

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS COMPOSTOS
COM CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E FÍLER
CALCÁRIO**

ANDRÉIA ARENARI DE SIQUEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MARÇO, 2021

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS COMPOSTOS
COM CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E FÍLER
CALCÁRIO**

ANDRÉIA ARENARI DE SIQUEIRA

"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
MARÇO, 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

S618

Siqueira, Andréia Arenari de.

Produção e caracterização de cimentos compostos com cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário / Andréia Arenari de Siqueira. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

138 f. : il.

Bibliografia: 128 - 138.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2021.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

1. Cinza do bagaço da cana-de-açúcar. 2. Fíler calcário. 3. Hidratação. 4. Reologia. 5. Ataque ácido. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 624

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS COMPOSTOS COM CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E FÍLER CALCÁRIO

ANDRÉIA ARENARI DE SIQUEIRA

"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. Romildo Dias Toledo Filho (D.Sc. - UFRJ)



Prof. João Cláudio Bassan de Moraes (D.Sc. - ITA)



Prof. Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado Balthar (D.Sc. - UFRJ)



Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (Orientador, D.Sc. - LECIV/UENF)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Valéria e Valdeir, que sempre fizeram de
tudo pela minha educação.*

*“As pessoas podem tirar tudo de você,
menos o seu conhecimento”.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Sem sombra de dúvidas, a elaboração deste trabalho foi um desafio pessoal. Momentos difíceis deram lugar à extrema alegria pela realização deste sonho. Nada disso seria possível sem o suporte e companheirismo daqueles à minha volta. Por isso, minha eterna gratidão a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão desta pesquisa.

Primeiramente, agradeço à Deus por todas as bençãos concedidas, por ser minha luz e meu guia na superação das adversidades encontradas no caminho e por me fazer capaz de chegar até aqui.

À toda minha família, pelo apoio desde que o mestrado era uma apenas uma ideia. Aos meus pais, Valéria e Valdeir, que nunca mediram esforços em prol da minha educação e sempre confiaram no meu potencial. Às minhas irmãs, Géssica e Vanessa, pelo incentivo e companheirismo, sempre me fazendo acreditar que sou capaz. À minha sobrinha, Ágatha, que faz a minha vida mais colorida. Aos meus avós, tios, primos e todos os familiares que viveram comigo este sonho.

Agradeço ao meu noivo e parceiro, Bruno, que esteve ao meu lado em todos os momentos, desde o processo seletivo à versão final. Foi compreensível nas minhas ausências e no meu mau-humor, me trazendo carinho e boas risadas quando eu mais precisava. Agradeço, também, à minha sogra, Denyse, pelo apoio nas provas e ajuda na mudança e estadia em Campos.

Ao meu orientador, professor Guilherme, minha eterna gratidão pela confiança depositada em mim e por todo aprendizado destes anos. Obrigada por me acolher no grupo e dividir comigo uma pesquisa tão especial quanto esta, que renovou meu ânimo quando tudo parecia perdido. Agradeço pela paciência, pela amizade, pelos ensinamentos e pela motivação em fazer pesquisa de verdade.

Aos meus amigos “tóxicos”, Larissa, Valber, Ana Luiza, Helloá e Renato, que me ajudaram a superar cada obstáculo com um sorriso no rosto. Com vocês vivi momentos de choro e gargalhadas, de estudo e diversão. Obrigada por serem minha família nesses anos longe de casa e por me proporcionarem tantas alegrias no tempo que estive em Campos. A amizade de vocês eu quero levar para o resto da vida.

As minhas queridas *roomies*, Mariana Medeiros, Milena, Mariana Tanno e, especialmente, Amanda, que me aguentou por mais tempo. Obrigada pela amizade, por me acolherem e aceitarem minhas loucuras diárias, meus gritos nos jogos do Flamengo, minhas músicas fora de moda, minhas manias de senhorinha... enfim,

obrigada por me aceitarem como eu sou, por contribuírem com meu crescimento e minha formação, acadêmica e pessoal. Vocês ouviram as minhas ladainhas e vibraram com as minhas vitórias, guardarei com muito carinho nosso tempo juntas. Sem dúvidas, minha vida em Campos foi mais especial por tê-la dividido com vocês.

Ao Sr. Cinésio por todo auxílio durante minha estadia em Campos, pelas várias viagens na cidade e pela amizade que floresceu. Agradeço, também, à Raissa por todas as risadas e à Francine por ter me recebido em sua casa quando eu ainda não tinha onde morar, serei sempre grata por ter me acolhido quando eu mais precisei.

Aos queridos amigos da minha amada Natividade, Bruna Martins, Bruna Patusco, Daniel, Daniela, Dayana, Débora, Erivelton, Ízzis, Janaína, Kamille, Karine, Lucas, Pauline, Tatiana e Thainara, que mesmo de longe me incentivaram e vibraram com as minhas conquistas. Vocês são meus “falsianos” preferidos.

Agradeço aos colegas do Nexmat, em especial à Thamires, que viveu comigo os perrengues deste trabalho e superamos, juntas, as dificuldades encontradas no caminho. Agradecimento especial, também, à Ana Amélia e Rodolfo, por toda a ajuda com ensaios e pela parceria durante todo o trabalho. À Monica e Beatriz, sempre solícitas em me assistir quando precisei.

A todos os funcionários, professores e técnicos do LECIV, que contribuíram para minha formação e auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa, especialmente Milton, Vanuzia e Gelcimar, pelo tempo e ajuda com meu programa experimental.

À Usina Canabrava, Mizu Cimentos e Calcário Paraíso pelo fornecimento dos materiais utilizados no trabalho. À ABCP, LSS (UFGRS) e CLQM (UFS) pelo auxílio nos ensaios de caracterização das adições e dos cimentos dessa pesquisa.

Agradeço à APG-UENF pelo apoio na luta pela prorrogação de bolsas devido à pandemia da COVID-19, possibilitando a conclusão desta pesquisa mesmo com as adversidades deste período.

Meus sinceros agradecimentos à instituição UENF pela oportunidade de realizar este sonho, onde aprendi e evolui profissional e pessoalmente. Guardarei com muito carinho os momentos vividos dentro do *campus*. À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro fundamental para desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, deixo minha gratidão àqueles que se foram enquanto este trabalho foi elaborado. À minha amada vó Vera e meus queridos tios “Nem” e “Panquinha”. Hoje estaríamos celebrando juntos, mas sei que, de onde estiverem, estarão orgulhosos dessa conquista. Saudades eternas.

