica e amorfismo. A relação entre o amorfismo da amostra e sua reatividade, por exemplo, ficou evidente ao observar as variações de condutividade encontradas para a CBCA1 e CBCA4, que embora tenham composições químicas muito semelhantes (Tabela 4.2), apresentaram frações amorfas muito distintas (Tabela 4.3). Esta correspondência ficou melhor observada na Figura 4.13, que relaciona os resultados de fração amorfa e a variação de condutividade elétrica das CBCAs.

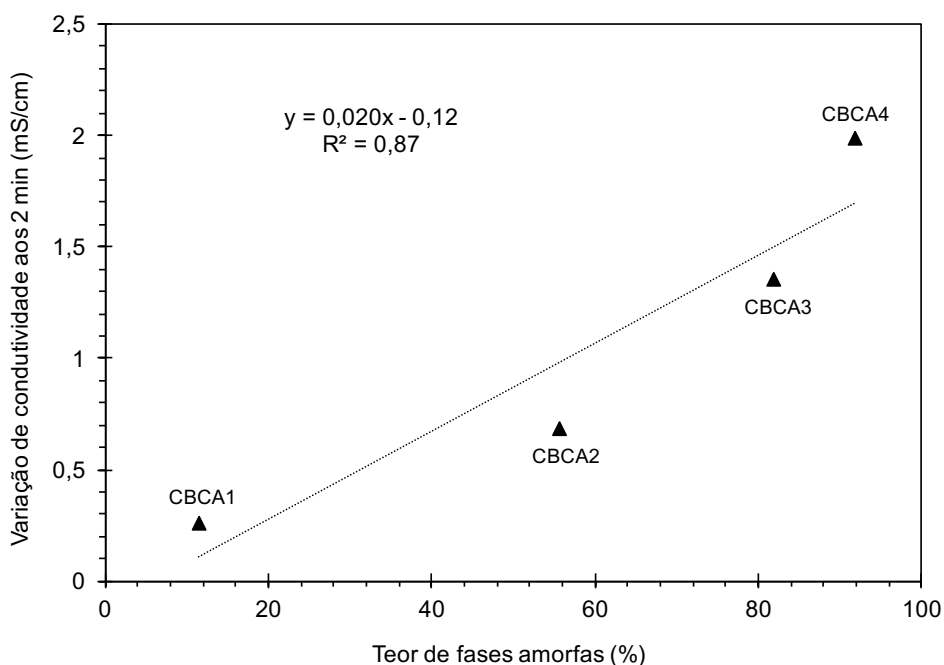


Figura 4.13 – Relação entre teor de fases amorfas e a variação de condutividade elétrica das CBCAs.

Outro fator de grande influência na atividade pozolânica é a área de superfície específica do material, visto que a área de contato é muito importante para a cinética das reações químicas. Este aspecto explica a elevada variação de condutividade apresentada pela CCA, posto que esta, além de composta quase completamente por sílica amorfa, possui elevada superfície específica (Tabela 4.5). A Figura 4.14 mostra a relação entre a superfície específica BET e a variação de condutividade elétrica das adições minerais ( $R^2 = 94\%$ ). Cabe também ressaltar que em alguns casos o decréscimo de condutividade elétrica pode não estar diretamente ligada à atividade pozolânica. Segundo RODRIGUES (2008), o decréscimo pode acontecer porque íons  $Ca^{2+}$  são atraídos pela superfície das partículas do material analisado sem que aconteça necessariamente a reação entre estes íons e os compostos amorfos. Este fenômeno de nucleação pode ter ocorrido para a CBCA3, que possui elevado teor de carbono em sua composição química.

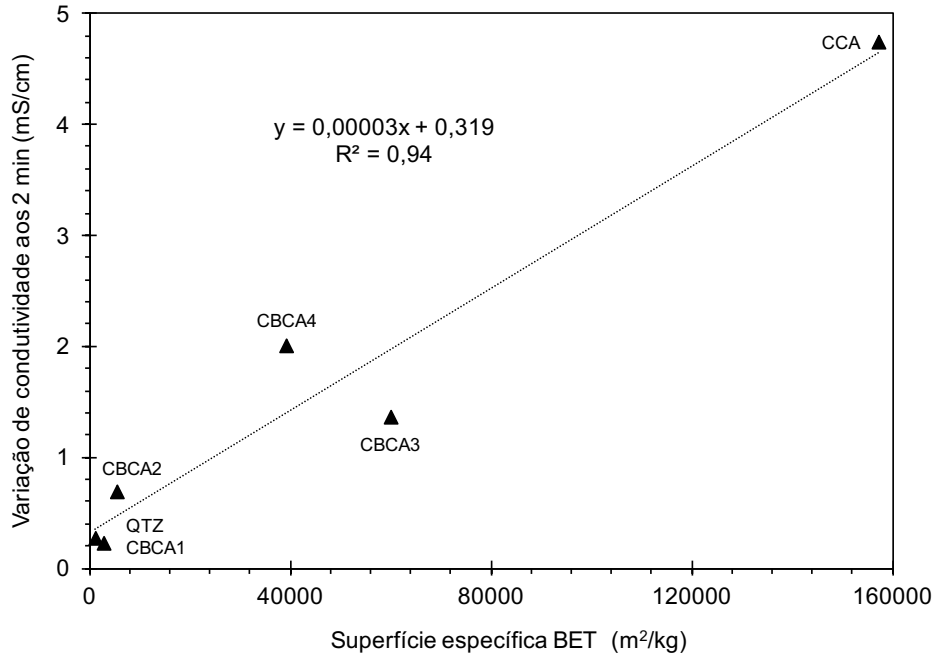


Figura 4.14 – Relação entre superfície específica BET e variação de condutividade elétrica das amostras.

## 4.2 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS

### 4.2.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

A Figura 4.15 apresenta as curvas de fluxo de calor das pastas com quartzo e com CCA, em comparação com a pasta de referência. As curvas foram calculadas com base na massa de material cimentício (cimento para a P-REF e cimento mais adição mineral para as demais pastas), possibilitando uma visão mais clara do efeito de cada adição mineral na cinética de hidratação. Ao comparar as curvas, é possível perceber as diferenças de comportamento entre a referência (P-REF) e as pastas com adição de uma pozolana altamente reativa (P-CCA) e de um material inerte (P-QTZ). No caso da P-QTZ, houve uma redução do período de indução em comparação com a P-REF, passando de 3 h 54 min para 2 h 23 min, como mostra a Tabela 4.7. Isso acontece em virtude das partículas mais finas da adição mineral, que proporcionam mais espaço disponível para formação dos hidratos e também agem como locais para precipitação e crescimento destes (SCRIVENER *et al.*, 2015). Com relação à P-CCA, esse efeito de nucleação heterogênea foi ainda mais pronunciado, em função da elevada área de superfície específica da cinza. Além do período de indução mais curto

(1 h 10 min), o fluxo de calor no início do período de aceleração da P-CCA foi pronunciadamente mais elevado que o da P-REF (1,11 e 0,18 mW/g, respectivamente). A queda dos picos de aceleração da P-CCA e P-QTZ, em comparação com a P-REF, está associada ao efeito de diluição, visto que houve substituição de cimento nas pastas pelas adições minerais. A menor quantidade de cimento na mistura resulta na formação de menos produtos de hidratação (LAWRENCE *et al.*, 2003). Entretanto, a queda do fluxo máximo referente à P-CCA foi menor, já que neste caso operam também as reações pozolânicas.

Ao observar a Figura 4.16, que mostra as curvas de calor acumulado da P-REF, P-CCA e P-QTZ, calculadas em função da massa de material cimentício, o efeito de diluição fica ainda mais evidente. Enquanto o calor acumulado às 160 h da P-REF foi de 295 J/g, o valor obtido para a P-CCA foi de 271 J/g, ou seja, uma queda de 8,1% para substituição de 20% do cimento. Para a P-QTZ, o calor acumulado encontrado foi de 261 J/g (queda de 11,5% para os mesmos 20% de substituição do cimento). Contudo, considerando que o efeito de diluição é o mesmo para ambas as pastas, a diferença de calor entre a P-CCA e P-QTZ é resultado do efeito de nucleação heterogênea e das reações pozolânicas. No caso da nucleação heterogênea, o aumento da superfície específica proporciona incrementos expressivos na formação de produtos hidratados (CORDEIRO e KURTIS, 2017).



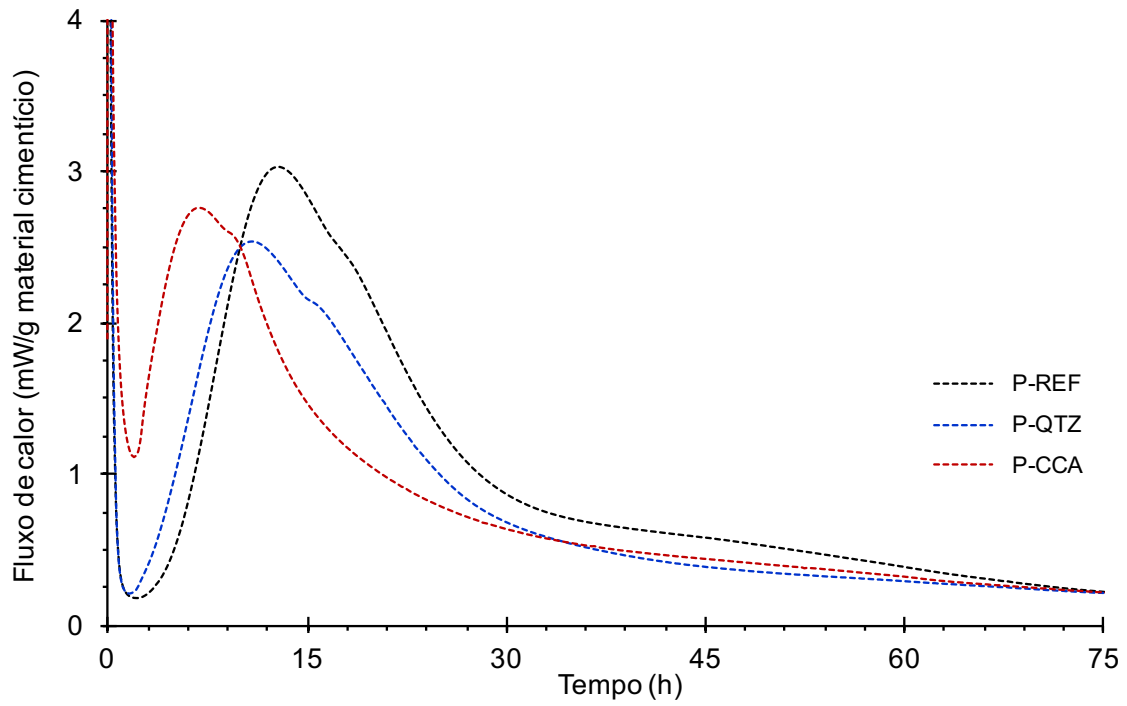


Figura 4.15 – Curvas de fluxo de calor da P-REF, P-CCA e P-QTZ, relativas à massa de material cimentício nas pastas.

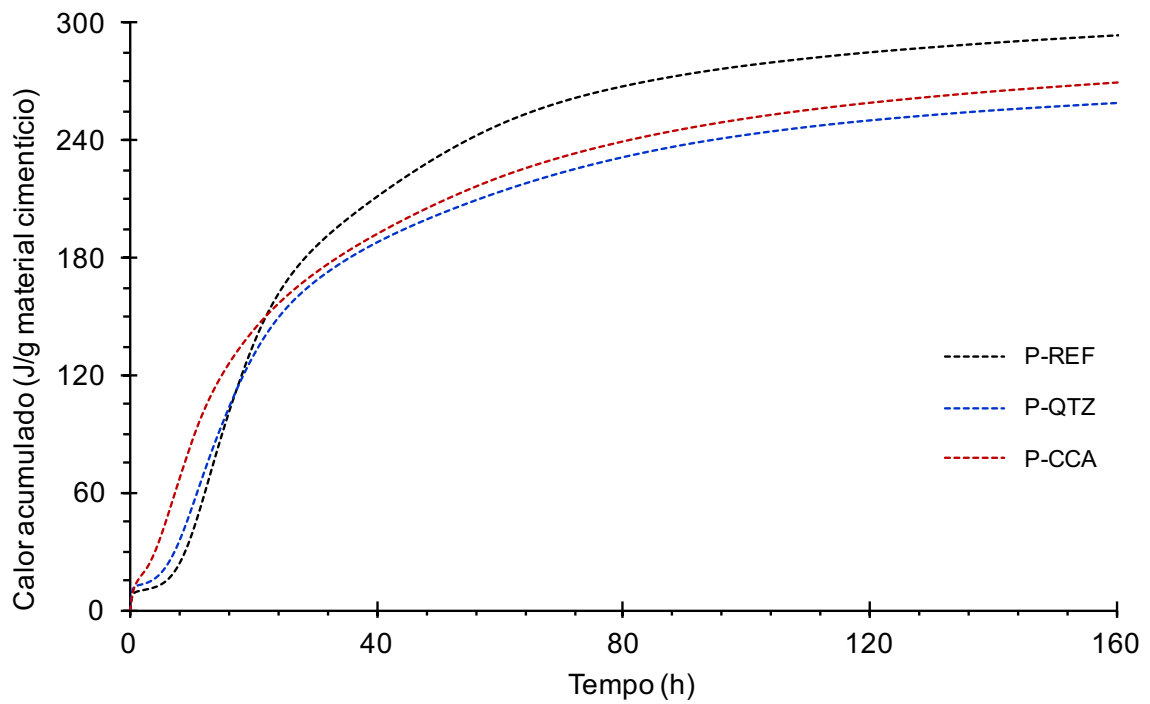


Figura 4.16 – Curvas de calor acumulado da P-REF, P-CCA e P-QTZ, relativas à massa de material cimentício nas pastas.

Tabela 4.7 – Dados do fluxo de calor e calor acumulado das diferentes misturas.

Mistura	Período de Dormência (hiena)			Fluxo de Calor Durante Indução (mW/g)	Fluxo de Calor Máximo (mW/g)	Calor Acumulado às 160 h (J/g)
	Início	Fim	Duração			
P-REF	00:51	04:45	03:54	0,178	3,03	294,99
P-QTZ	00:42	03:05	02:23	0,216	2,54	260,87
P-CCA	01:05	02:15	01:10	1,114	2,76	270,83
P-CBCA1	00:43	04:21	03:38	0,204	2,62	256,82
P-CBCA2	00:50	03:46	02:56	0,250	2,69	271,37
P-CBCA3	00:28	06:36	06:08	0,208	2,70	279,33
P-CBCA4	01:02	04:48	03:46	0,334	2,78	277,50

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram as curvas de fluxo de calor e calor acumulado das pastas contendo CBCA, em comparação com a pasta de referência e as contendo quartzo e CCA. Os intervalos do período de indução, o fluxo de calor máximo e o calor total acumulado aos 7 dias para cada pasta são apresentados na Tabela 4.7, para melhor comparação.