RESUMO

O impacto ambiental gerado pela fabricação de cimento Portland tem motivado a produção de cimentos com baixo teor de clínquer para reduzir os danos causados pela indústria cimenteira. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da substituição parcial de clínquer por cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) e filer calcário (FC) na produção de cimentos Portland compostos. Para tanto, cinco cimentos foram produzidos, sendo um de referência (sem adição mineral), dois compostos por misturas binárias com 14% de substituição do clínquer por CBCA ou FC, e outros dois compostos por misturas ternárias, um com 7% de CBCA e 14% de FC e outro com 14% de ambas adições. A CBCA foi beneficiada por processos de fracionamento densimétrico e requeima autógena para reduzir o teor de contaminantes. A CBCA e o FC foram moídos para obtenção de partículas ultrafinas e caracterizados por meio de ensaios de composição de óxidos, granulometria à laser, massa específica, difratometria de raios X e superfície específica BET, além do ensaio de atividade pozolânica para aferir a reatividade da CBCA. Em seguida, os materiais foram misturados ao clínquer e sulfato de cálcio moídos para produção dos cimentos, que também foram devidamente caracterizados por ensaios de análise granulométrica, composição de óxidos, massa específica, finura Blaine, tempos de pega e reatividade (teste de Fratini). Os cimentos produzidos foram aplicados em pastas e argamassas com reduzida relação a/c para avaliação do desempenho em ensaios de reologia, calorimetria isotérmica, retração química, resistência à compressão, absorção de água e durabilidade em ataque por ácido sulfúrico. Os resultados indicaram aumentos expressivos na finura Blaine dos cimentos compostos. Além disso, todos os cimentos com CBCA foram classificados como cimentos Portland pozolânicos. De modo geral, a combinação de efeitos da CBCA e do FC foi positiva para produção dos cimentos compostos. A CBCA gerou benefícios à hidratação cimentícia e ganhos de resistência mecânica nas argamassas. Por sua vez, o FC proporcionou baixas variações de massa e dimensional durante o período de exposição ao ácido e menores alterações reológicas nas pastas. Com isso, as misturas ternárias apresentaram bom desempenho para produção de cimentos Portland compostos com até 28% de substituição de clínquer.

Palavras-chave: Cinza do bagaço da cana-de-açúcar; filer calcário; hidratação; reologia; ataque ácido.

ABSTRACT

The environmental impact generated by Portland cement manufacturing has motivated the production of low-clinker content cements to reduce the damage caused by the cement industry. In this context, the present study aimed to evaluate the influence of partial clinker replacement by sugarcane bagasse ash (SCBA) and limestone filler (LF) in the production of blended Portland cements. For this purpose, five cements were produced, one of which is a reference (without mineral addition), two are binary mixes with 14% of clinker replacement by SCBA or LF, and the other two are ternary mixes, one with 7% SCBA and 14% of LF and another with 14% of both additions. The SCBA was produced by densimetric fractionation and autogenous burning to reduce the contaminant content. SCBA and LF were ground to obtain ultrafine particles and characterized through oxide composition, particle size distribution, density, X-ray diffraction and BET specific surface tests, besides the pozzolanic activity test to measure the SCBA reactivity. Then, the materials were mixed with ground clinker and gypsum for the cement production, which were also properly characterized using granulometry, oxide composition, density, Blaine fineness, setting times and reactivity (Fratini's test) analyses. The produced cements were applied in low-w/c ratio pastes and mortars to evaluate the performance employing rheology, isothermal calorimetry, chemical shrinkage, compressive strength, water absorption tests, and durability by sulfuric acid attack. The results indicated expressive increases in the Blaine fineness of blended cements. Also, all SCBA cements were classified as pozzolanic Portland cements. In general, the combination of SCBA and LF effects was positive to produce more sustainable cements. SCBA generated benefits for cement hydration and gains in mechanical strength of mortars. On the other hand, LF provided low mass and dimensional variations during the period of acid exposure and fewer rheological changes in the pastes. Thereby, the ternary mixes showed good performance for the production of blended Portland cements with until 28% clinker replacement.

Keywords: Sugarcane bagasse ash; limestone filler; hydration; rheology; acid attack.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS, SIGLAS E UNIDADES.....	XVIII
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo geral.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificativa.....	4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Cimento Portland.....	6
2.1.1 Produção de cimento Portland.....	6
2.1.2 Tipos de cimento Portland.....	9
2.1.3 Reações de hidratação.....	11
2.2 Reologia de sistemas cimentícios.....	16
2.3 Ataque ácido em sistemas cimentícios.....	20
2.4 Adições minerais.....	23
2.4.1 Pozolanas.....	25
2.4.2 Reações pozolânicas.....	26
2.5 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.....	27
2.5.1 Aplicações de cinza do bagaço da cana-de-açúcar em sistemas cimentícios.....	29
2.6 Fíler calcário.....	38
2.6.1 Aplicações de fíler calcário em sistemas cimentícios.....	39
2.7 Considerações.....	47
CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	49
3.1 Produção dos materiais.....	50
3.1.1 Clínquer e sulfato de cálcio.....	50
3.1.2 Cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).....	52
3.1.3 Fíler calcário (FC).....	56

3.1.4	Produção de cimentos compostos	57
3.2	Caracterização dos materiais	58
3.2.1	Análise granulométrica.....	58
3.2.2	Massa específica	59
3.2.3	Composição química e perda ao fogo.....	59
3.2.4	Difratometria de raios X	60
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	62
3.2.6	Superfície específica BET	62
3.2.7	Atividade pozolânica	62
3.3	Caracterização dos cimentos	63
3.3.1	Análise granulométrica.....	63
3.3.2	Massa específica	63
3.3.3	Composição química e perda ao fogo.....	64
3.3.4	Finura Blaine.....	64
3.3.5	Tempos de pega	65
3.3.6	Pozolanicidade dos cimentos Portland	66
3.4	Aplicação em pastas	66
3.4.1	Reologia.....	67
3.4.2	Calorimetria isotérmica	69
3.4.3	Retração química.....	70
3.5	Aplicação em argamassas.....	71
3.5.1	Resistência à compressão	73
3.5.2	Absorção de água por imersão	73
3.5.3	Durabilidade ao ataque ácido	74
3.5.4	Análise estatística dos resultados experimentais.....	77
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES		78
4.1	Caracterização dos materiais	78
4.1.1	Clínquer e sulfato de cálcio.....	78
4.1.2	Adições minerais.....	80
4.2	Caracterização dos cimentos	88
4.3	Aplicação em pastas	92
4.3.1	Influência do tipo de cimento nas características reológicas das pastas	92
4.3.2	Influência do tipo de cimento na hidratação de pastas	96

4.4	Aplicação em argamassas.....	101
4.4.1	Influência do tipo de cimento no desempenho de argamassas	
	101	
4.4.2	Influência do tipo de cimento na durabilidade de argamassas	111
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS		123
4.5	Conclusões.....	123
4.6	Sugestões para trabalhos futuros.....	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquematisação da fabricação do cimento pelo processo por via úmida (a) e pelo processo por via seca (b) - Adaptado de NEVILLE (2016).....	7
Figura 2: Cinética de hidratação do cimento Portland comum a temperatura ambiente: consumo de fases do clínquer (a) e formação de hidratos (b) - Adaptado de ODLER (1998).....	13
Figura 3: Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland; eixo do tempo em escala logarítmica - BARBOSA (2018).....	14
Figura 4: Representação esquemática dos principais modelos reológicos (a); detalhe do modelo de Bingham (b) - Adaptado de FERRARIS (1999).	18
Figura 5: Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c) - CORDEIRO (2006).	24
Figura 6: Esquema ilustrativo do processo de fracionamento densimétrico - BARBOSA (2018).....	36
Figura 7: Organograma do programa experimental da pesquisa.	49
Figura 8: Nódulos de clínquer obtidos para a pesquisa.	50
Figura 9: Sulfato de cálcio obtido para a pesquisa.....	51
Figura 10: Moinho de bolas Sonnex do LECIV/UENF.....	52
Figura 11: Cinza no reator de fuligem (a); amostra <i>in natura</i> (b).....	52
Figura 12: Execução do fracionamento densimétrico: cinza na etapa de decantação no tanque (a); retirada da fração sobrenadante (b); fração de fundo com elevado teor de quartzo (c).	53
Figura 13: Visão externa (a) e interna (b) do forno adaptado de Sugita <i>et al.</i> (1994) e momento da queima (c).	54
Figura 14: Curva de aquecimento da queima autógena da cinza do bagaço.....	54
Figura 15: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cinza do bagaço antes da moagem, com aumento de 1000 vezes. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.	55
Figura 16: Cinza do bagaço após fracionamento densimétrico (a); após a requeima autógena (b) e; após a moagem (c).	56
Figura 17: Fíler calcário utilizado na pesquisa.	57
Figura 18: Ensaio de massa específica para CBCA e FC - LECIV/UENF.....	59
Figura 19: Equipamento EDX-720 da Shimadzu - LECIV/UENF.....	60

Figura 20: Amostras para ensaio de perda ao fogo (a); forno mufla utilizado no ensaio (b) - Nexmat/LECIV/UENF.	60
Figura 21: Difratorômetro de raios X Miniflex 600 da Rigaku - Nexmat/LECIV/UENF..	61
Figura 22: Ensaio de massa específica para os cimentos: frasco de Le Chatelier com querosene (a) e com amostra de cimento (b) - Nexmat/LECIV/UENF.	64
Figura 23: Aparelho de Vicat para ensaio de tempos de pega - Nexmat/LECIV/UENF.	65
Figura 24: Viscosímetro Brookfield DV-3T (a) acoplado com eixo de geometria Vane (b) - Nexmat/LECIV/UENF.	67
Figura 25: Histórico de carregamento para o ensaio de reologia.....	68
Figura 26: Equipamentos para ensaio de miniabatimento de Kantro (a); leitura do diâmetro (b).	69
Figura 27: Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 - Nexmat/LECIV/UENF.....	70
Figura 28: Ensaio de retração química: detalhe do frasco de ensaio (a); amostras em banho térmico monitorado por câmera digital (b).	71
Figura 29: Misturador de bancada para argamassas - Nexmat/LECIV/UENF.....	72
Figura 30: Mesa de espalhamento com molde e soquete metálicos (a); ensaio de consistência (b).	72
Figura 31: Prensa Shimadzu UH-F500kNI para execução de ensaio de resistência à compressão.....	73
Figura 32: Registro das massas imersa (a), saturada superfície seca (b) e seca em estufa (c).	74
Figura 33: Exposição dos corpos de prova ao ataque ácido: cúbicos e cilíndricos (a); prismáticos (b).....	75
Figura 34: Leitura da variação dimensional dos corpos de prova prismáticos.	75
Figura 35: Preparo dos corpos de prova após o ataque ácido: camada de gesso (a); regularização da superfície (b) e; aspecto final (c).	77
Figura 36: Difratorograma de raios X do clínquer.....	79
Figura 37: Difratorograma de raios X do sulfato de cálcio.....	80
Figura 38: Distribuição granulométrica das adições minerais.	81
Figura 39: Isotermas de nitrogênio adsorvido/dessorvido para as adições desse estudo.	83
Figura 40: Difratorograma de raios X da CBCA.....	85
Figura 41: Difratorograma de raios X do FC.....	86

Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura da CBCA com aumentos de 1200 (a) e 2500 (b) vezes. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.	87
Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do FC com aumentos de 1000 (a) e 1200 (b) vezes.	87
Figura 44: Distribuição granulométrica dos cimentos produzidos.	88
Figura 45: Tempos de pega dos cimentos produzidos.	91
Figura 46: Resultados do ensaio de Fratini para os cimentos CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14.	92
Figura 47: Resultados experimentais do ensaio de reologia obtidos com o viscosímetro Brookfield para as pastas dessa pesquisa.	94
Figura 48: Relação entre a tensão de escoamento e a área de espalhamento das amostras.	96
Figura 49: Curvas de fluxo de calor das pastas produzidas com os cimentos.	97
Figura 50: Curvas de calor acumulado das pastas produzidas com os cimentos.	99
Figura 51: Curvas de retração química das pastas produzidas com os cimentos.	100
Figura 52: Resistência à compressão das argamassas aos 7, 28 e 84 dias de idade.	103
Figura 53: Absorção de água por imersão das argamassas.	106
Figura 54: Índice de vazios das argamassas.	108
Figura 55: Massa específica no estado endurecido das argamassas.	110
Figura 56: Variação de pH da solução durante o período de ataque ácido.	112
Figura 57: Corpos de prova cúbicos antes e após o ataque ácido: A-REF (a) (b), A-CB14 (c) (d), A-FC14 (e) (f), A-CB7FC14 (g) (h) e A-CB14FC14 (i) (j), respectivamente.	113
Figura 58: Variação de massa das argamassas durante o período de ataque ácido.	114
Figura 59: Variação dimensional das argamassas durante o período de ataque ácido.	116
Figura 60: Corpos de prova prismáticos após o ataque em ácido sulfúrico por 56 dias: A-REF (a), A-CB14 (b), A-FC14 (c), A-CB7FC14 (d) e A-CB14FC14 (e).	117
Figura 61: Camada degradada aderida à superfície dos corpos de prova após o ataque ácido: A-REF (a), A-CB14 (b), A-FC14 (c), A-CB7FC14 (d) e A-CB14FC14 (e).	118