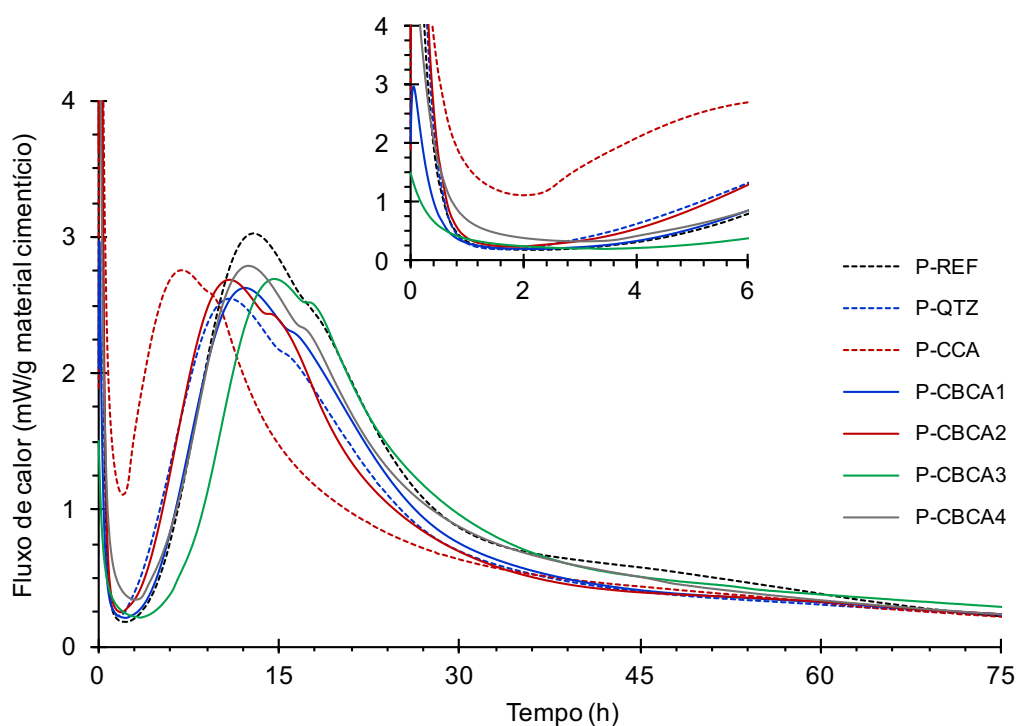


Figura 4.17 – Curvas de fluxo de calor das pastas, relativas à massa de material cimentício. Detalhe com fluxo de calor nas primeiras 6 horas de hidratação.

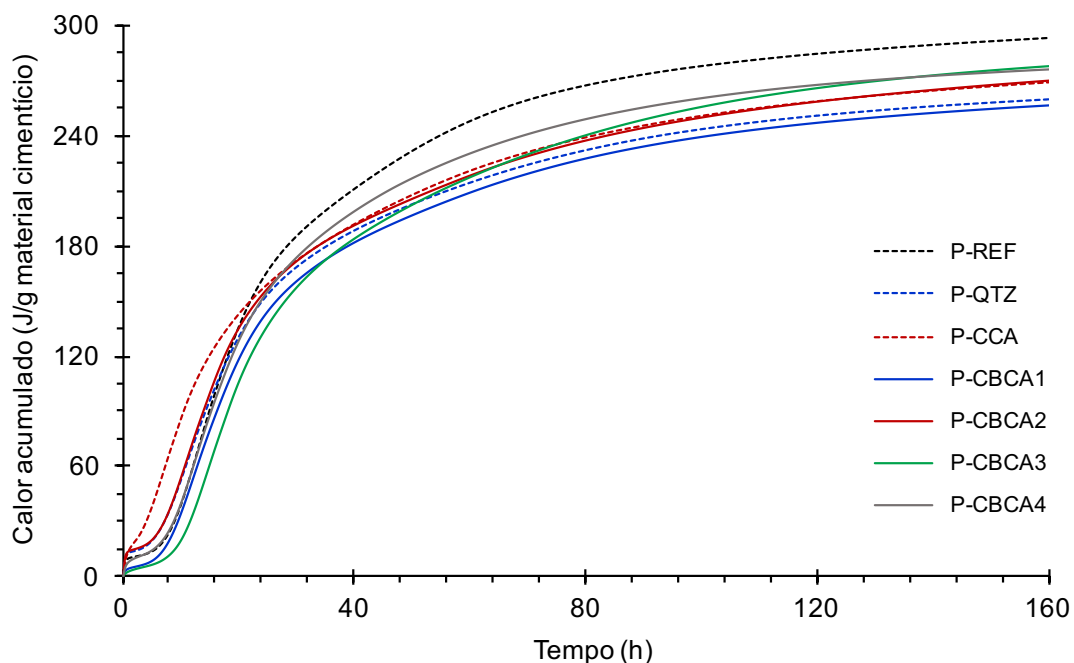


Figura 4.18 – Curvas de calor acumulado das pastas, relativas à massa de material cimentício.

Ao analisar a curva de fluxo de calor da P-CBCA1, percebe-se um período de dormência similar ao da P-REF, contrariando o comportamento observado nas pastas P-CCA e P-QTZ. Isso ocorreu porque, embora permaneça o efeito de nucleação, a presença de contaminantes na CBCA1, como o  $SO_3$ , e sua baixa área de superfície específica retardaram o início da aceleração (LAWRENCE *et al.*, 2003; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Entretanto, o fluxo de calor máximo da P-CBCA1 (2,62 mW/g) foi similar ao da P-QTZ (2,54 mW/g), visto que esta cinza possui alto teor de quartzo e o seu comportamento é semelhante ao de um material inerte. Os valores de calor acumulado às 160 h da P-CBCA1 e P-QTZ também foram similares (257 e 261 J/g, respectivamente), confirmando o caráter pouco reativo da CBCA1.

No caso da P-CBCA2, houve um encurtamento do período de dormência (2 h 56 min) em relação à P-REF pelo efeito de nucleação heterogênea, discutido anteriormente. Esse menor valor de tempo de dormência foi similar ao observado para a P-QTZ. Entretanto, houve um acréscimo do fluxo de calor máximo em relação a P-QTZ, visto que neste caso operou também o efeito pozolânico. Outro fator observado foi o pico dos aluminatos (pico secundário, formado no estágio de desaceleração),

mais aparente na P-CBCA2 em virtude do maior teor de  $Al_2O_3$  na cinza, e que certamente contribuiu para a elevação do calor acumulado.

A P-CBCA3 apresentou o mais longo período de indução dentre todas as pastas estudadas, ultrapassando 6 h. Este alongamento da dormência foi resultado do elevado teor de carbono presente na cinza, o que proporcionou um retardo na hidratação (CORDEIRO *et al.*, 2017b). Quanto ao calor acumulado às 160 h, o valor obtido (279 J/g) foi o mais alto entre as pastas com substituição por adição mineral. No que se refere à P-CBCA4, o período de dormência foi similar ao encontrado para a referência (3 h 46 min), mesmo com o efeito de nucleação. Este período de dormência mais alongado pode ter ocorrido em função da presença do  $SO_3$  na cinza. O fluxo de calor máximo observado para a P-CBCA4 foi o mais alto entre as pastas com adições minerais (2,78 mW/g) e o calor acumulado às 160 h (278 J/g) foi similar ao encontrado para a P-CBCA3. Em ambos os casos, o aumento do calor gerado na hidratação ocorreu possivelmente pela alta área superficial e elevada reatividade das cinzas, acentuando o efeito de nucleação e as reações pozolânicas.

Em resumo, a P-CBCA1 apresentou comportamento similar à P-QTZ, com maior queda nas taxas de calor e menor calor acumulado, em comparação com as demais misturas. Para estas pastas, prevaleceram os efeitos de diluição e nucleação heterogênea, em virtude da natureza inerte ou pouco reativa das adições. As misturas P-CBCA2 e P-CBCA 4, assim como a P-CCA, exibiram encurtamento do período de dormência, e aumento do fluxo de calor e calor acumulado, em comparação com a P-QTZ e P-CBCA1, pois houve também o efeito pozolânico das cinzas. Por fim, a P-CBCA3 exibiu um aumento nas taxas de reações, mas neste caso com um atraso na hidratação devido ao efeito retardador do carbono presente na cinza.

#### 4.2.2 RETRAÇÃO QUÍMICA

A Figura 4.19 apresenta as curvas médias obtidas pelo ensaio de retração química, que tratam do volume medido nas pipetas (em ml) dividido pela massa de material cimentício utilizado na pasta. É possível observar comportamentos distintos entre as misturas. Os valores de retração química obtidos aos 7 dias para a P-QTZ (0,033 ml/g) e P-CBCA1 (0,032 ml/g) foram similares aos encontrados para a pasta

referência (0,034 ml/g), conforme mostra a Figura 4.20. Este comportamento está associado ao efeito de diluição, visto que o quartzo é inerte e a CBCA1 é pouco reativa. A P-CBCA2 apresentou retração aos 7 dias (0,038 ml/g) superior à da P-REF. Neste caso, o aumento da retração se deu pelo efeito de nucleação heterogênea, resultante da área de superfície suplementar provida pelas adições (BOUASKER *et al.*, 2008), e possivelmente também pelo efeito pozolânico das cinzas (CORDEIRO e KURTIS, 2017). O mesmo aconteceu para as pastas P-CCA, P-CBCA3 e P-CBCA4, que em função das altas superfícies específicas e teores elevados de sílica amorfa, apresentaram ganhos ainda maiores de retração em comparação com a pasta de referência, entre 0,039 e 0,041 ml/g. Os resultados obtidos foram similares aos encontrados por CORDEIRO e KURTIS (2017). Cabe também observar que a P-CBCA3 foi a mistura que apresentou menor retração nas primeiras horas, em função do efeito retardador do carbono presente na cinza, como discutido anteriormente.

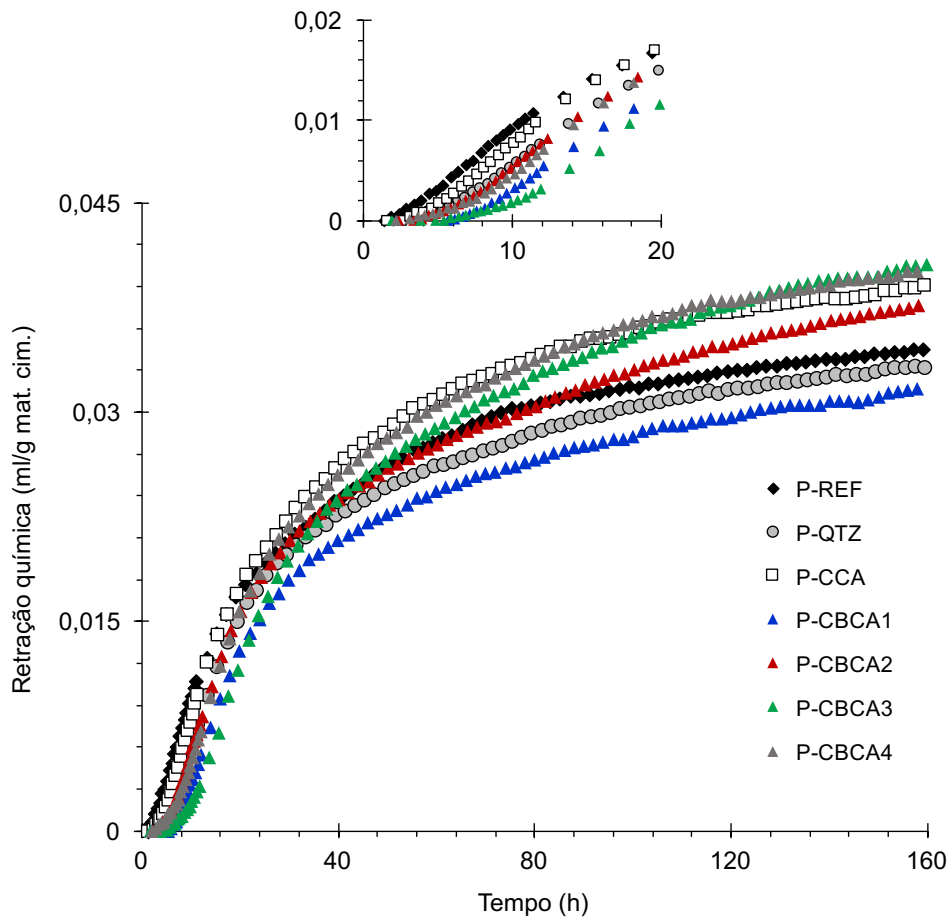


Figura 4.19 – Curvas de retração química das diferentes pastas, relativas à massa de material cimentício. Detalhe da retração química nas primeiras 20 h.

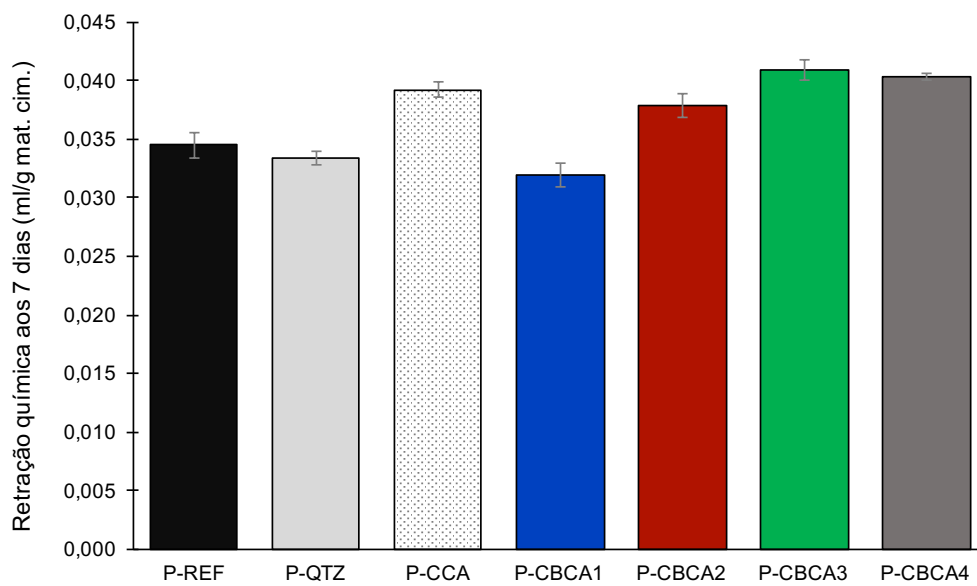


Figura 4.20 – Retração química das pastas aos 7 dias.

A Figura 4.21 exibe a curva obtida experimentalmente para a P-REF e a curva obtida pelo modelo de XIAO *et al.* (2009), usada para obtenção do valor final de retração química. Os resultados de previsão da retração química máxima, obtida pelo modelo de XIAO *et al.* (2009), são mostrados na Tabela 4.8, que também exibe os coeficientes de correlação  $R^2$  com as curvas experimentais. As pastas com adição de material de pouca ou nenhuma reatividade (P-QTZ e P-CBCA1) tiveram retrações máximas de 0,037 e 0,035 ml/g, respectivamente, enquanto para a referência o valor estimado foi de 0,040 ml/g. Com relação as pastas com cinzas de maior atividade pozolânica, houve um aumento da retração, com valores chegando a 0,046 ml/g para a P-CBCA3.

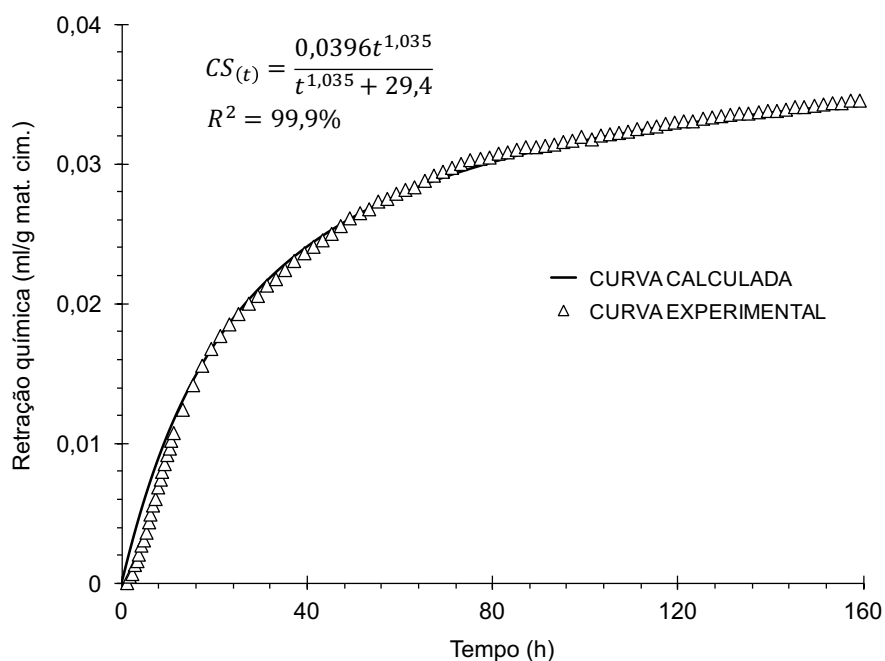


Figura 4.21 – Curva obtida experimentalmente e curva obtida através da equação de previsão da retração química para a P-REF.