Figura 62: Absorção de água por imersão aos 84 dias das argamassas expostas ou não ao ataque ácido.....	119
Figura 63: Resistência à compressão aos 84 dias das argamassas expostas ou não ao ataque ácido.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos do cimento Portland (Adaptado de NEVILLE, 2016).	9
Tabela 2: Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil (Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018).	10
Tabela 3: Limites de composição do cimento Portland, em % de massa (Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018).	10
Tabela 4: Proporção dos sólidos (em massa) dos cimentos compostos do estudo.	58
Tabela 5: Composição química do clínquer e do sulfato de cálcio (% em massa).	79
Tabela 6: Características físicas das adições minerais.	82
Tabela 7: Superfície específica BET e volume de poros das adições minerais.	82
Tabela 8: Composição química das adições minerais (% em massa).	83
Tabela 9: Quantificação das fases presentes na CBCA por análise de Rietveld.	86
Tabela 10: Valores de D_{50} , finura Blaine e massa específica dos cimentos produzidos.	89
Tabela 11: Composição química dos cimentos produzidos (% em massa).	90
Tabela 12: Resultados de área de espalhamento (Kantro) das pastas, em cm^2 .	93
Tabela 13: Parâmetros reológicos de Bingham das pastas.	94
Tabela 14: Intervalos de liberação de calor, fluxo máximo e calor acumulado total das pastas.	97
Tabela 15: Valores de índice de consistência das diferentes argamassas.	101
Tabela 16: ANOVA para resistência à compressão aos 7 dias de idade.	103
Tabela 17: ANOVA para resistência à compressão aos 28 dias de idade.	103
Tabela 18: ANOVA para resistência à compressão aos 84 dias de idade.	103
Tabela 19: Resultados de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica no estado endurecido das argamassas aos 28 dias.	106
Tabela 20: Resultados de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica no estado endurecido das argamassas aos 84 dias.	106
Tabela 21: ANOVA para absorção de água por imersão aos 28 dias de idade.	107
Tabela 22: ANOVA para absorção de água por imersão aos 84 dias de idade.	107
Tabela 23: ANOVA para índice de vazios aos 28 dias de idade.	109
Tabela 24: ANOVA para índice de vazios aos 84 dias de idade.	109
Tabela 25: ANOVA para massa específica aos 28 dias de idade.	111
Tabela 26: ANOVA para massa específica aos 84 dias de idade.	111
Tabela 27: ANOVA para variação de massa aos 56 dias de ataque ácido.	116

Tabela 28: ANOVA para variação dimensional aos 56 dias de ataque ácido.	117
Tabela 29: Espessura média da camada degradada dos corpos de prova.....	118
Tabela 30: ANOVA para absorção de água por imersão após 56 dias de ataque ácido.	120
Tabela 31: ANOVA para resistência à compressão após 56 dias de ataque ácido.	121

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS, SIGLAS E UNIDADES

%	Porcentagem
°	Grau
°C	Graus Celsius
ΔH	Entalpia
θ	Teta
μ	Viscosidade plástica
μm	Micrômetro
τ_0	Tensão de escoamento
A	Al_2O_3
a/mc	Relação água/material cimentício
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ANOVA	Análise de Variância
areia/mc	Relação areia/material cimentício
ARI	Alta resistência inicial
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Baixo calor de hidratação
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	CaO
C_2S	Silicato dicálcico (belita)
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico (alita)
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)
Ca	Cálcio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado
CBCA	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar
CCA	Cinza da casca do arroz
CCET	Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

CH	Hidróxido de cálcio
CLQM	Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
CO ₂	Dióxido de carbono
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
Cu	Cobre
<i>D</i> ₅₀	Diâmetro 50% passante
<i>D</i> ₈₀	Diâmetro 80% passante
DRX	Difratometria de Raios X
EDX	Espectroscopia de raios X
F	Fe ₂ O ₃
FC	Fíler calcário
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
g	Grama
GoF	<i>Goodness of Fit</i>
H	H ₂ O
h	Hora
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
J	Joule
K	Potássio
kg	Quilograma
kN	Quilonewton
kV	Quilovolt
L	Litro
LC ³	<i>Limestone calcined clay cement</i> (cimento composto com calcário e argila calcinada)
LECIV	Laboratório de Engenharia Civil
LiF	Fluoreto de Lítio
LSS	Laboratório de Sólidos e Superfícies
m	Metro
m ²	Metro quadrado

m ³	Metro cúbico
mA	Miliampère
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
mS	Milisiemen
Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
Nexmat	Núcleo de Excelência em Materiais Cimentícios
NM	Normalização Mercosul
OH	Hidroxila
PF	Perda ao fogo
rpm	Rotações por minuto
R _{wp}	Fator de perfil ponderado
RS	Resistente à sulfatos
S	SiO ₂
s	Segundo
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₃	Óxido Sulfúrico
SO ₄	Sulfatos
SP	Superplastificante
t	Tonelada
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Desde a antiguidade, misturas compostas por materiais aglomerantes, agregados e água são empregadas em sistemas construtivos que, mesmo com o desgaste temporal, resistem até hoje. Atualmente, o concreto de cimento Portland é o principal material de construção empregado em todo o mundo, muito graças às características de elevada resistência e custo relativamente baixo, aliado a versatilidade de formas e a rapidez na execução de estruturas, o que o credencia a ser utilizado para as mais diversas aplicações, como prédios, pontes, viadutos, túneis, barragens, entre outros (GARTNER, 2004).

De forma geral, estima-se que o crescimento da produção de cimento equivale à taxa de aumento da população, ou seja, há expectativa de crescimento contínuo na produção de cimento Portland, pelo menos até 2050 (UN ENVIRONMENT *et al.*, 2018). Durante a fabricação do cimento são liberadas quantidades significativas de gases intensificadores do efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (CO₂), que é emitido pela calcinação do calcário e queima de combustíveis no forno (WORRELL *et al.*, 2001). Com o aumento da demanda de cimento no mundo, tem-se o constante aumento nas emissões de CO₂ a partir da produção desse material. Estudos na Organização das Nações Unidas estimam que cerca de 10% de todas as emissões de CO₂ antrópico na atmosfera são provenientes da indústria cimenteira (UN ENVIRONMENT *et al.*, 2018). No Brasil, por exemplo, a produção de uma tonelada de clínquer libera cerca de 830 kg de CO₂ na atmosfera (FAIRBAIRN *et al.*, 2010).