Tabela 4.8 – Ajustes de curva e valores previstos de retração química máxima.

Mistura	CS <sub>∞</sub> (ml/g)	Coefficiente de Correlação R <sup>2</sup>
P-REF	0,0396	0,999
P-QTZ	0,0367	0,996
P-CCA	0,0439	0,999
P-CBCA1	0,0353	0,995
P-CBCA2	0,0446	0,994
P-CBCA3	0,0465	0,995
P-CBCA4	0,0452	0,997

Usando os valores de retração química máxima (CS<sub>∞</sub>), obtidos pelo modelo empírico, e os valores de retração química experimentais, foi calculado o grau de hidratação das misturas até os 7 dias (Figura 4.22). Com 1 dia de hidratação, todas as pastas com adições minerais apresentaram graus de hidratação inferiores ao observado para a P-REF. A P-CBCA3 apresentou o menor grau nas primeiras idades, como esperado, pelo efeito retardador da cinza. Aos 7 dias, o grau de hidratação de todas as pastas com adições minerais, com exceção da P-CBCA2, foi superior ao da referência. Esse comportamento mostrou que, embora aconteça um retardo nas primeiras idades, o uso das adições minerais, em geral, resultou na aceleração das reações de hidratação (LAWRENCE *et al.*, 2003).



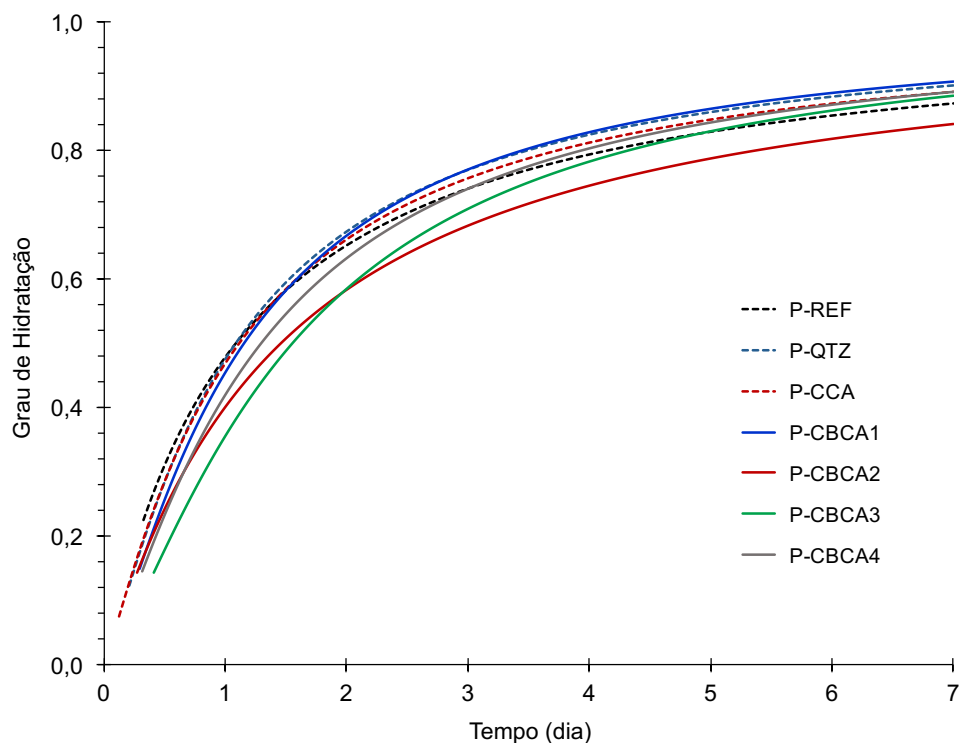


Figura 4.22 – Relação entre tempo de cura e grau de hidratação das pastas.

#### 4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas de raios X de todas as misturas, na idade de 28 dias. Os picos mais intensos das principais fases foram demarcados para melhor análise. Na Figura 4.24 é possível observar os difratogramas da pasta de referência nas idades de 7, 28 e 120 dias. Os constituintes do cimento anidro, como o  $C_3S$  e  $\beta-C_2S$ , apareceram em todas as análises, mas a intensidade dos picos diminuiu nas idades mais avançadas, indicando o progresso das reações de hidratação do cimento. A etringita, produto das reações do  $C_3A$  com o sulfato de cálcio, apareceu em pico pouco intenso e não sofreu mudança considerável de intensidade. Isso acontece porque a formação da etringita e sua conversão em monossulfoaluminato de cálcio ocorrem nas idades mais jovens (TAYLOR, 1997). A portlandita, com picos mais intensos posicionados em  $18^\circ$  e  $34^\circ 2\theta$ , também apareceu em todas as idades, como esperado.

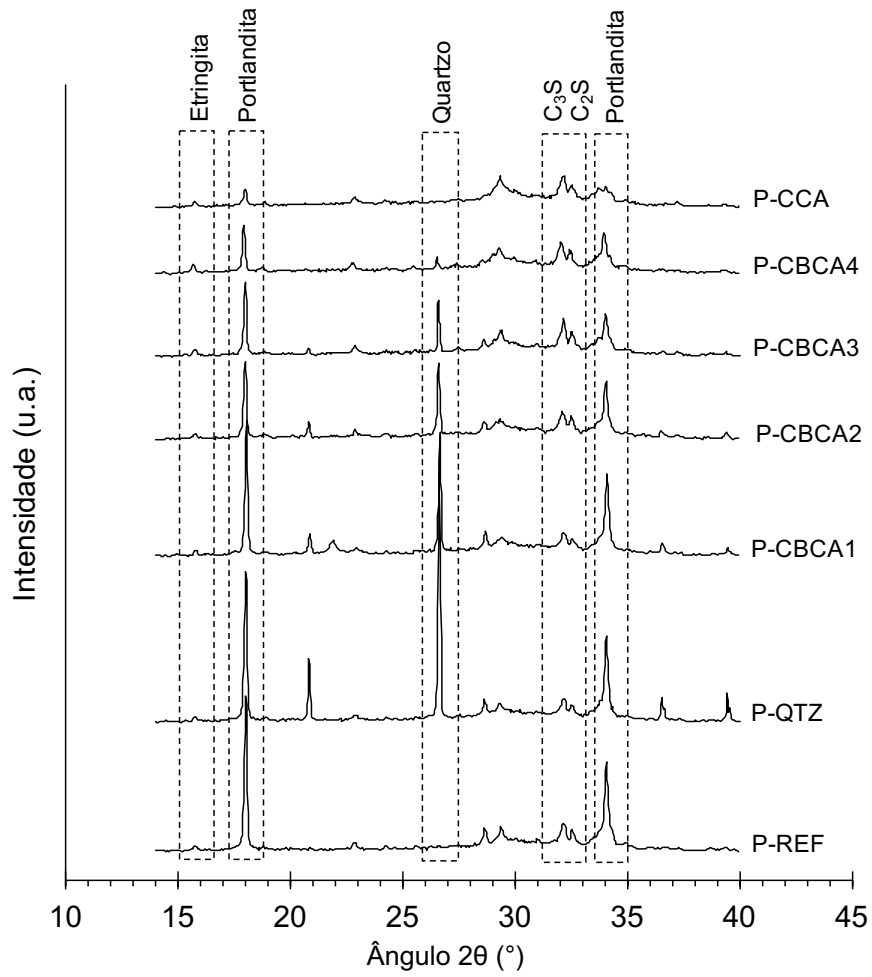


Figura 4.23 – Difratoogramas de raios X de todas as pastas na idade de 28 dias. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.).

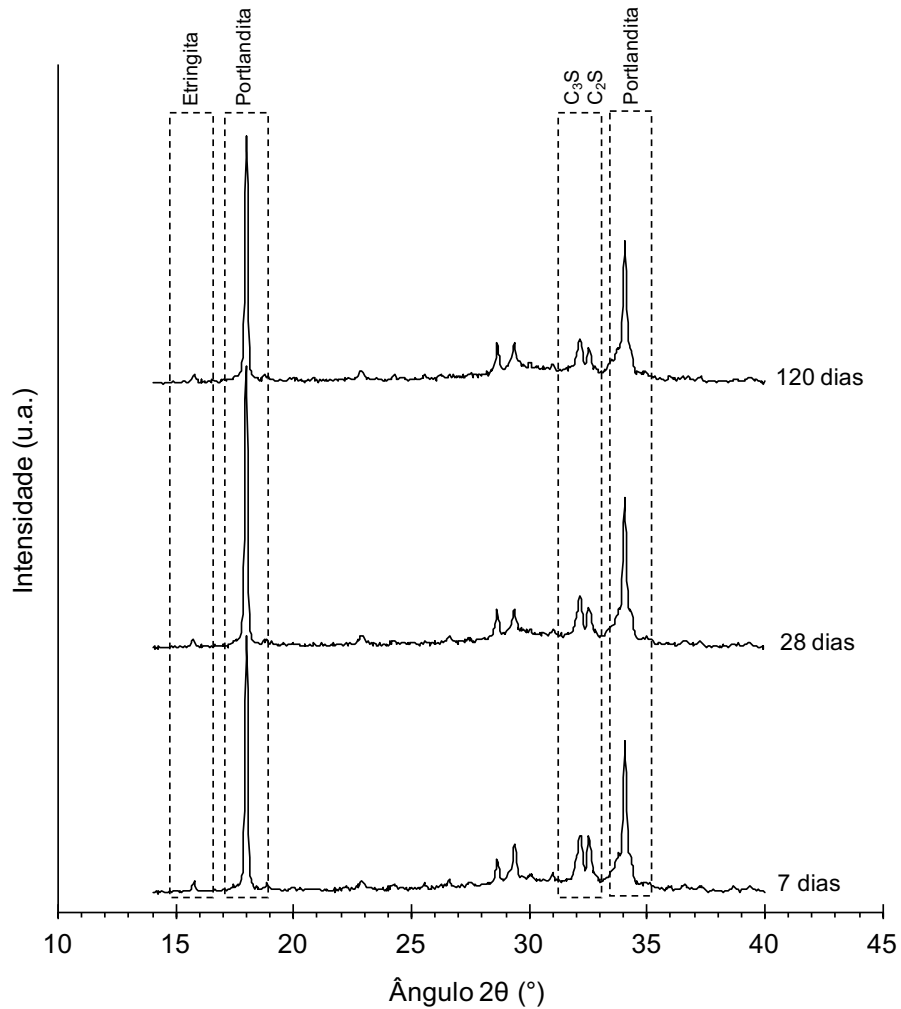


Figura 4.24 – Difratoformas de raios X da P-REF nas idades de 7, 28 e 120 dias. Intensidade em unidade arbitrária (u.a.).

Os difratogramas da P-QTZ são mostrados na Figura 4.25, para as mesmas idades citadas anteriormente. A adição do material quartzoso manteve os difratogramas similares ao observados na pasta de referência, exceto pela intensidade dos picos característicos dos compostos hidratados e pelos picos do quartzo (HOPPE FILHO *et al.*, 2017b).

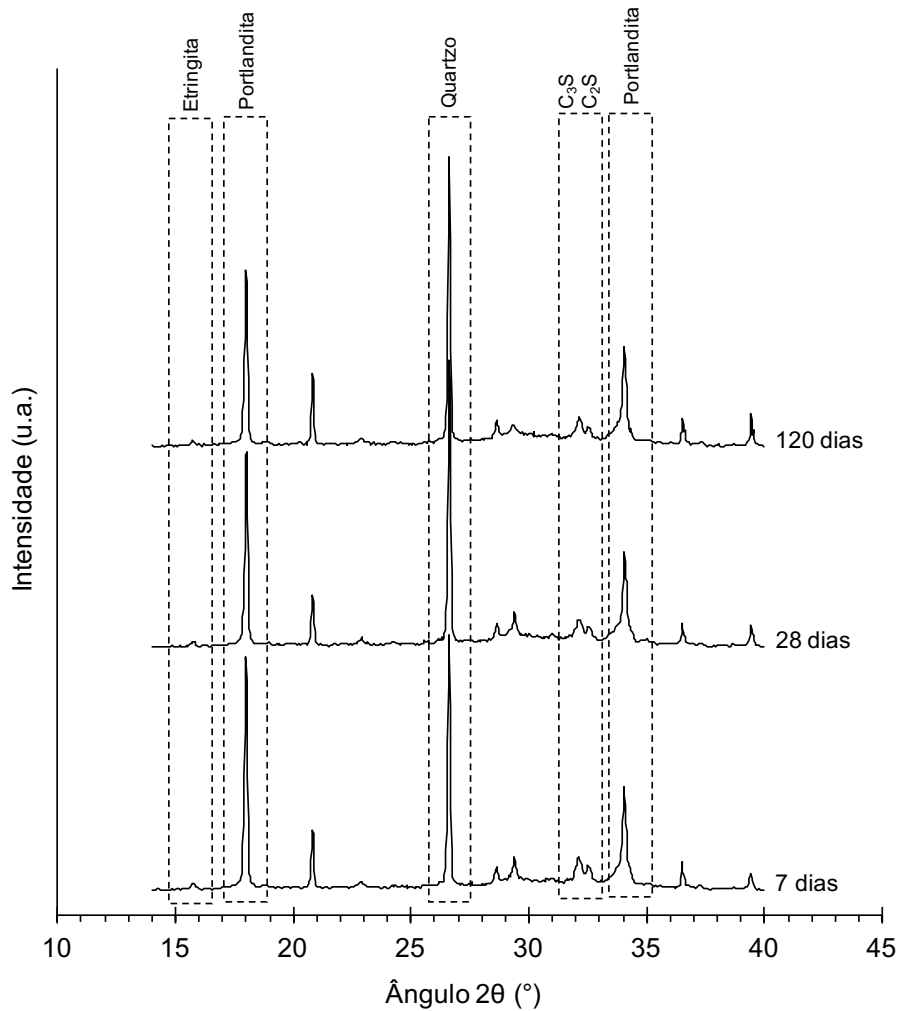


Figura 4.25 – Difratoformas de raios X da P-QTZ nas idades de 7, 28 e 120 dias.

A Figura 4.26 apresenta os difratogramas da P-CCA. Neste caso, a portlandita aparece com picos menos intensos, comparada à P-REF (Figura 4.23), e continua em decréscimo no decorrer das idades, sugerindo o seu consumo pelas reações pozolânicas. Percebe-se, também, um desvio mais evidente da linha-base, o que indica a presença de fases amorfas. Houve também uma diminuição dos picos relativos às fases anidras do cimento, indicando o progresso das reações de hidratação do cimento.

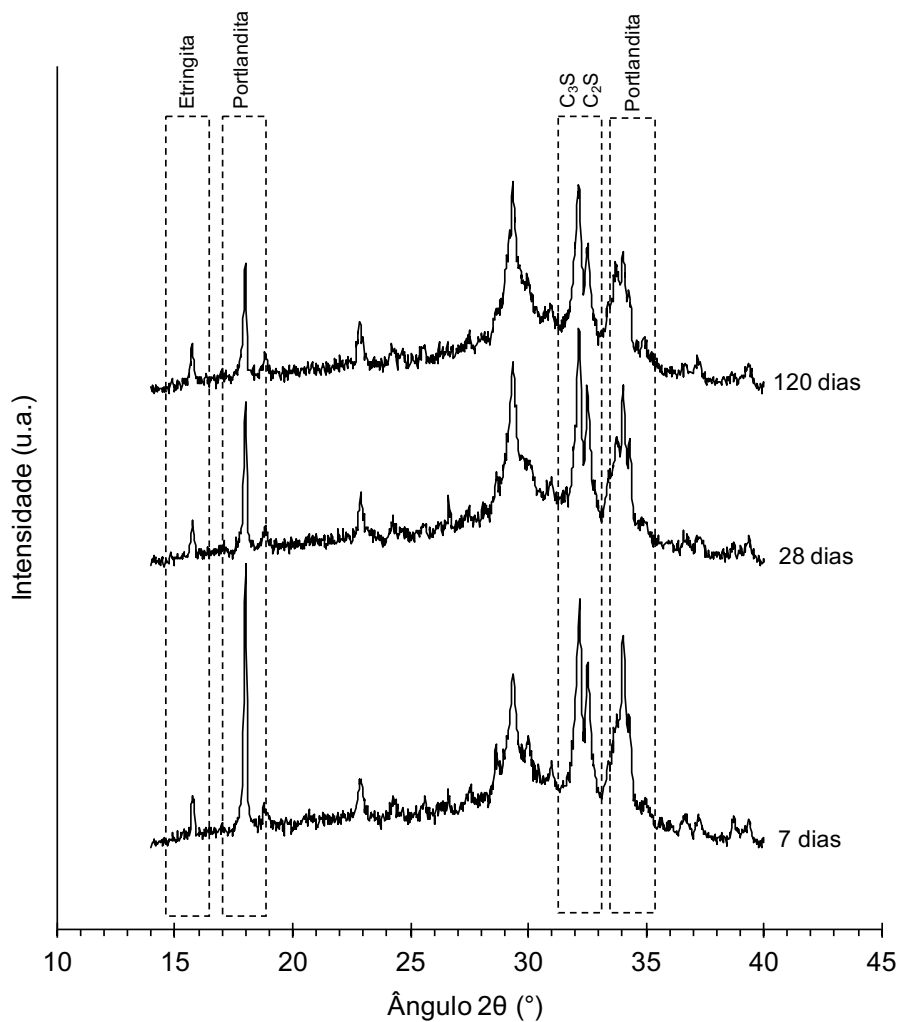


Figura 4.26 – Difratoigramas de raios X da P-CCA nas idades de 7, 28 e 120 dias.