Uma alternativa para redução dos impactos ambientais atrelados à indústria cimenteira consiste no desenvolvimento de cimentos com menores teores de clínquer. Skibsted e Snellings (2019) afirmam que é possível reduzir até 40% das emissões de CO₂ com a substituição parcial de clínquer por materiais cimentícios suplementares, sem que haja alterações significativas na resistência, durabilidade e custo do material. Assim, diversos tipos de cimento Portland vêm sendo desenvolvidos com diferentes adições de materiais, como pozolanas, escória de alto-forno e filer calcário. Esses materiais são utilizados em limites definidos em normas específicas para cada país na produção de cimentos Portland compostos. Vale destacar que esses limites são

importantes para manter a qualidade do produto final, uma vez que teores muito elevados de alguns materiais, como o filer calcário por exemplo, podem ocasionar uma diminuição da resistência do concreto devido ao efeito de diluição¹ (NEVILLE, 2016).

Dada a crescente preocupação global com o desenvolvimento sustentável, diversas pesquisas vem sendo realizadas com o intuito de avaliar a incorporação de diferentes materiais cimentícios suplementares como substitutos parciais ao cimento, de modo a reduzir o consumo deste material e, conseqüentemente, a produção e emissão de poluentes na atmosfera (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO e SALES, 2015; MORAES *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017; SCRIVENER *et al.*, 2018; YOUNES *et al.*, 2018; ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2020). Além disso, grande parte dos materiais em estudo são resíduos agroindustriais que, devido às suas propriedades cimentantes, podem ser empregados em misturas cimentícias e agregar características interessantes a certos produtos, como pastas, argamassas e concretos. Pode-se dizer que a utilização de resíduos como matéria-prima na indústria cimenteira pode levar à redução de despesas e do impacto ambiental negativo causado tanto pela disposição dos resíduos quanto pela produção de clínquer.

Dentre os principais resíduos que se tornaram adições minerais podem ser destacados a escória de alto-forno, filer calcário, argilas calcinadas, sílica ativa, cinza volante, cinza da casca de arroz e cinza do bagaço da cana-de-açúcar (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A maioria desses materiais apresentam propriedades pozolânicas, valorizando seu potencial na indústria de construção civil.

Sendo o Brasil destaque mundial como maior produtor de cana-de-açúcar, tem-se, por consequência, uma enorme geração de resíduos provenientes dessa indústria. O bagaço, principal subproduto da cana, é amplamente utilizado para geração de energia através da sua queima em caldeiras (CORTEZ *et al.*, 1992). Depois de queimado, estima-se que cerca de 2,5% do bagaço é convertido em cinza (FIESP/CIESP, 2001). Com isso, há a geração de um enorme montante de resíduo, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, que requer uma disposição final adequada. Contudo, devido a sua composição e à possibilidade do desenvolvimento de propriedades pozolânicas, essa cinza pode ser tratada como um subproduto aplicável à indústria cimenteira. Ressalta-se que, para tanto, é imprescindível que sejam

¹ Efeito de diluição: redução no teor de clínquer pela sua substituição parcial por materiais cimentícios suplementares, diminuindo o volume de produtos da hidratação cimentícia.

estudadas suas características e avaliadas formas de beneficiamento do material, de modo a extrair um aproveitamento máximo de suas propriedades.

Outro material abundante no Brasil é o fíler calcário, que consiste em um pó obtido a partir da britagem de rochas calcárias (FONSECA, 2016). Cabe ressaltar que esse material já possui seu uso difundido, sendo inclusive utilizado na produção de cimentos composto (CP II-F) e de alta resistência inicial (CP V ARI), conforme especificações da ABNT NBR 16697 (2018). A principal característica do calcário, que o qualifica para o emprego na construção civil, é a sua atuação como material de preenchimento (fíler) na matriz cimentícia, proporcionando refinamento dos poros e melhoramento de algumas propriedades, tais como trabalhabilidade e permeabilidade de concretos e argamassas (NEVILLE, 2016). Dessa forma, na busca por aliar as propriedades positivas destes dois materiais, este trabalho pretende avaliar a produção de cimentos compostos com adições de cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário, contribuindo para o desenvolvimento de cimentos com menor teor de clínquer.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem por objetivo avaliar a influência da substituição parcial de clínquer Portland por cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário nas propriedades de hidratação, reologia, resistência à compressão e durabilidade de misturas cimentícias.

1.2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos desta pesquisa:

- Avaliar a produção em laboratório de cimentos compostos a partir da combinação de diferentes teores de clínquer, cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário;
- Analisar a viabilidade da incorporação de cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário como adições minerais no cimento Portland frente as normas nacionais e internacionais sobre materiais cimentícios suplementares, segundo as propriedades estudadas;

- Investigar a influência das adições minerais no processo de hidratação e na reologia de pastas produzidas com os diferentes cimentos compostos deste estudo;
- Estudar os efeitos das adições minerais na resistência à compressão e na durabilidade ao ataque ácido de argamassas produzidas com os cimentos compostos deste estudo.

1.3 Justificativa

No contexto do potencial crescimento da produção de cimento Portland nos próximos anos (UN ENVIRONMENT *et al.*, 2018) e da necessidade de minimizar os impactos ambientais provenientes da indústria cimenteira, a possibilidade de produzir novos cimentos compostos com teores reduzidos de clínquer é uma alternativa interessante para o desenvolvimento sustentável do setor construtivo. Skibsted e Snellings (2019) ressaltam que a adição de materiais cimentícios suplementares em substituição parcial ao cimento Portland é uma prática comumente adotada industrialmente, principalmente por calcário, cinza volante e escória de alto-forno. Todavia, os autores alertam que a disponibilidade desses materiais varia conforme a região e não serão capazes de suprir a necessidade mundial por materiais cimentícios suplementares no futuro, a exemplo das cinzas volantes que estão tendo seus depósitos reduzidos com o fechamento de usinas de carvão em vários países do mundo devido a questões de proteção ambiental. Com isso, faz-se necessário descobrir novos materiais com propriedades similares ou superiores aos materiais já conhecidos e utilizados. Juenger *et al.* (2019) sugerem a utilização de cinzas de biomassa como alternativa à cinza volante, tendo em vista as características pozolânicas desses materiais. Os autores afirmam que as cinzas de biomassa podem atender quase um terço da demanda total por cinza volante para produção de cimento Portland no mundo. Destaca-se como as cinzas mais estudadas para aplicações cimentícias a cinza da casca do arroz e a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (MARTIRENA e MONZÓ, 2018).