Para a P-CBCA1, os difratogramas (Figura 4.27) seguem o mesmo comportamento apresentado pela P-QTZ, com picos de portlandita de intensidades similares nas diferentes idades, e o mesmo para os picos de quartzo.

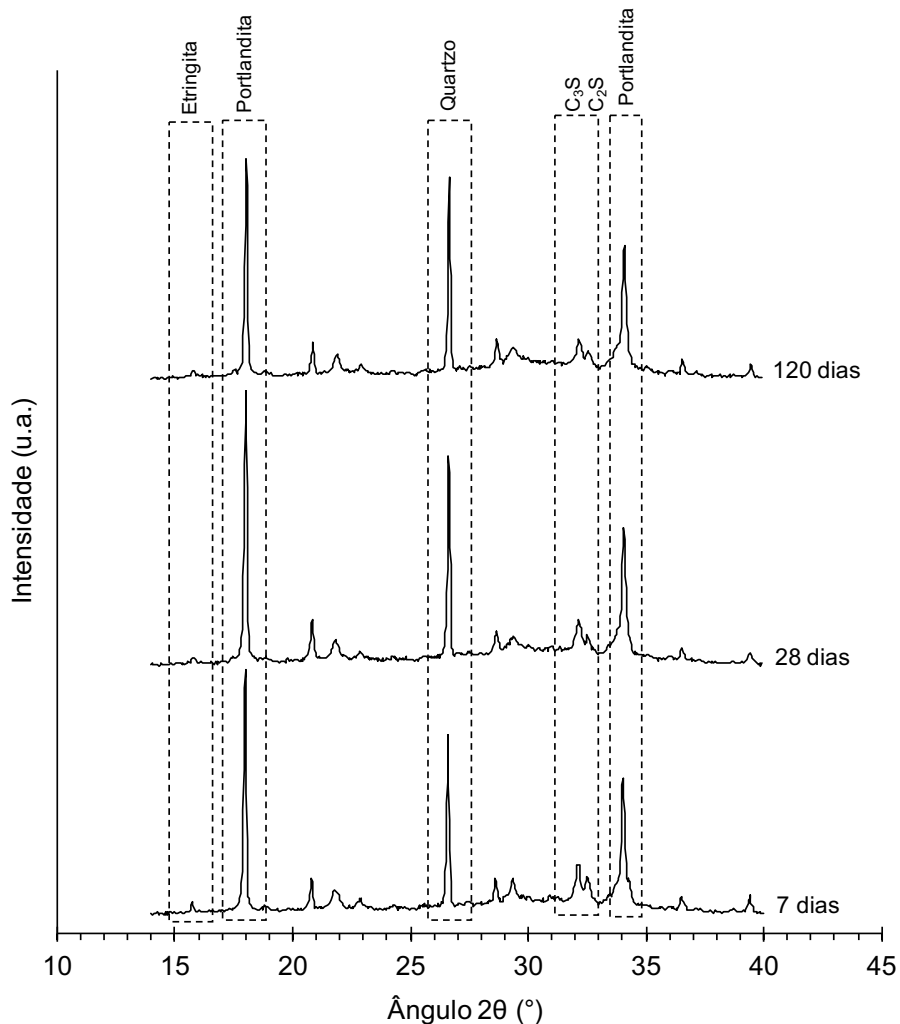


Figura 4.27 – Difratomogramas de raios X da P-CBCA1 nas idades de 7, 28 e 120 dias.

No caso dos difratogramas da P-CBCA2, P-CBCA3 e P-CBCA4 (Figuras 4.28, 4.29 e 4.30, respectivamente), o comportamento observado ao longo das idades foi diferente do observado na referência e mais próximo do observado na P-CCA. Houve um decréscimo da portlandita ao longo das idades. Essa queda de intensidade foi especialmente intensa na pasta com CBCA4, que contém o maior teor de sílica amorfa entre as CBCAs. O pico mais intenso do quartzo ( $26,5^\circ$ ) apareceu em todos os difratogramas, mas foi visivelmente menor na P-CBCA4, uma vez que a cinza contém baixo teor deste contaminante, como discutido no item 4.1.3.

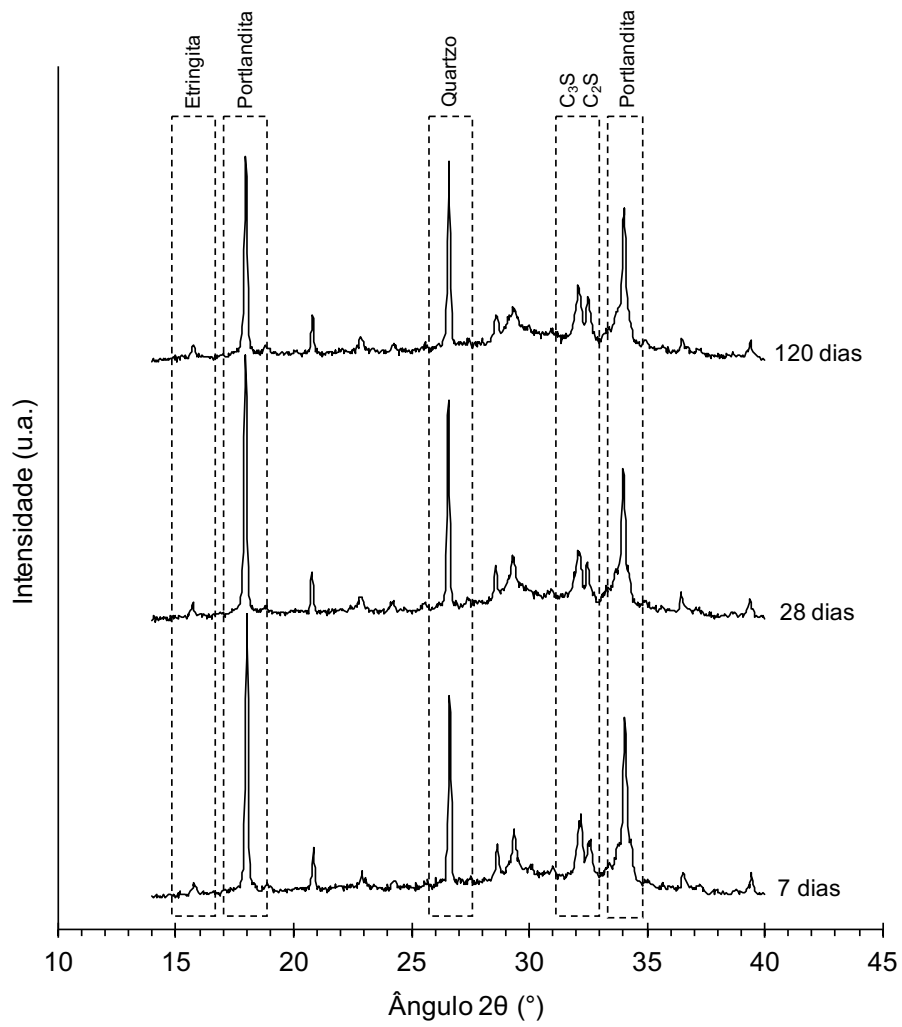


Figura 4.28 – Difractogramas de raios X da P-CBCA2 nas idades de 7, 28 e 120 dias.

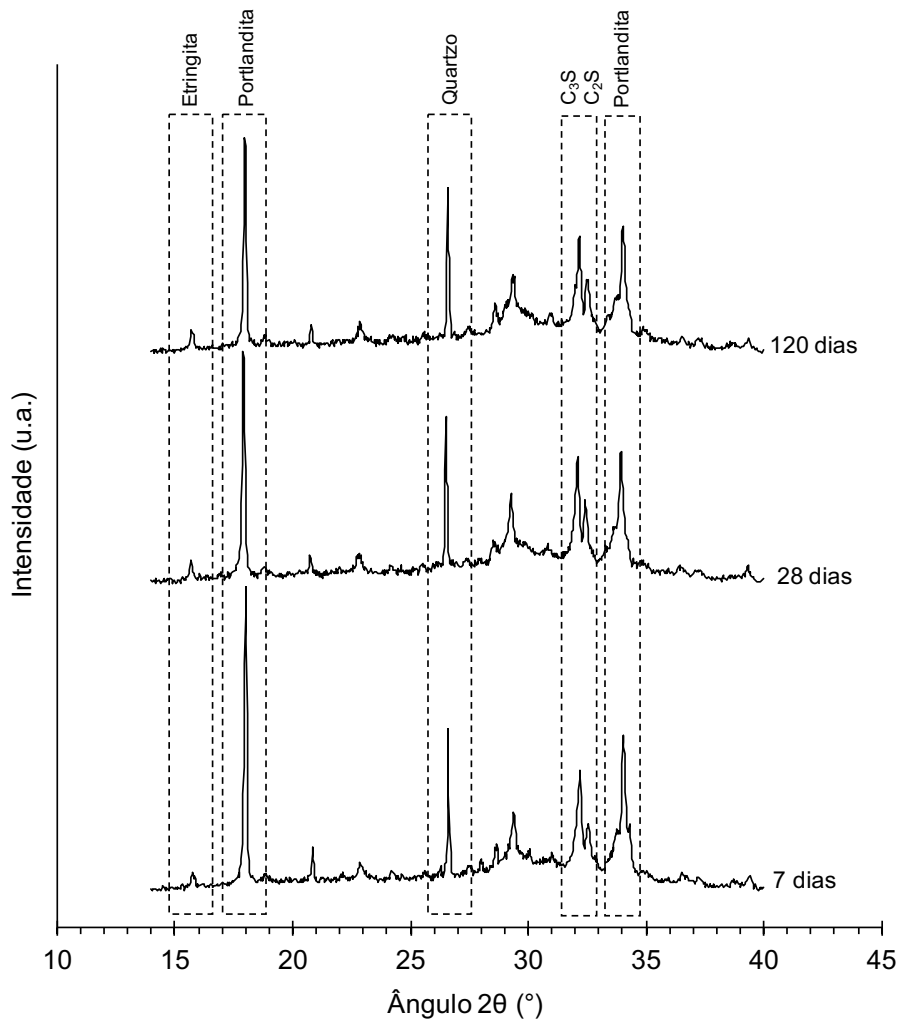


Figura 4.29 – Difractogramas de raios X da P-CBCA3 nas idades de 7, 28 e 120 dias.



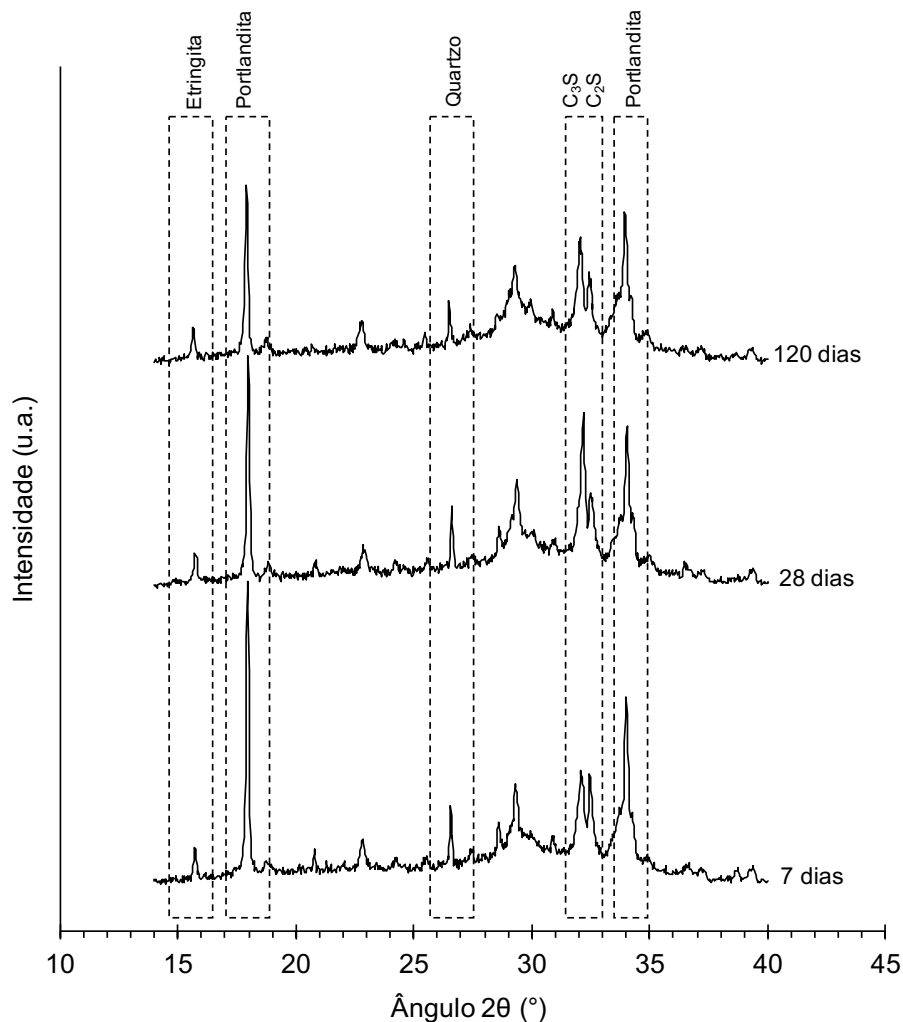


Figura 4.30 – Difratogramas de raios X da P-CBCA4 nas idades de 7, 28 e 120 dias.

A Tabela 4.9 mostra os resultados obtidos por quantificação das fases cristalinas e teor de fases amorfas pelo método de Rietveld para as pastas nas diferentes idades. Os resultados concordam com o que foi observado nas análises qualitativas. As pastas com adições minerais sem atividade pozolânica (P-QTZ e P-CBCA1) apresentaram pouca variação da portlandita ao longo das idades e teores de amorfo abaixo dos valores observados para a referência. Por outro lado, as pastas com cinzas pozolânicas (P-CBCA2, P-CBCA3, P-CBCA4 e P-CCA) exibiram queda dos teores de portlandita no decorrer das idades, como mostra a Figura 4.31. A queda nos teores de portlandita foi mais expressiva para as pastas com cinzas que continham altas concentrações de sílica amorfa, P-CBCA3, P-CBCA4 e P-CCA, confirmando seu consumo pelas reações pozolânicas. Cabe ressaltar que os teores

de amorfo observados se referem ao C-S-H resultante da hidratação do cimento e das reações pozolânicas e também à parcela amorfa das cinzas não consumida nas reações pozolânicas (SNELLINGS *et al.*, 2014).

Tabela 4.9 – Quantificação das fases presentes nas pastas por análise de Rietveld. Porcentagem referente à massa seca de pasta.