Especificamente no Brasil, a geração de cinza do bagaço como resíduo da indústria sucroalcooleira merece destaque, visto que o país é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo. A cinza é produzida a partir da queima de bagaço de cana em caldeiras para geração de bioenergia. Estima-se que, a cada tonelada de cana

moída na indústria, 250 kg de bagaço são gerados e, após a queima, cerca de 2,5% do bagaço é convertido em cinza (FIESP/CIESP, 2001; CORDEIRO, 2006). Essa cinza pode apresentar propriedades pozolânicas interessantes para aplicação em misturas cimentícias, porém, requer o processamento adequado para reduzir o teor de contaminantes e melhorar a sua reatividade. Tendo em vista a produção de cana no Brasil, se todo o bagaço gerado for usado para alimentar as caldeiras, cerca de 3,88 milhões de toneladas de cinza podem ser geradas no país por ano, com base na safra 2018-2019 (UNICA, 2019). Neste contexto, o potencial pozolânico e o enorme volume desse resíduo em solo nacional tornam a cinza do bagaço um material bastante atraente para aplicação no setor construtivo, podendo ser utilizada como alternativa à cinza volante na produção de cimentos pozolânicos no Brasil.

Por sua vez, o fíler calcário é um material já amplamente conhecido e comercializado, inclusive utilizado na produção de cimento Portland composto. A principal característica que leva à sua utilização como material cimentício suplementar é o efeito fíler proporcionado por suas partículas de pequena granulometria. No entanto, quando usado em altos teores, esse material pode causar perda de resistência em compostos cimentícios, devido ao efeito de diluição. Para evitar ou reduzir esse prejuízo, estudos vem sendo desenvolvidos com misturas ternárias de cimento, fíler calcário e uma pozolana com o intuito de unir as características dessas adições e produzir uma matriz cimentícia com propriedades equiparáveis à dos cimentos sem adições (SENHADJI *et al.*, 2014; NEVILLE, 2016; DE SENSALÉ e VIACAVA, 2018; DHANDAPANI *et al.*, 2018; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Nesse escopo, misturas ternárias de clínquer Portland, cinza do bagaço da cana-de-açúcar e fíler calcário visam aliar os possíveis efeitos químicos expressivos da cinza aos efeitos físicos potencializados pelo fíler calcário, buscando aproveitar ao máximo suas propriedades em sistemas cimentícios. Partindo dessa perspectiva, o desenvolvimento de um cimento Portland composto com aplicação de materiais abundantes em solo nacional pode ser uma interessante alternativa para minimizar os impactos ambientais provenientes da indústria cimenteira.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento Portland

Pode-se definir o cimento como um material com propriedades adesivas e coesivas, capaz de unir fragmentos ou massas de matéria sólida à um todo compacto. O cimento é o maior produto manufaturado do mundo e a segunda substância mais usada no planeta, depois da água. Na construção civil, os cimentos utilizados têm a propriedade de reagir e endurecer na presença de água, recebendo a denominação de cimentos hidráulicos. Os cimentos hidráulicos são compostos, principalmente, de silicatos e aluminatos de cálcio e podem ser classificados, de maneira geral, como cimentos naturais, cimentos Portland e cimentos aluminosos (BLEZARD, 1998; NEVILLE, 2016; UN ENVIRONMENT *et al.*, 2018).

Nesta pesquisa, o objeto de estudo é o cimento Portland, patenteado em 1824 pelo pedreiro e construtor Joseph Aspdin e assim nomeado devido à semelhança do cimento, depois de endurecido, com rochas calcárias da Península de Portland, na Inglaterra. Na época, o cimento era preparado através da queima de uma mistura de argila finamente moída e calcário até a extinção do CO₂, o que ocorre em uma temperatura bastante inferior à necessária para a clínquerização. Hoje em dia, as queimas são realizadas a temperaturas de cerca de 1450°C (BLEZARD, 1998; NEVILLE, 2016).

2.1.1 Produção de cimento Portland

Pode-se dizer, resumidamente, que o cimento Portland é produzido a partir da queima de calcário e argila, ou outros materiais de composição e reatividade semelhantes, à uma temperatura de 1450°C, quando ocorre a fusão parcial e são produzidos os nódulos de clínquer. O clínquer, então, é misturado com um pouco de sulfato de cálcio (gipsita), para controle da taxa de endurecimento, e finamente moído para produzir o cimento (TAYLOR, 1997).

Neville (2016) ressalta que, no processo de produção, a mistura e a moagem das matérias-primas podem ser feitas por via úmida ou por via seca, a depender da dureza e do teor de umidade das mesmas, como destacado na Figura 1a e 1b, respectivamente. As fábricas modernas de cimento operam por via seca em virtude

de seu melhor desempenho energético, uma vez que não há necessidade de secagem da matéria-prima antes da clínquerização (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

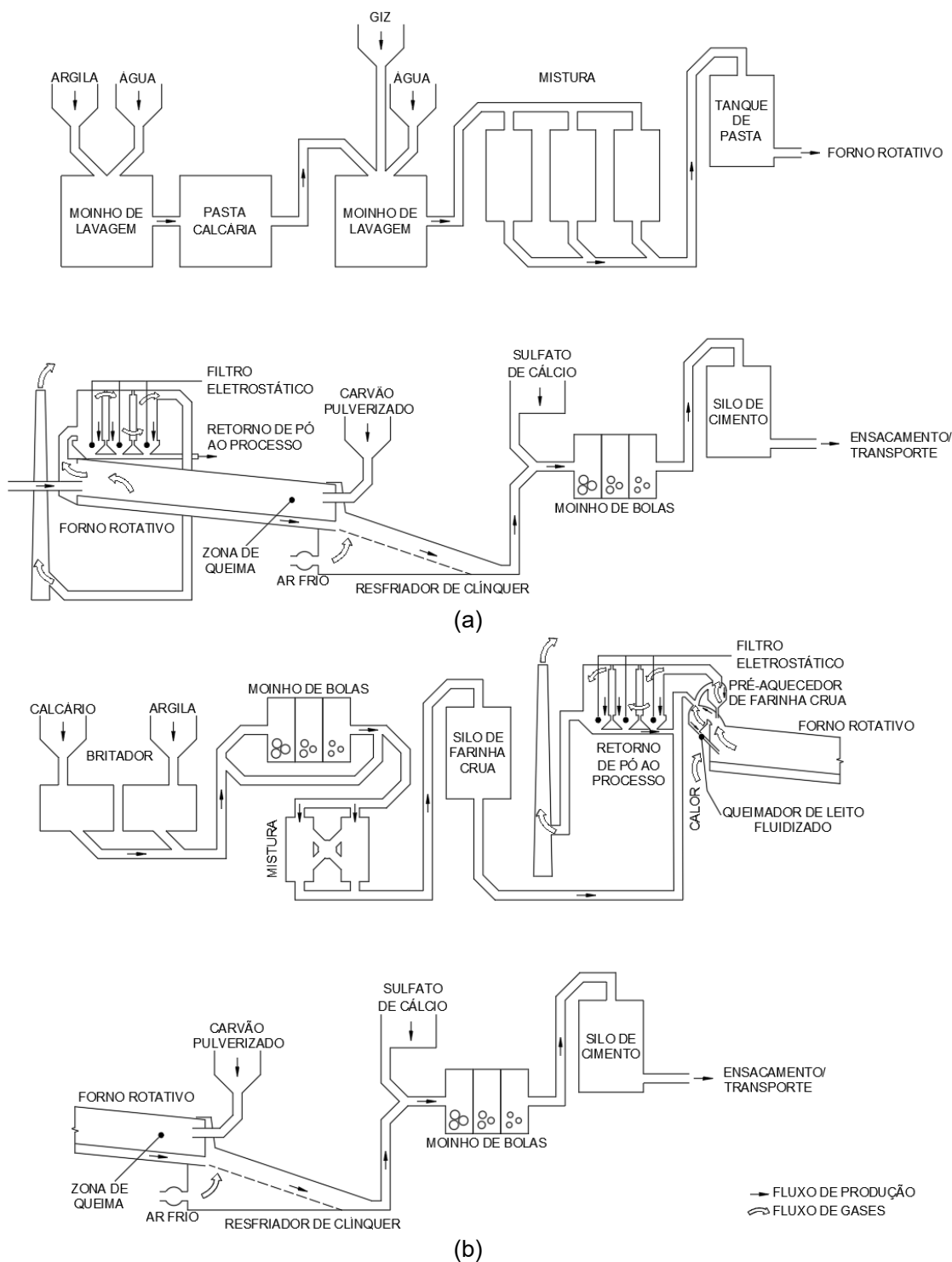


Figura 1: Esquemática da fabricação do cimento pelo processo por via úmida (a) e pelo processo por via seca (b) - Adaptado de NEVILLE (2016).

No processo por via seca, ou semisseca, as matérias-primas são britadas e levadas nas devidas proporções a um moinho de bolas, onde a moagem reduz a dimensão das partículas a um pó fino. Esse pó, que recebe do nome de farinha crua, é bombeado para um silo de mistura, onde é ajustada a proporção dos materiais. Geralmente, utiliza-se ar comprimido na mistura, o que gera um movimento ascendente do pó e reduz sua massa unitária, de modo a se obter uma mistura uniforme com o bombeamento de ar para um quadrante do silo de cada vez (NEVILLE, 2016).

Em algumas fábricas também se utiliza a mistura contínua, onde a amostra é peneirada e levada a um disco denominado granulador e são adicionados, simultaneamente, cerca de 12% de água em relação à sua massa, resultando em duros péletes com, aproximadamente, 15 milímetros de diâmetro, que caracteriza o processo por via semisseca. Os péletes são aquecidos em uma grelha e vão ao forno rotativo. Em seguida, carvão pulverizado é adicionado, com a temperatura chegando a 1450°C, ocorrendo a evaporação de água e liberação de CO₂. A partir dessa etapa, as operações são as mesmas do processo por via úmida. Contudo, como o teor de umidade desse processo fica em torno de 12%, e do processo por via úmida em 40%, o forno é consideravelmente menor e a quantidade de calor requerida também é muito menor, pois menos água precisa ser retirada do processo, logo menos carvão é adicionado, tornando o processo mais econômico. No forno, acontecem diversas reações químicas até que ocorrem a fusão de 20 a 30% do material e as reações entre o calcário, a sílica e a alumina. A massa, então, se funde em esferas de 3 a 25 milímetros de diâmetro, chamados clínqueres, que seguem para os resfriadores (NEVILLE, 2016).

No processo por via seca, a farinha crua, que tem cerca de 0,2% de umidade, é passada por um pré-aquecedor, que chega a 800°C, antes de ser levada ao forno. A maior parte da farinha crua pode ser passada por um queimador de leito fluidizado, localizado entre o pré-aquecedor e o forno, cuja temperatura gira em torno de 820°C, a fim de aumentar a descarbonatação (dissociação do CaCO₃) da farinha crua antes da entrada no forno. Destaca-se a importância de uma mistura íntima das matérias-primas, pois parte das reações no forno ocorre por difusão na matéria sólida, sendo fundamental a uniformidade na distribuição dos materiais para assegurar a qualidade final do produto (NEVILLE, 2016).

Depois de sair do forno, independentemente do tipo de processo, o clínquer resfriado, caracteristicamente de cor preta, brilhante e duro, é moído em moinho de bolas em conjunto com sulfato de cálcio para evitar a pega instantânea do cimento. Após o cimento ter sido adequadamente moído, ou seja, quando tiver cerca de $1,1 \times 10^{12}$ partículas por quilograma, ele estará pronto para ser transportado a granel, ou embalado em sacos ou tambores (NEVILLE, 2016).

Taylor (1997) acrescenta que o clínquer normalmente possui uma composição na região de 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes. O clínquer, em geral, contém quatro fases principais, chamadas alita, belita, aluminato tricálcico e ferrita, conforme a Tabela 1. Várias outras fases, como sulfatos alcalinos e óxido de cálcio, estão normalmente presentes em pequenas quantidades.

Tabela 1: Principais compostos do cimento Portland (Adaptado de NEVILLE, 2016).

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura*
Silicato tricálcico (alita)	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico (belita)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
*Nomenclatura adotada na química do cimento: A = Al ₂ O ₃ ; C = CaO; F = Fe ₂ O ₃ ; H = H ₂ O; S = SiO ₂		

2.1.2 Tipos de cimento Portland

Como visto anteriormente, o cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido, basicamente, a partir da moagem do clínquer e sulfato de cálcio. Porém, outras adições minerais também podem ser adicionadas durante a fabricação do cimento em teores estabelecidos por norma (ABNT NBR 16697, 2018).

Em geral, a principal aplicação do cimento Portland em todo o mundo é para o uso em construções. Para manter o padrão de qualidade do cimento, cada país possui suas especificações que, embora sejam semelhantes, não são iguais e variam, inclusive, os nomes dados às classes de cimento (TAYLOR, 1997).

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) especifica os requisitos dos cimentos Portland de acordo com as adições e propriedades especiais de cada tipo. Os cimentos são identificados por suas siglas, seguidas de sua classe de resistência (25, 32, 40 ou ARI²), acrescidas do sufixo RS (resistente à sulfatos) e

² ARI: Alta Resistência Inicial

BC (baixo calor de hidratação), quando aplicáveis, como mostra a Tabela 2 (ABNT NBR 16697, 2018). A composição de cada tipo de cimento também é normatizada pela ABNT, que fixa os limites de adições permitidos para cada caso, como destacado na Tabela 3. Esses limites são importantíssimos para o desenvolvimento dessa pesquisa, principalmente referente aos cimentos compostos CP II-F e CP II-Z, que foram produzidos com fíler calcário e cinza do bagaço, respectivamente.

Tabela 2: Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil (Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018).