Mistura	Idade (dias)	Fases quantificadas (%)							GOF
		Portlandita	Etringita	Calcita	Fases do cimento	Quartzo	Cristobalita	Amorfos	
P-REF	7	13,5	2,3	7,6	20,0	-	-	56,7	1,1
	28	16,2	2,5	6,5	13,0	-	-	61,8	1,6
	120	17,2	1,2	3,5	7,9	-	-	70,2	1,7
P-QTZ	7	13,8	1,7	5,1	16,0	8,7	-	54,7	2,0
	28	15,2	2,4	5,6	10,2	7,8	-	58,7	1,5
	120	16,1	1,4	1,9	6,5	7,7	-	66,5	1,7
P-CCA	7	5,2	2,0	6,3	14,1	-	-	72,4	1,2
	28	4,0	1,8	2,8	9,5	-	-	81,9	1,3
	120	3,0	1,0	2,3	5,6	-	-	88,2	1,4
P-CBCA1	7	13,1	1,7	5,8	15,8	4,9	2,1	56,6	1,5
	28	13,2	1,5	4,2	11,2	4,7	2,4	62,9	1,6
	120	11,1	0,9	3,5	6,5	4,2	2,6	71,3	1,9
P-CBCA2	7	11,6	2,3	8,0	12,9	4,1	-	61,1	1,6
	28	10,7	1,9	6,7	10,4	3,5	-	66,8	1,6
	120	6,8	1,3	4,7	6,3	4,0	-	76,9	1,9
P-CBCA3	7	8,2	2,7	7,5	12,6	2,0	-	67,1	1,3
	28	6,0	1,3	4,9	9,4	1,3	-	77,1	1,5
	120	4,9	1,1	3,2	5,4	1,1	-	84,3	1,3
P-CBCA4	7	7,2	2,8	7,0	11,8	1,1	-	70,2	1,3
	28	5,4	2,5	2,4	8,3	0,6	-	80,8	1,5
	120	4,4	2,2	3,1	4,9	0,8	-	84,6	1,5

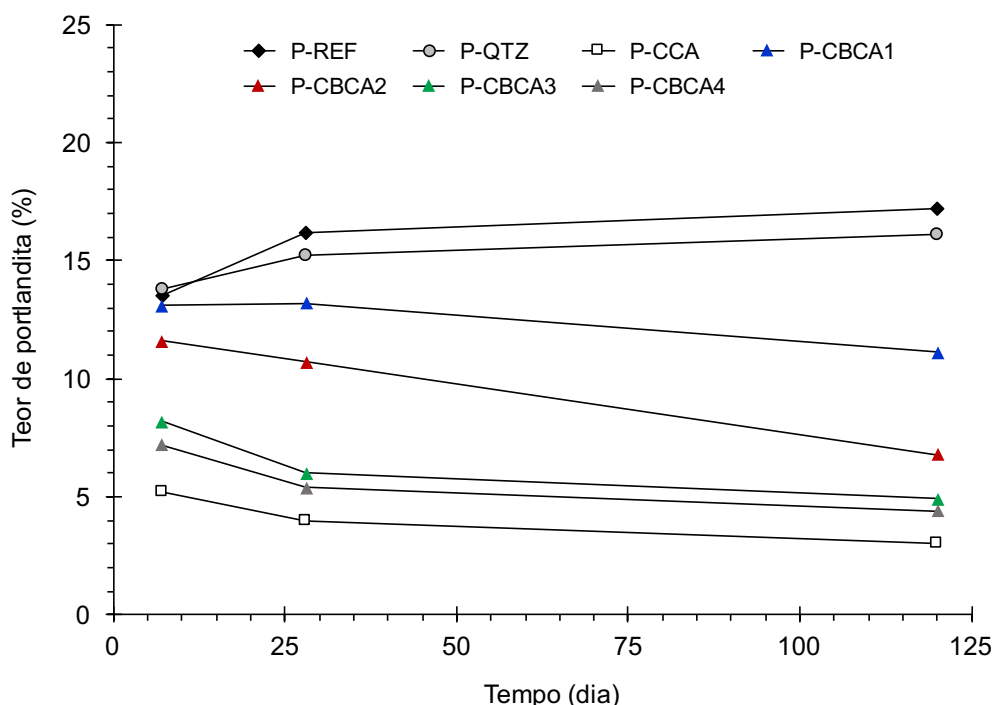


Figura 4.31 – Quantidade (% em massa) de portlandita presente nas pastas, nas idades de 7, 28 e 120 dias.

A partir das características observadas nas cinzas e do comportamento das pastas, fica claro que as diferenças químicas e morfológicas das CBCAs exerceram influência na hidratação. A CBCA1, devido à sua alta concentração de quartzo e cristobalita, apresentou baixa reatividade e comportamento similar ao do quartzo no que concerne à hidratação. Em virtude da presença de  $\text{SO}_3$  na CBCA1, houve um retardo na hidratação com relação à pasta com quartzo, mas o calor total observado foi bastante similar entre as duas misturas. A CBCA2, que apresentou média pozolanicidade, ocasionou leve aumento do calor de hidratação e retração química da pasta, comparada à CBCA1, e também queda nos teores de portlandita nas diferentes idades. No caso da CBCA3, o elevado teor de carbono não comprometeu sua atividade pozolânica, em razão da presença de sílica amorfa. Pelas curvas de calorimetria foi observado um retardo pronunciado na hidratação nas horas iniciais, em consequência do carbono. A retração química observada também exibiu o mesmo comportamento, com baixa retração nas horas iniciais e posterior aumento, ultrapassando as demais cinzas. A CBCA4, produzida em condições altamente controladas, apresentou elevado teor de sílica amorfa, baixa perda ao fogo e alta superfície específica. Essas características proporcionaram à cinza a maior

pozolanicidade dentre as CBCAs avaliadas. O comportamento observado na pasta foi similar ao da P-CBCA3, mas sem o retardo nas horas iniciais. As reações pozolânicas ficaram evidentes pelo aumento do calor de hidratação (semelhante ao da P-CCA), pela maior retração química e também pela relevante queda do teor de portlandita ao longo das idades observadas.

### **4.3 ESTUDO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS**

#### **4.3.1 VARIAÇÃO DA VELOCIDADE ULTRASSÔNICA**

Os resultados de variação de velocidade ultrassônica para os microconcretos são mostrados na Figura 4.32. Medições até o início da fase de endurecimento dos microconcretos foram realizadas e os resultados obtidos possibilitaram a determinação do patamar de percolação, conforme modelo esquemático apresentado na Figura 3.41. Os graus de hidratação críticos, referentes ao patamar de percolação de cada mistura, são apresentados na Tabela 4.10.

A mistura M-CCA apresentou o menor valor de patamar de percolação (0,08). A rápida mudança para o estado sólido se deu pelos efeitos físicos e pozolânico da CCA, que possui alta reatividade e elevada superfície específica. A M-QTZ também apresentou baixo patamar (0,13), em comparação com a M-REF (0,22). Para esta mistura, o efeito acelerador da hidratação se deu pelo efeito de nucleação (SCRIVENER *et al.*, 2015). As misturas com CBCA apresentaram valores de patamar muito semelhantes (entre 0,14 e 0,15) e bem abaixo do valor encontrado para a referência, o que mostra que os efeitos físicos e químico das cinzas aceleraram de forma semelhante o processo de transição fluido-sólido das misturas.

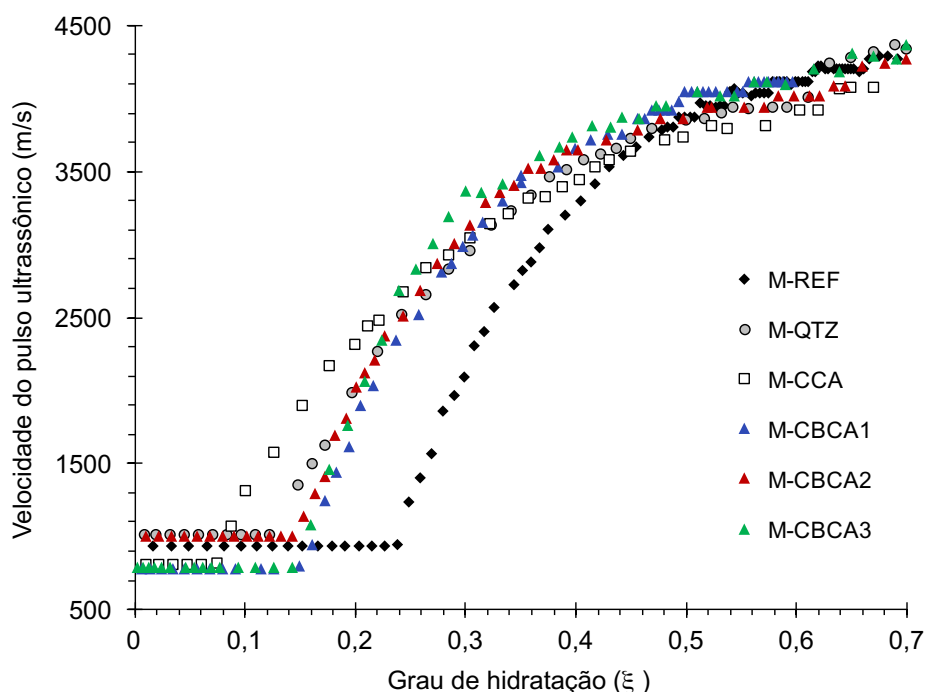


Figura 4.32 – Curvas de variação da velocidade ultrassônica dos microconcretos.

Tabela 4.10 – Patamar de percolação ( $\xi_0$ ) obtido a partir dos ensaios de ultrassom em microconcretos.

Mistura	Patamar de percolação ( $\xi_0$ )	Tempo decorrido da mistura ao patamar (h:min)
M-REF	0,22	08:21
M-QTZ	0,13	05:29
M-CCA	0,08	03:00
M-CBCA1	0,15	07:09
M-CBCA2	0,14	06:51
M-CBCA3	0,14	10:22

Não foi possível a realização do ensaio de velocidade ultrassônica para a mistura M-CBCA4, visto que havia pouca CBCA4 disponível e o ensaio de variação da velocidade demanda quantidades elevadas de material. Por isso, o patamar de percolação para essa mistura foi determinado pela equação obtida da correlação linear entre o patamar de percolação ( $\xi_0$ ) para as demais misturas e os tempo correspondentes ao fim da dormência, obtidos por calorimetria e apresentados na

Tabela 4.7. Alguns estudos mostraram que existe uma boa relação entre o fim do período de dormência e a formação do patamar de percolação (HOLT, 2005; WU *et al.*, 2017). Neste trabalho foi encontrada uma boa correlação entre os resultados de patamar de percolação, obtidos pelo ensaio de pulso ultrassônico, e os tempos de fim do período de dormência, obtidos pelo ensaio de calorimetria isotérmica. Esta relação é mostrada na Figura 4.33.

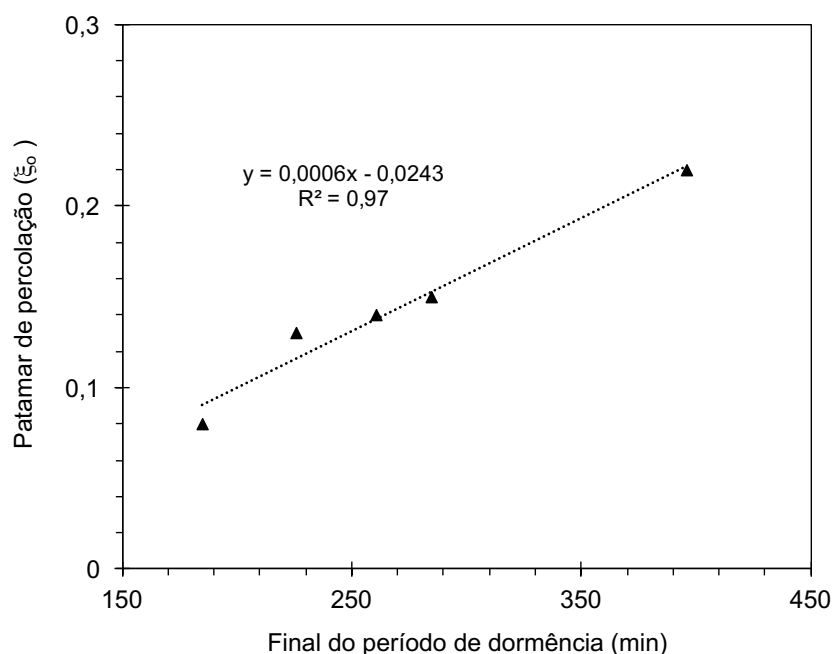


Figura 4.33 – Relação entre tempo final do período de indução e patamar de percolação para toda as misturas, exceto M-CBCA4.

O patamar de percolação da M-CBCA4, obtido através da equação gerada pela correlação da Figura 4.33, foi de 0,15. O valor encontrado foi semelhante ao apresentado pela demais misturas com cinzas do bagaço, embora todas tenham características distintas.

### 4.3.2 RETRAÇÃO AUTÓGENA EM MICROCONCRETOS

A Figura 4.34 apresenta as curvas médias de deformação autóloga dos microconcretos estudados até a idade de 7 dias. Na Tabela 4.11 é possível observar os valores de deformação autóloga obtidos nas idades de 1, 3, 7, 28 e 120 dias.

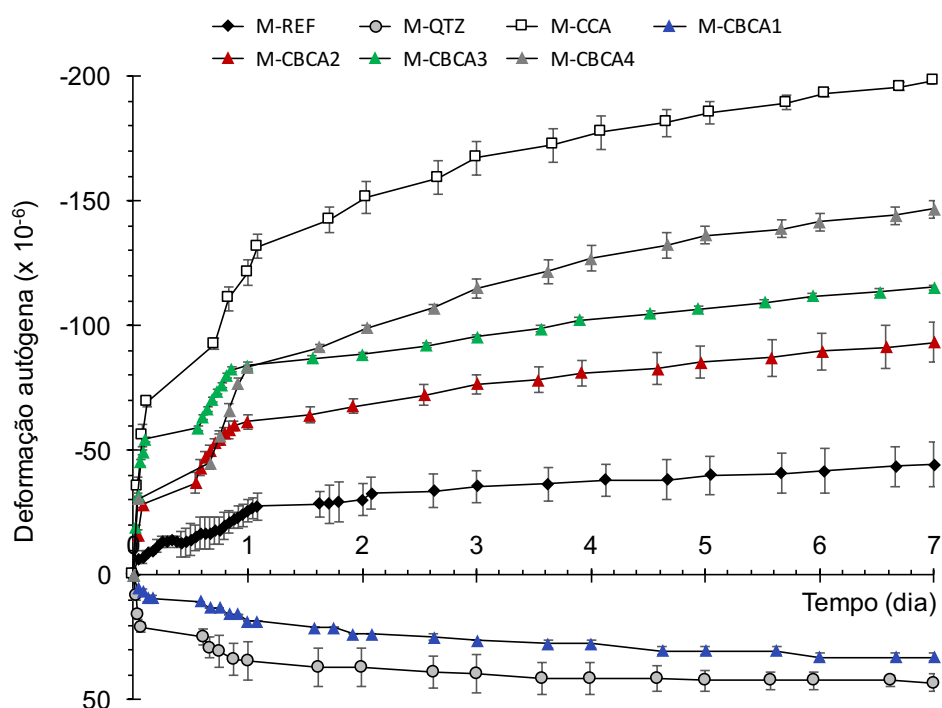


Figura 4.34 – Curvas de deformação autóloga dos microconcretos até os 7 dias.

Tabela 4.11 – Resultados médios de deformação autóloga ( $\times 10^{-6}$ ) em diversas idades. Valores positivos referentes à expansão e negativos à retração, com os respectivos valores de desvio padrão em parênteses.

Amostra	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	120 dias
M-REF	-25,8 ( $\pm 4,4$ )	-35,5 ( $\pm 6,5$ )	-44,4 ( $\pm 9,0$ )	-90,6 ( $\pm 9,3$ )	-151,0 ( $\pm 3,7$ )
M-QTZ	34,3 ( $\pm 7,6$ )	39,6 ( $\pm 7,5$ )	43,1 ( $\pm 3,4$ )	18,5 ( $\pm 6,5$ )	-45,0 ( $\pm 4,2$ )
M-CCA	-121,4 ( $\pm 5,0$ )	-167,1 ( $\pm 6,6$ )	-198,3 ( $\pm 1,7$ )	-238,8 ( $\pm 3,3$ )	-279,2 ( $\pm 2,4$ )
M-CBCA1	18,4 ( $\pm 0,1$ )	26,3 ( $\pm 0,1$ )	32,9 ( $\pm 1,4$ )	14,5 ( $\pm 1,3$ )	-35,5 ( $\pm 4,4$ )
M-CBCA2	-61,6 ( $\pm 3,0$ )	-76,5 ( $\pm 4,0$ )	-93,2 ( $\pm 7,9$ )	-138,1 ( $\pm 6,9$ )	-175,9 ( $\pm 8,4$ )
M-CBCA3	-84,1 ( $\pm 5,0$ )	-95,4 ( $\pm 8,2$ )	-115,3 ( $\pm 10,6$ )	-148,2 ( $\pm 6,7$ )	-206,3 ( $\pm 1,5$ )
M-CBCA4	-83,3 ( $\pm 1,1$ )	-115,0 ( $\pm 3,7$ )	-146,7 ( $\pm 3,6$ )	-179,8 ( $\pm 7,5$ )	-235 ( $\pm 2,1$ )

No primeiro dia o microconcreto de referência já havia apresentado retração de  $-26 \times 10^{-6}$ . A mistura continuou a retraindo, atingindo o valor de  $-44 \times 10^{-6}$  aos 7 dias.

Diferentemente, as misturas M-QTZ e M-CBCA1 apresentaram expansão aos 7 dias, chegando aos valores de  $43 \times 10^{-6}$  e  $33 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Essa expansão nas primeiras idades pode ter ocorrido em função do crescimento de cristais de portlandita e aumento da porosidade do sistema, como discutido por BAROGHEL-BOUNY (1994). O efeito de diluição e aumento da relação água/cimento efetiva pode ter possibilitado o crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio e agulhas de etringita, gerando pressão de cristalização nas paredes dos poros (BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 2002). A expansão por vários dias também foi relatada nos resultados de BENTZ e STUTZMAN (1994), obtidos com análise de imagem de concretos contendo 20% de substituição do cimento por adição mineral.

Para o caso da M-CBCA2, houve um aumento da retração autógena ( $-93,2 \times 10^{-6}$ ) em comparação com a M-REF. Um dos fatores que contribuiu para o aumento da retração foi a diminuição da relação entre os óxidos  $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O}$  na mistura, como tratado por BARCELO *et al.* (2005) e VIEIRA (2018). Comparando a composição de óxidos do cimento com a da CBCA2, foi observado que essa relação entre os dois óxidos citados foi de 7,4 para o cimento e de 0,6 para a cinza. Conforme discutido por MARUYAMA e TERAMOTO (2013) e GLEIZE *et al.* (2007), as reações pozolânicas contribuem para um aumento da retração autógena, aumentando a cinética das reações de hidratação e sensibilizando a matriz cimentícia. Assim, o consumo da portlandita, observado nos resultados de quantificação por DRX, também colaborou para o aumento da retração autógena, em comparação com a referência.

Com relação à M-CBCA3 e M-CBCA4, as retrações autógenas obtidas aos 7 dias foram ainda maiores ( $-115,3 \times 10^{-6}$  e  $-146,7 \times 10^{-6}$ , respectivamente). Este aumento foi resultado da diminuição da relação entre os óxidos  $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O}$  na mistura, discutido anteriormente, e principalmente do efeito das reações pozolânicas (MARUYAMA e TERAMOTO, 2013). Para a mistura com cinza mais reativa (M-CCA), foi observada a maior retração autógena, com valor à 1 dia ( $-121,4 \times 10^{-6}$ ) superior ao obtido para a referência aos 28 dias. Esta alta retração é uma combinação do alto consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, logo nas primeiras idades, e pelo efeito de nucleação causado pela cinza, possibilitando maior hidratação da matriz cimentícia e aceleração da cinética de hidratação (GLEIZE *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2010).

A Figura 4.35 mostra as curvas médias de deformação autógena dos microconcretos até os 120 dias de hidratação. A mistura M-REF continuou à retrair



até os 120 dias, chegando a  $-151 \times 10^{-6}$ . As misturas M-QTZ e M-CBCA1 passaram à retrair após as primeiras idades, apresentando retração autógena aos 120 dias de  $-45 \times 10^{-6}$  e  $-35 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Mesmo com o uso de adições minerais nestas misturas, contribuindo para um provável refinamento dos poros da matriz cimentícia, as retrações obtidas foram inferiores às observadas para as demais misturas. Esse comportamento é consequência da expansão nas primeiras idades, explicada anteriormente, e da ausência de atividade pozolânica nas adições minerais. As misturas M-CBCA2, M-CBCA3 e M-CBCA4 continuaram a retrair nas idades mais avançadas, chegando aos 120 dias nos valores de  $-176 \times 10^{-6}$ ,  $-206 \times 10^{-6}$  e  $-235 \times 10^{-6}$ , respectivamente. A M-CCA obteve a maior retração entre as misturas, de  $-279 \times 10^{-6}$ . Em estudo da retração autógena de concretos produzidos com CCA, VIEIRA (2018) também observou valores altos de retração autógena em virtude da aceleração na cinética de hidratação, causada pela cinza, e do consumo de hidróxido pelas reações pozolânicas.

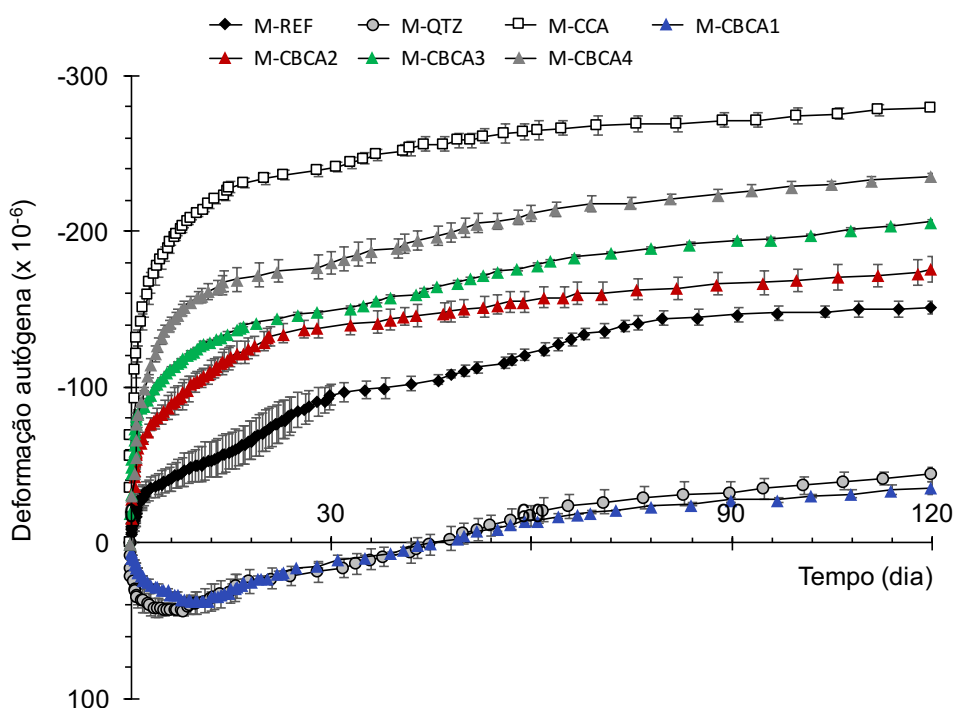


Figura 4.35 – Curvas de deformação autógena dos microconcretos até os 120 dias.

Cabe ressaltar que, nos resultados de deformação autógena obtidos, não foi observado o mesmo efeito discutido por SENSALÉ *et al.* (2008), em que a estrutura celular da cinza da casca de arroz funcionou como um reservatório interno de água no sistema, que foi liberada em idades mais avançadas, ocasionando uma redução da retração. Como investigado por VIEIRA (2018), os procedimentos de moagem resultaram em modificações das estruturas porosas da CCA e CBCA. Assim, com a diminuição do tamanho das partículas houve também uma diminuição no volume dos poros.

Os valores de retração autógena obtidos aos 120 dias foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), tendo como tratamento as diferentes misturas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12 e mostram que houve diferença significativa entre os valores obtidos para as diferentes misturas. Pelo teste de médias de Duncan, todas as misturas com adições minerais apresentaram diferenças significativas com relação à referência. Não houve diferença significativa entre os microconcretos M-CBCA1 e M-QTZ, confirmando os comportamentos similares observados nos ensaios de hidratação. Tratando-se das misturas com CBCA, todas apresentaram diferenças significativas entre si, mostrando que as características químicas e mineralógicas das cinzas proporcionaram mudanças na cinética de hidratação e conseqüentemente na retração autógena dos sistemas cimentícios.

Tabela 4.12 – Resultados de ANOVA para a retração autógena, com as misturas como variável de tratamento.

<b>Causa de Variação</b>	<b>GDL</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>0,05</sub></b>	<b>Significância</b>
Tratamento	6	25660,9	986,16	2,85	S
Resíduos	14	26,0			

Nota: GLD = graus de liberdade; MQ = média quadrada; F<sub>calculado</sub> = valor calculado de F; F<sub>0,05</sub> = valor tabelado de F ao nível de significância de 5%; S = Diferença Significativa

#### **4.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS MICROCONCRETOS**

Os valores médios do ensaio de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de cura são apresentados na Figura 4.36. A análise de variância,

juntamente ao teste de médias de Duncan, indicou que existiu diferença significativa entre as misturas para a idade estudada. Os resultados são apresentados na Tabela 4.13.

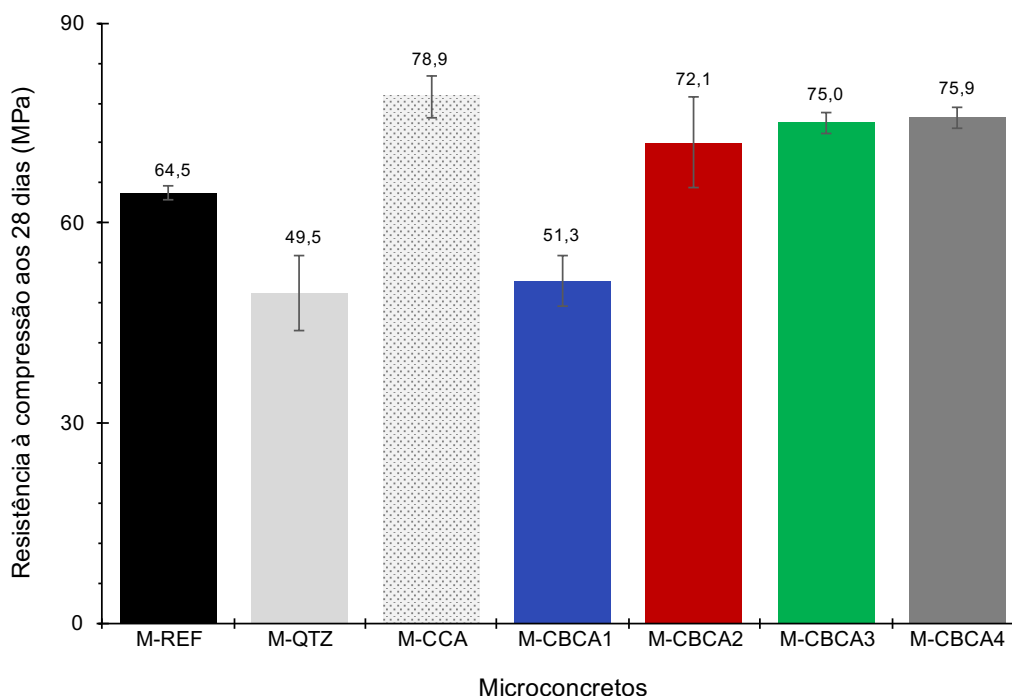


Figura 4.36 – Valores de resistência à compressão dos microconcretos aos 28 dias de cura.

Tabela 4.13 – Resultados de ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias de cura, com as misturas como variável de tratamento.

Causa de Variação	GDL	MQ	F <sub>calculado</sub>	F <sub>0,05</sub>	Significância
Tratamento	6	435,56	30,030	2,85	S
Resíduos	14	14,50			

Nota: GLD = graus de liberdade; MQ = média quadrada; F<sub>calculado</sub> = valor calculado de F; F<sub>0,05</sub> = valor tabelado de F ao nível de significância de 5%; S = Diferença Significativa

O microconcreto M-REF apresentou resistências de 64,5 MPa aos 28 dias. Aos 28 dias, o teste de médias de Duncan indicou que os valores de resistência da M-QTZ e M-CBCA1 foram inferiores ao encontrado para a M-REF, na mesma idade, e não apresentaram diferenças significativas entre si. Em ambos os casos, embora as adições tenham proporcionado refinamento dos poros, o efeito de diluição resultou na produção de menos produtos hidratados e na consequente queda de resistência com

relação à referência (LAWRENCE *et al.*, 2003). As reações pozolânicas, nestes casos, não aconteceram, já que o quartzo e a CBCA1 não apresentaram atividade pozolânica. Os valores semelhantes de resistência da M-QTZ e M-CBCA1 mostram que, com relação à resistência mecânica, a CBCA1 tem o mesmo comportamento de um material inerte, resultando na queda da resistência quando incorporado no sistema, no teor estudado.

Quanto aos microconcretos M-CBCA2 e M-CBCA3, as resistências encontradas aos 28 dias foram superiores aos da M-REF, conforme teste de médias de Duncan. O efeito de diluição ocorreu com a substituição de 20% do cimento, mas os demais efeitos das adições minerais resultaram em maior resistência mecânica (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2008b). O mesmo comportamento foi observado para as misturas M-CBCA4 e M-CCA. A alta pozolanidade das cinzas proporcionou maior consumo de portlandita e formação de mais C-S-H, como já discutido, resultando em aumento da resistência mecânica (CORDEIRO *et al.*, 2008a). O teste de médias de Duncan também indicou que os microconcretos M-CBCA2, M-CBCA3, M-CBCA4 e M-CCA não apresentaram diferenças significativas entre si nesta idade. Portanto, todas as cinzas reativas, mesmo com graus distintos de pozolanidade, obtiveram resultados similares de resistência mecânica aos 28 dias.

A Figura 4.37 correlaciona os resultados de resistência mecânica e retração autógena dos microconcretos aos 28 dias. Como discutido, o uso de pozolanas proporcionou retrações mais elevadas, em virtude do consumo de portlandita (observado no item 4.2.3) e provavelmente por uma maior deificação da matriz, resultando também em maiores resistências mecânicas (CORDEIRO *et al.*, 2008a). Este mesmo comportamento foi observado por IGARASHI *et al.* (2000), em estudo sobre a retração autógena e resistência mecânica de concretos com sílica ativa, e também por SILVA (2007), que observou uma relação direta entre a classe de resistência e a retração autógena de diferentes concretos.

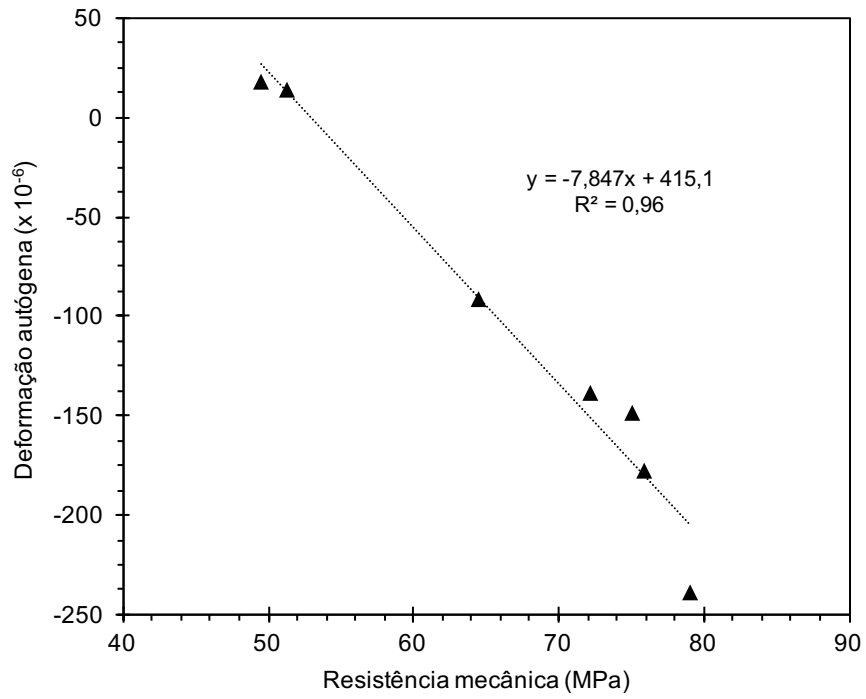


Figura 4.37 – Relação entre resistência mecânica e deformação autóloga dos microconcretos, aos 28 dias.

## CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- Os diferentes processos de coleta, separação, lavagem e queima possibilitaram a produção de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes características químicas e morfológicas, conforme constatado através dos ensaios de caracterização.
- Conforme proposto nos objetivos específicos, foi possível estabelecer uma correlação entre a superfície específica das cinzas e a atividade pozolânica por condutividade elétrica ( $R^2 = 94\%$ ). Os resultados mostraram que maiores superfícies específicas resultaram em maior atividade pozolânica.
- Através dos ensaios de calorimetria isotérmica foi possível observar que o uso das adições minerais nas pastas resultou em mudanças na cinética de hidratação e liberação de calor. No caso da pasta com cinza de pouca atividade pozolânica (P-CBCA1), o fluxo de calor máximo e calor acumulado (relativos à massa de material cimentício) foram bem inferiores aos da referência, em virtude do efeito de diluição. No caso das pastas com cinzas de maior reatividade, houve um aumento da cinética de hidratação como consequência também dos efeitos de nucleação heterogênea e reações pozolânicas. Além disso, foi observado que a presença de altos teores de carbono resulta em um retardo no período de dormência.
- Os resultados de retração química mostraram de forma ainda mais clara dois comportamentos distintos entre as pastas. No caso da pasta com cinza não pozolânica (P-CBCA1), houve uma diminuição da retração química com relação à referência, demonstrando que, neste caso, os efeitos da cinza resultaram em menos hidratação. No segundo caso (P-

CBCA2, P-CBCA3 e P-CBCA4), ficou demonstrado que a ação física das cinzas, em conjunto com as reações pozolânicas, proporcionaram aumento da retração química, com relação à referência.

- Os resultados de difração de raios X proporcionaram uma visão quantitativa do comportamento das pastas durante a hidratação, que concordam com as conclusões já mencionadas. Nota-se que o consumo de portlandita foi maior para as pastas com CBCAs que possuíam maiores teores de sílica amorfa e superfície específicas mais elevadas, inferindo que as reações pozolânicas ocorreram.
- Os ensaios de variação da velocidade ultrassônica foram eficientes na determinação do patamar de percolação das misturas e demonstraram ter boa relação com os tempos de fim do período de indução, obtidos por calorimetria isotérmica. Com exceção do M-CBCA3, todas as misturas apresentaram menores tempo de patamar de percolação, em comparação com a referência, em função do efeito de nucleação e das reações pozolânicas. O M-CBCA3 foi o único microconcreto que apresentou tempo de patamar maior que o da referência, em virtude do efeito retardador do carbono na cinza.
- Com relação à retração autógena, também foram observados dois comportamentos distintos entre as misturas. O M-CBCA1 apresentou retração inferior ao da referência, com expansão nas primeiras idades. Este efeito, similar ao do M-QTZ, ocorreu possivelmente devido ao efeito de diluição, maior porosidade do sistema e crescimento de cristais de portlandita. Para as demais misturas com cinza, houve aumento da retração autógena em comparação com a referência, justificado pela diminuição da relação  $SO_3/K_2O$ , refinamento dos poros do sistema e consumo de hidróxido pelas reações pozolânicas.
- Os resultados de resistência à compressão mostraram que, no caso da M-CBCA1, o efeito de diluição resultou na queda da resistência mecânica, em comparação com a referência, como aconteceu para a mistura com quartzo. Em contrapartida, o uso de cinzas reativas e com maiores superfícies específicas mostrou resultar em aumento da

resistência mecânica dos microconcretos, comparados à referência, por consequência dos efeitos de nucleação e pozolânico.

- Em suma, a CBCA1, exibiu teor muito reduzido de sílica amorfa, além de baixa superfície específica e alta contaminação, não apenas por quartzo, mas também por cristobalita e  $\text{SO}_3$ . Dessa forma, a cinza não demonstrou ter atividade pozolânica, o que ficou comprovado nos ensaios para avaliação da hidratação. Seu uso em sistemas cimentícios, portanto, proporcionou comportamento similar ao de uma adição mineral inerte, como o quartzo ultrafino utilizado neste trabalho.
- A CBCA2, com teores moderados de sílica e alumina amorfa, apresentou ainda alto grau de contaminação por quartzo e baixa superfície específica. Essas características proporcionaram pozolanicidade mediana à cinza. Seu uso em substituição parcial ao cimento promoveu leve aumento da cinética de hidratação, em comparação com CBCA1, e resistência mecânica similar ao de misturas com cinzas mais pozolânicas (M-CBCA4 e M-CCA).
- A CBCA3 apresentou baixa contaminação por quartzo e fração amorfa elevada (acima de 80%). Entretanto, a cinza apresentou alto teor de carbono residual, o que ficou evidenciado nos ensaios em pastas e microconcretos com a cinza, em que foram observados retardos na hidratação. Ainda assim, a CBCA3 exibiu elevada reatividade e proporcionou, em idades mais avançadas, aumento do calor gerado na hidratação e maior resistência mecânica.
- A CBCA4 foi a cinza que apresentou melhor reatividade, devido ao seu alto teor de sílica amorfa, baixo grau de contaminação e alta superfície específica. Contudo, os processos de lavagem, lixiviação ácida e queima tornam a produção desta cinza bastante complexa. O estudo em pastas mostrou que o uso desta cinza resultou em aceleração da hidratação, aumento da retração autógena e também da resistência mecânica, com desempenho similar ao da CCA de elevada reatividade.
- Por fim, cabe dizer que, em termos gerais, a CBCA2 se mostrou a cinza do bagaço mais apropriada para uso em maior escala, dentre as cinzas avaliadas, em virtude de sua produção mais simplificada, e



considerando sua influência na hidratação, retração autógena e, principalmente, no ganho de resistência mecânica.

## **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para uma investigação mais aprofundada da influência de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação, retração autógena e outros aspectos, propõem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da hidratação com cinzas com diferentes teores de carbono;
- Estudo da hidratação com cinzas em diferentes teores de substituição;
- Estudo da retração autógena em concretos (com agregado graúdo) com as diferentes cinzas do bagaço;
- Estudo da fração volumétrica otimizada dos materiais pelo modelo de empacotamento compressível (DE LARRARD, 1999);
- Estudar a durabilidade de concretos com CBCA, com foco na reação álcali-agregado, resistência ao ataque por sulfatos e carbonatação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKER, P., **Comportement mécanique du béton: apports de l'approche physico-chimique**, Res. Rep. LCPC 152, Paris, 1988.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for chemical admixtures for concrete**: ASTM C494M-16. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete**: ASTM C618-08a. 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for autogenous strain of cement paste and mortar**: ASTM C1698-09. 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste**: ASTM C1608-12. 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens)**: ASTM C109M-16A. 2016.
- ANDREÃO, P. V., **Hidratação de sistemas cimentícios com cinza do bagaço da cana-de-açúcar produzida em queima conjugada e moagem de alta energia**. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2018.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. Banco de informações de geração. **Disponível em: <[www2.aneel.gov.br/](http://www2.aneel.gov.br/)>**. Acesso em: março de 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente**: NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados - Determinação da composição granulométrica**: NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**: NBR NM 18. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação da perda ao fogo**: NBR 5743. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**: NBR 7215. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio**: NBR 9831. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica**: NBR NM 23. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Massa específica dos sólidos**: NBR 6508. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**: NBR 5752. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos**: NBR 12653. Rio de Janeiro, 2015.

BAGHERI, A., ZANGANEH, H., ALIZADEH, H., SHAKERINIA, M., MARIAN, M. A. S., Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 47, pp. 1402-1408, 2013.

- BAHURUDEEN, A., KANRAJ, D., GOKUL DEV, V., SANTHANAM, M., Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 59 pp. 77-88, 2015.
- BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, pp. 32–45, 2015.
- BALTHAR, V. K. B. L., **Retração autógena e evolução de propriedades mecânicas de pastas pozolânicas**. 128 p. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- BAROGHEL-BOUNY, V., **Caracterization des pâtes de ciment et des bétons: methodes, analyse, interpretations**. Thèse de doctorat de L.C.P.C., Paris, France, 1994.
- BAROGHEL-BOUNY, V., MOUNANGA, P., LOUKILI, From chemical and micro structural evolution of cement pastes to the development of autogenous deformations. **Proceedings of the ACI International Conference SP-220 on Autogenous Deformation of Concrete**, pp. 1-22, 2002
- BARROSO, T. R. **Estudo da atividade pozolânica e da aplicação em concreto de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes características físicas e químicas**. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2011.
- BARTHA, P., HUPPERTZ, E. A., Structure and crystallization of silica and rice husk. **Product Utilization**, v. 1, pp. 60-65, 1974
- BENTUR, A., Terminology and definitions: Proceedings of the Early age cracking in cementitious systems. **RILEM**, pp. 13-15, 2002.
- BENTZ, D. P., JENSEN, O. M., Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking. **Cement and Concrete Research**, v. 26, pp. 677-685, 2004.

- BENTZ, D. P., STUTZMAN, P. E., Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 24, pp. 1044-1050, 1994.
- BLAKE, R. L., Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist**, v. 51, pp. 123-129, 1966.
- BOIVIN, S., ACKER P., RIGAUD, S., CLAVAUD, B., Experimental assessment of chemical shrinkage of hydrating cement pastes. **Autogenous Shrinkage of Concrete**, pp. 81-92, 1999.
- BOUASKER, M., MOUNANGA, P., TURCRY, P., LOUKILI, A., KHELIDJ, A., Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions. **Cement and Concrete Research**, v. 30, pp. 13-22, 2008.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, pp. 309-319, 1938.
- BULLARD, W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER, G. W., SCHWEITZER, J. S., SCRIVENER, K. L., THOMAS, J. J., Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, pp. 1208-1223, 2011.
- BURDETT, J. K., HUGHBANKS, T., MILLER, G. J., RICHARDSON, J. W. Jr., SMITH, J. V., **Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K**. United States, 1987.
- BWF ENVIROTEC. BWF Group Website. **Disponível em: <[www.bwf-envirotec.us/en-us/bwfenvirotec/applications/lime\\_gypsum\\_and\\_cement\\_industry](http://www.bwf-envirotec.us/en-us/bwfenvirotec/applications/lime_gypsum_and_cement_industry)>**. Acesso em: abril de 2017.
- BYARD, B. E., SCHINDLER, A. K., Cracking tendency of lightweight concrete. **Highway Research Center**, Auburn University, Auburn AL, 2010.

- CANA ONLINE. Cana Online Website. **Disponível em:** <[www.canaonline.com.br/conteudo/bagaco-de-cana-ilumina-quase-um-quarto-das-residencias-do-estado-de-sao-paulo](http://www.canaonline.com.br/conteudo/bagaco-de-cana-ilumina-quase-um-quarto-das-residencias-do-estado-de-sao-paulo)>. Acesso em: abril de 2017.
- CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Disponível em:** <<http://www.cepea.esalq.usp.br/>>. Acesso em março de 2017.
- CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K., Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, pp. 3352-3358, 2009.
- CIB, UNEP-IETC. Agenda 21 for Sustainable Constructions in Developing Countries. Pretoria, África do Sul, **CSIR Building and Construction Technology**, 2002.
- COAGRO, Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro. **Disponível em:** <<http://www.coagro.coop.br/>>. Acesso em: março de 2017.
- COELHO, S. T., Atlas de bioenergia do Brasil. **Projeto Fortalecimento Institucional do CENBIO**, São Paulo, pp. 54, 2008.
- COELHO, S. T., **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON. CEB-FIP Model Code 1990 - Design Code. **Bulletin d'Information**, No.203, 1991.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Disponível em:** <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>. Acesso em: março de 2017.
- COPELLAND *et al.*, Chemistry of hydration of Portland cement, **Fourth International Symposium on Chemistry of Cement**, Paper IV-3, Washington, 1960.
- CORDEIRO, G. C., BARROSO, T. R., TOLEDO FILHO, R. D., Enhancement the properties of sugar cane bagasse ash with high carbon content by a controlled re-calcination process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, 2017b.

- CORDEIRO, G. C., KURTIS, K. E., Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, pp. 41-49, 2017.
- CORDEIRO, G. C., PAIVA, O. A., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., TAVARES, L. M., Long-term compressive behavior of concretes with sugarcane bagasse ash as a supplementary cementitious material. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 46, n. 2, pp. 564-573, 2018.
- CORDEIRO, G. C., SALES, C. P., Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, pp. 98-104, 2016.
- CORDEIRO, G. C., SALES, C. P., Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, pp. 331-336, 2015.
- CORDEIRO, G. C., TAVARES, L. M., TOLEDO FILHO, R. D., Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, pp. 269-275, 2016.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, L. M., FAIRBAIRN, E. M., Use of ultra-fine sugar cane bagasse ash as mineral admixture for concrete. **ACI Materials Journal**, v. 105, pp. 487-493, 2008b.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., Effect of calcinations temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, pp. 3301-3303, 2009a.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIN, E. M. R., HEMPEL, S., Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, pp. 529-534, 2011.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIN, E. M. R., Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic

- admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, pp. 110-115. 2009c.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, pp. 110-115, 2009b.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, pp. 410-418, 2008a.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. **Construction Building Materials**, v. 29 pp. 641-646, 2012.
- CORDEIRO, G. C., **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese (Doutorado) – PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- CORDEIRO, G. C., VIEIRA, A. P., LOPES, E. S., Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, v. 40, pp. 264-269, 2017a.
- COSTA, P. L. O. N., **Estatística**. 2 ed., Editora Edgard Blucher, Rio de Janeiro, 2002.
- CULLITY, B. D., **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed., Addison Wesley Publishing Co. Inc., New York, 555p. 1978.
- DANTAS FILHO, P. L., **Análise de custos na geração de energia com bagaço de cana-de-açúcar: um estudo de caso em quatro usinas de São Paulo**. 175 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.



- DAVIS, H. E., **Autogenous volume change of concrete**. Proc. of ASTM, 40, p. 1103, 1940.
- DE LARRARD., **Concrete mixture proportioning: a scientific approach**. 1 ed., 421 p., E&FN spon, Londres, 1999.
- DELLA, V.P., HOTZA, D., JUNKES, J.A., OLIVEIRA, A.P.N., Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza da casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, pp. 1175-1179, 2006.
- DE SCHUTTER, G., TAERWE, L., Degree of Hydration-based description of mechanical properties of early age concrete, *Materials and Concrete Research*, v. 25, n. 3, pp. 485-490, 1995.
- DOWNS, R. T., PALMER, D. C., The pressure behavior of  $\alpha$  cristobalite. **American Mineralogist**, v. 79, pp. 9-14, 1994.
- DWECK, J., BUCHLER, P. M., COELHO, A. C. V., CARTLEDGE, F. K., Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, n. 346, pp. 105-113, 2000.
- DYER, T., **A durabilidade do concreto**, 1 ed., Editora Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2015.
- EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Impacto Ambiental da Cana-de-Açúcar. **Disponível em** <http://www.cana.cnpm.embrapa.br/>. Acesso em abril de 2017.
- EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Relatório anual de 2012. **Disponível em:** <http://www.epe.gov.br/>. Acesso em março de 2017.
- FAEP. Federação da Agricultura do Estado do Paraná. **Disponível em:** [www.sistemafaep.org.br/chuva-atrasa-colheita-da-cana-parana-e-mato-grosso-sul](http://www.sistemafaep.org.br/chuva-atrasa-colheita-da-cana-parana-e-mato-grosso-sul). Acesso em: abril de 2017.
- FAIRBAIRN, E. M. R., AMERICANO, B. B., CORDEIRO, G. C., PAULA, T. P., TOLEDO FILHO, R. D., SILVOSO, M. M., Cement replacement by sugar cane

bagasse ash: CO<sub>2</sub> emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, pp. 1864-1871, 2010.

FAPESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo. **Disponível em** <http://www.fapesp.br/>. Acesso em abril de 2017.

FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. FIESP/CIESP, São Paulo, SP, 2001.

FIHP, Federación Iberoamericana del Hormigón Premezclado. **Disponível em** <http://www.hormigonfihp.org/>. Acesso em abril de 2017.

FREITAS, E. S., **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. 97 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 2005.

FUAD, M. Y., ISMAIL, Z., MANSOUR, M. S., ISHAK, Z. A., OMAR, A. K. M., Mechanical properties of rice husk ash/polypropylene composites. **Polymer Journal**, v. 27, n. 10, pp. 1002-1015, 1995.

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

GARTNER, E. M., Industrially interesting approaches to 'low-CO<sub>2</sub>' cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, pp. 1489-1498, 2004.

GLEIZE, P. J. P., CYR, M., ESCADEILLAS, G., Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, pp. 80-87, 2007.

GONÇALVES, J. P., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, v. 6, n. 4, pp. 83-94, 2006.

- GREENBERG, S. A., Kinetics of hydrothermal reactions, I: reaction between silica and calcium hydroxide. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 69, pp. 1573-1576, 1958
- HANAFI, S., ABO-EL-ENEIN, S. A., IBRAHIM, D. M., EL-HEMALY, S. A., Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash. **Thermochimica Acta**, v. 37, n. 2, pp. 137-143, 1980.
- HASPARYK, N. P., LOPES, A. N. M., ANDRADE, M. A. S., SANTOS, S. B. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. **IBRACON**, v. 2, cap. 22, 2007.
- HELMUTH, R., **Fly ash in cement and concrete**. 1 ed., Skokie, Portland Cement Association, 1987.
- HENRY, R. J., KOLE, C., **Genetics, genomics and breeding of sugarcane**. 1 ed., CRC Press, New York, 2010.
- HOLT, E., Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pp. 464-472. 2005
- HOLT. E. E., **Early age autogenous shrinkage of concrete**. Technical Research Centre of Finland, VTT Publications, 184 p., 2000.
- HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., QUARCIONI, V. A., MEDEIROS, M. H. F., Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado. **Revista Materia**, v. 22, p. e11872, 2017a.
- HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., TANAKA, R. S., MEDEIROS, M. H. F., Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG). **Revista Materia**, v. 22, p. e11873, 2017b.

- HOPPE FILHO, J., SOUZA, D. J., MEDEIROS, M. H. F., PEREIRA, E., Potencial de mitigação do ataque por sulfatos provocado por adições minerais. In: **1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções**, Foz do Iguaçu. 1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções, 2014.
- HOSHINO, S., YAMADA, K., HIRAO, H., XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement. **Advanced Concrete Technology**, v. 4, pp. 357-367, 2006.
- IGARASHI, S-I., BENTUR, A., KOVLER, K., Autogenous shrinkage and induced restraining stresses in high-strength concretes. **Cement and Concrete Research**, n.30, pp.1701-1707, 2000.
- IGARASHI, S. I., WATANABE, A., Experimental study on prevention of autogenous deformation by internal curing super-absorbent polymer particles. **Proceedings of the international RILEM conference**, Denmark, pp. 77-86. 2006.
- JAMES, J., SUBBA RAO, M., Reaction product of lime and silica from rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 1, pp. 67-73, 1986.
- JANSEN, D., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., STABLER, C., NEUBAUER, J., A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, pp. 602-608, 2011.
- JENSEN, O. M., HANSEN, P. F., Water-entrained cement-based materials: Principle and theoretical background. **Cement and Concrete Research**, v. 31, pp. 647-654, 2001.
- JENSEN, O. M., HANSEN, P. F., Water-entrained cement-based materials II: experimental observation. **Cement and Concrete Research**. v. 33, pp. 973-978, 2002.
- JORGENSEN, J.D., Compression mechanisms in  $\alpha$ -quartz structures-SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 49, pp. 5473-5478, 1978.

- KALINTZIS, C.A., KUPERMAN, S.C., Fluência e retração por secagem de concreto de elevada resistência. **Revista Concreto**, São Paulo, Ano XXXIII, pp. 58-63, 2005.
- KANTRO, D. L., Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - a miniature slump test. **Cement and concrete aggregates**. v. 2, n. 2, pp. 95-108, 1980.
- KEOGH, B.T., Pozzolanic product produced from bagasse ash. **United States Patent**. US 4249954 A, 1981.
- KIELING, A. G., **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. Dissertação (Mestrado) – UNISINOS, São Leopoldo, 2009.
- KLEMM, W. A., Cementitious materials: historical notes. Materials science of concrete I, Westerville. **The American Ceramic Society**, pp. 1-26, 1989.
- KNUDSEN, T., GEIKER, M., Obtaining hydration data by measurement of chemical shrinkage with an archimeter. **Cement and Concrete Research**. v. 15, pp. 381-382, 1985.
- KUPWADE-PATIL, K., AL-AIBANI, A. F., ABDULSALAM, M. F., MAO, C., BUMAJDAD, A., PALKOVIC, S. D., BÜYÜKÖZTÜRK, O., Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing. **Construction and Building Materials**, v. 113, pp. 423-441, 2016.
- KURDOWSKI, W., **Cement and Concrete Chemistry**. Editora Spring, 2014.
- LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E., Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947, 2003.
- LE CHATELIER, H., Sur Les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciment. Bull. **Société de L'encouragement pour l'Industrie Nationale**. v. 5, n. 5, 1900.

- LEE, H. K., LEE, K. M., KIM, Y.H., BAE, D. B., Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete. **Cement Concrete Research**, v. 34, pp. 631-640, 2004.
- LEINZ, V., AMARAL, S. E., **Geologia geral**. 11 ed., Editora Nacional, 399 p. São Paulo, 1989.
- LI, Y., BAO, J., GUO, Y., The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 24, pp. 1855-1860, 2010.
- LIU, H., KUO, C., Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. **Materials Letters**, v. 26, pp. 171-175, 1996.
- LIU, J., SHI, C., MA, X., KHAYAT, K. H., JHANG, J., WANG, DEHUI, An overview on the effect of internal curing on shrinkage of high performance cement- based materials. **Construction and Building Materials**, v. 146, pp. 702-712, 2017.
- LIU, X. Y., SPECHT, E., Mean residence time and hold-up of solids in rotary kilns. **Chemical Engineering Science**, v. 61, pp. 5176-5181, 2006.
- LOPES, A. N. M., SILVA, E. F., DAL MOLIN, D. C. C., TOLEDO FILHO, R. D. Shrinkage-reducing admixture: effects on durability of high-strength concrete. **ACI Materials Journal**, 2013.
- LURA, P., VAN BREUGEL, K., MARUYAMA, I., Effect of curing temperature and type cement on early-age shrinkage of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 12, pp. 1867-1872, 2001.
- LUXÁN, M. P., MADRUGA, F., SAAVEDRA, J., Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, pp. 63-68, 1989.
- MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**, 1 ed., Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

- MARUYAMA, I., TERAMOTO, A. Temperature dependence of autogenous shrinkage of silica fume cement pastes with a very low water-binder ratio, **Cement and Concrete Research**, v. 50, pp. 41-50, 2013.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BUDELMANN, H., Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, pp. 1525-1536, 1998.
- MASSAZZA, F., Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, P. C. (ed), **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4 ed., p. 471-631, New York, 1998.
- MEHROTRA, S. O., MASOOD, I., Pozzolanic behaviour of bagasse ash. **Building Research and Information**, v. 20, pp. 299-304, 1992.
- MEHTA, P. K., GJORV, O. E., Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**, v. 12, pp. 587-595, 1982.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P.J.M., **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, 3 ed., Editora IBRACON, São Paulo, 2014.
- MEHTA, P. K., Properties of blended cements made from rice husk ash. **ACI JOURNAL**, v. 74, n. 40, pp. 440-442, 1977.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Disponível em: <[www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)>. Acesso em: junho de 2018.
- MONTAKARNTIWONG, K., CHUSILP, N., TANGCHIRAPAT, W., JATURAPITAKKUL, C., Strength and heat evolution of concretes containing bagasse ash from thermal power plants in sugar industry. **Materials & Design**, v. 49, pp. 414-420, 2013.
- MOREIRA, J. R., GOLDEMBERG, J., The alcohol program, **Energy Policy**, v. 27, n. 4, pp. 229-245, 1999.

- MURAT, M., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related mineral. influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, pp. 511-518, 1983.
- NAKANISHI, E. Y., FRÍAS, E. M., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., SANTOS, S. F., RODRIGUES, M. S., RODRÍGUEZ, O., SAVASTANO JR., H., Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, pp. 391-398, 2014.
- NEVILLE, A. M., **Propriedades do concreto**. Tradução Ruy Alberto Cremonini, 5 ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2016.
- NOVA CANA. Nova Cana Website. **Disponível em: <www.novacana.com>**. Acesso em: março de 2017.
- ODLER, I., Hydration, setting and hardening of Portland cement. **Lea's chemistry of cement and concrete**, 4 ed, p. 241-297, 1998.
- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PADOLFELLI, V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas**, 2 ed. São Paulo, 224 p., 2000.
- OLLIVIER, J.P.; VICHOT A., **Durabilidade do concreto: bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. IBRACON, 1 ed., São Paulo, 2014.
- PADUA, P. G. L., SOUZA, C. A., AGUIAR, M. T. P., Physical-chemical characteristics of cane bagasse ashes used in the manufacturing of concretes, **XIII International Congress on the Chemistry of Cement**, 2011.
- PARROT, L. J., GEIKER, M., GUTTERIDGE, W. A., KILLOH, D., Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods. **Cement and Concrete Research**, v. 20, pp. 919-926, 1990.
- PAYÁ, J., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., PERIS-MORA, E., AMAHJOUR, F., Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 41-49, 2001.



- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L. M., Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, pp. 321-325, 2002.
- PEREIRA, A. M., SILVA, C. A. R., QUEIROZ, D. C. A., MORAES, M. J. B., MELGES, J. L. P., TASHIMA, M. M., AKASAKI, J. L., Estudo das propriedades mecânicas do concreto com adição de cinza de casca de arroz. **Revista Matéria**, v.20, n.1, pp. 227-238, 2015.
- RAMEZANIANPOUR, A. A., MALHOTRA, V. M., Effect of Curing on the Compressive Strength, Resistance to Chloride-Ion Penetration and Porosity of Concretes Incorporating Slag, Fly Ash or Silica Fume. **Cement and Concrete Composites**, v. 17, pp. 125-133, 1995.
- ROCHA, C. A. A., CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., Use of thermal analysis to determine the hydration products of oil well cement pastes containing NaCl and KCl. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, pp. 1279-1288, 2015.
- RODRIGUES, M. S., **Caracterização de cinza residual da queima de casca de arroz para a produção de argamassa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Campinas, São Paulo, 2008.
- SABIR, B. B., WILD, S., BAI, J., Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, pp. 441-454, 2001.
- SALES, C. P., **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Dos Goytacazes, 2012.
- SANTOS, D. S., **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. 218 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos

Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

SCRIVENER, K. L., FÜLLMANN, T., GALLUCCI, E., WALENTA, G., BERMEJO, E., Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 1541–1547, 2004.

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

SCRIVENER, K. L., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B., **A practical guide to microstructure analysis of cementitious materials**. Taylor & Francis Group, 2016.

SENHADJI, Y., ESCADEILLAS, G., MOULI, M., KHELAFI, H., BENOSMAND, Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder Technology**, v. 254, pp. 314-323, 2014.

SHI, C., An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. **Canada J. Civil Engineering**, v. 28, pp. 778-786, 2001.

SILVA, E. F, **Variações dimensionais em concreto de alto desempenho contendo aditivo redutor de retração**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

SILVOSO, M. M., **Otimização da fase construtiva de estruturas de concreto em face dos efeitos da hidratação via algoritmos genéticos**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2003.

SIMÕES, M. S., ROCHA, J. V., LAMPARELLI, R. A. C., Indicadores de crescimento e produtividade da cana-de-açúcar. **Scientia agricola**, v. 62, n.1, pp. 23-30, 2005.

- SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S., Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, pp. 1485-1488, 2000.
- SNELLINGS, R., BAZZONI, A., SCRIVENER, K., The existence of amorphous phase in Portland cements: physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 59, pp. 139–146, 2014.
- SNIC, 2013. Consumo global de cimento no Brasil. **Disponível em:** <[www.snic.org.br/relatorio\\_anual\\_dinamico.asp](http://www.snic.org.br/relatorio_anual_dinamico.asp)>. Acesso em: março de 2017.
- SOARES, M. M. N. S., GARCIA, D. C. S., FIGUEIREDO, R. B. F, AGUILAR, M. T. P., CETLIN, P. R., Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, pp. 20-25, 2016.
- SOUZA, L.M.S., **Desenvolvimento de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para emprego em concretos duráveis de baixa emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético**. Projeto Final (Graduação) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- TAYLOR, H. F. W., **Cement chemistry**. 2 ed., Thomas Telford, London, 1997.
- TAZAWA, E., MIYAZAWA, S., Effect of constituents and curing condition on autogenous shrinkage of concrete. **Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete**, pp. 269-280, 1999.
- TAZAWA, E., MIYAZAWA, S., Influence of cement and admixture on Autogenous shrinkage of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, pp. 281-287, 1995.
- TAZAWA, E., MIYAZAWA, S., KASAI, T., Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. **Cement Concrete Research**, 1995.
- TIRONI, A., TREZZA, M. A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E. F., Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, pp. 319-327, 2013.

- TRTNIK, G., TURK, G., KAVCIC, F., BOSILJKOV, V. B., Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 38, pp. 1336 -1342, 2008.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA. Disponível em: <[www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)>. Acesso em: março de 2017.
- VAN, V. T. A., RÖBLER, C., DANH-DAI BUI, HORST-MICHAEL LUDWING, Effect of rice husk ash on autogenous shrinkage of ultra high performance concrete. **International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete**, pp. 15-18, 2010.
- VEDALAKSHMI, R., SUNDARA RAJ, A., SRINIVASAN, S., GANESH BABU, K., Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. **Thermochimica Acta**, n. 407, pp. 49-60, 2003.
- VIEIRA, A. P., **Avaliação da Retração Autógena de Concretos de Alto Desempenho Produzidos com Cinza da Casca de Arroz**. Dissertação (Mestrado) – UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2018.
- UZAL, B., TURANLI, L., Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, pp. 101-109, 2012.
- WAACK, R. S., NEVES, M. F., **Competitividade do Sistema Agroindustrial da Cana-de-açúcar**, 1998.
- WEISS, J., **Experimental determination of the “time zero” to (maturity-zero Mo)**, In: **Proceedings of the Early age cracking in cementitious systems – RILEM**. Edited by A. Bentur, p.195-206, France, 2002.
- WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B., Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling. **Cement Concrete Research**, v. 40, pp. 1239-1247, 2010.

- WU, L., FARZADNIA, N., SHI, C., ZHANG, Z., WANG, H., Autogenous shrinkage of high performance concrete: Review. **Construction and Building Materials**, v. 149, pp. 62-75, 2017.
- XIAO, K. T., YANG, H. Q., DONG, Y., Study on the influence of admixture on chemical shrinkage of cement based materials. *Key Engineering Materials*, v. 405-406, pp. 226-233, 2009.
- YOGENDRAN, V., LANGAN, B. W., WARD, M. A., Hydration of cement and silica fume paste. **Cement and Concrete Research**, v. 21, pp. 691-708, 1991.
- YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A. **The science and technology of civil engineering materials**. 1 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- ZHANG, M. H., TAM, C. T., LEOW M. P., Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, pp. 1687-1694, 2003.
- ZHAO, Y., GONG, J., ZHAO S., Experimental study on shrinkage of HPC containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 155, pp. 145-153, 2017.