Designação normalizada (tipo)	Subtipo	Sigla	Classe de resistência	Sufixo
Cimento Portland Comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40 ^c	RS ^a ou BC ^b
	Com adição	CP I-S		
Cimento Portland Composto	Com escória granulada de alto forno	CP II-E		
	Com material carbonático	CP II-F		
	Com material pozolânico	CP II-Z		
Cimento Portland de Alto Forno		CP III		
Cimento Portland Pozolânico		CP IV		
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial		CP V	ARI ^d	
Cimento Portland Branco	Estrutural	CP B	25, 32 ou 40 ^c	-
	Não estrutural	CP B	-	

^a O sufixo RS significa resistente à sulfatos e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland.

^b O sufixo BC significa baixo calor de hidratação e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland.

^c As classes 25, 32 e 40 representam os valores mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade, em MPa, conforme método de ensaio estabelecido pela ABNT NBR 7215.

^d Cimento Portland de alta resistência inicial, CP V, que apresenta a 1 dia de idade resistência igual ou maior que 14 MPa, quando ensaiado de acordo com a ABNT NBR 7215.

Tabela 3: Limites de composição do cimento Portland, em % de massa (Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018).

Sigla	Clínquer + sulfato de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
CP I	95-100	0-5		
CP I-S	90-94	0	0	6-10
CP II-E	51-94	6-34	0	0-15
CP II-F	75-89	0	0	11-25
CP II-Z	71-94	0	6-14	0-15
CP III	25-65	35-75	0	0-10
CP IV	45-85	0	15-50	0-10
CP V	90-100	0	0	0-10
CP B	75-100	-	-	0-25
CP B	50-74	-	-	26-50

2.1.3 Reações de hidratação

O cimento Portland se torna um material aglomerante a partir das reações que acontecem na pasta, a qual é constituída por água e cimento, ou seja, o contato da água com os silicatos e aluminatos que compõem o cimento formam produtos hidratados que, com o tempo, resultam em uma massa firme e resistente. Entretanto, essas reações de hidratação são muito complexas e, em outros estudos, foi confirmado que os produtos de hidratação do cimento são, em termos químicos, os mesmos produtos da hidratação de componentes isolados sob as mesmas condições. Dessa forma, pode-se discutir a hidratação dos minerais de clínquer que constituem o cimento Portland separadamente. No entanto, é preciso entender que a reatividade desses compostos dependerá da maneira como eles são preparados e da presença de íons em sua rede cristalina (ODLER, 1998; NEVILLE, 2016).

O silicato tricálcico, ou alita, é o principal e mais importante constituinte do clínquer Portland, que representa de 50 a 70% do clínquer. Ele reage de forma rápida com a água e, comparado à outras fases, libera uma quantidade média de calor. A sua hidratação forma cristais de hidróxido de cálcio³ (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que apresenta baixa cristalinidade. Destaca-se que o C₃S é o responsável pelo desenvolvimento de resistência da pasta endurecida nas idades iniciais, até os 28 dias principalmente, e pelos tempos de início e fim de pega (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998).

O segundo constituinte, o silicato dicálcico, ou belita, constitui de 15 a 30% do clínquer. Diferentemente da alita, ele reage lentamente com a água e libera menos calor, contribuindo pouco para a resistência durante os primeiros 28 dias, mas substancialmente para o aumento de resistência nas idades mais avançadas. Os produtos formados a partir da hidratação do C₂S são os mesmos do C₃S, porém em menor volume. Além disso, os C-S-H formados nas duas reações podem diferir entre si pela relação cálcio/silica (C/S) devido à diferença de velocidade de reação (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998; NEVILLE, 2016).

Por sua vez, o aluminato tricálcico constitui de 5 a 10% da maioria dos clínqueres Portland. Ele reage rapidamente com a água, liberando grande quantidade de calor, e pode resultar no enrijecimento instantâneo da pasta. Para evitar que isso aconteça, um agente de controle é adicionado ao clínquer, o sulfato de cálcio. Esse

³ Hidróxido de cálcio: na química do cimento recebe o nome de portlandita. Composição = Ca(OH)₂. Abreviatura = CH.

composto reage com o C_3A e forma um sulfoaluminato de cálcio insolúvel ($C_6A\check{S}_3H_{32}$), conhecido como etringita (fase Aft) (TAYLOR, 1997; NEVILLE, 2016).

Segundo Young *et al.* (1998 *apud* CORDEIRO, 2006), a etringita formada se deposita sobre as partículas de C_3A que ainda não reagiram, dificultando a sua rápida hidratação. Após certo tempo, essa camada de etringita vem a romper devido à pressão de cristalização e, com isso, o C_3A volta a reagir com os sulfatos solúveis. Contudo, estudos mais recentes refutam essa teoria com a hipótese de que a reação do C_3A na presença de sulfato de cálcio é inibida pela adsorção de íons sulfato e cálcio na superfície dos grãos de C_3A , que bloqueiam os locais de dissolução (SCRIVENER *et al.*, 2019). De qualquer forma, com o avanço da hidratação e o esgotamento do sulfato de cálcio, a etringita, que é um composto instável, reage com o C_3A remanescente e é convertida em monossulfato (fase AFm) (QUENNOZ e SCRIVENER, 2012).

Bullard *et al.* (2011) destacam que o período de reação mais lenta do C_3A deve persistir até o final do pico principal de hidratação do C_3S para garantir a correta pega e endurecimento do composto cimentício. Scrivener *et al.* (2019) ressaltam que essa ação do sulfato de cálcio de inibir a rápida reação do C_3A é importante para o correto comportamento de um cimento, uma vez que permite que o pico principal de evolução do calor do C_3S ocorra antes da fase de aluminato. Caso contrário, ocorre o fenômeno de subsulfatação e a reação do C_3S é severamente inibida.

Finalmente, o ferroaluminato tetracálcico, ou ferrita, compõe de 5 a 15% do clínquer, e sua composição pode mudar de acordo com as variações de Al e Fe. De forma geral, o C_4AF reage rapidamente, similar ao C_3A , e também forma a fase Aft, contudo, tem pouca influência nas propriedades da pasta (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998).

A Figura 2 traz uma representação da cinética de hidratação do cimento Portland através do consumo das fases do clínquer (Figura 2a) e da formação de produtos hidratados (Figura 2b). Percebe-se que os aluminatos (C_3A e C_4AF) são as primeiras fases a reagirem na hidratação cimentícia, porém, há a desaceleração dessas reações em virtude da adição de sulfato de cálcio, como visto anteriormente. Nota-se, também, o contínuo aumento na formação de C-S-H, principal responsável pelo ganho de resistência, a partir da reação dos silicatos (C_3S e C_2S). Há, ainda, a conversão de etringita em monossulfato, retratada pela queda da fase Aft e a elevação da fase AFm.

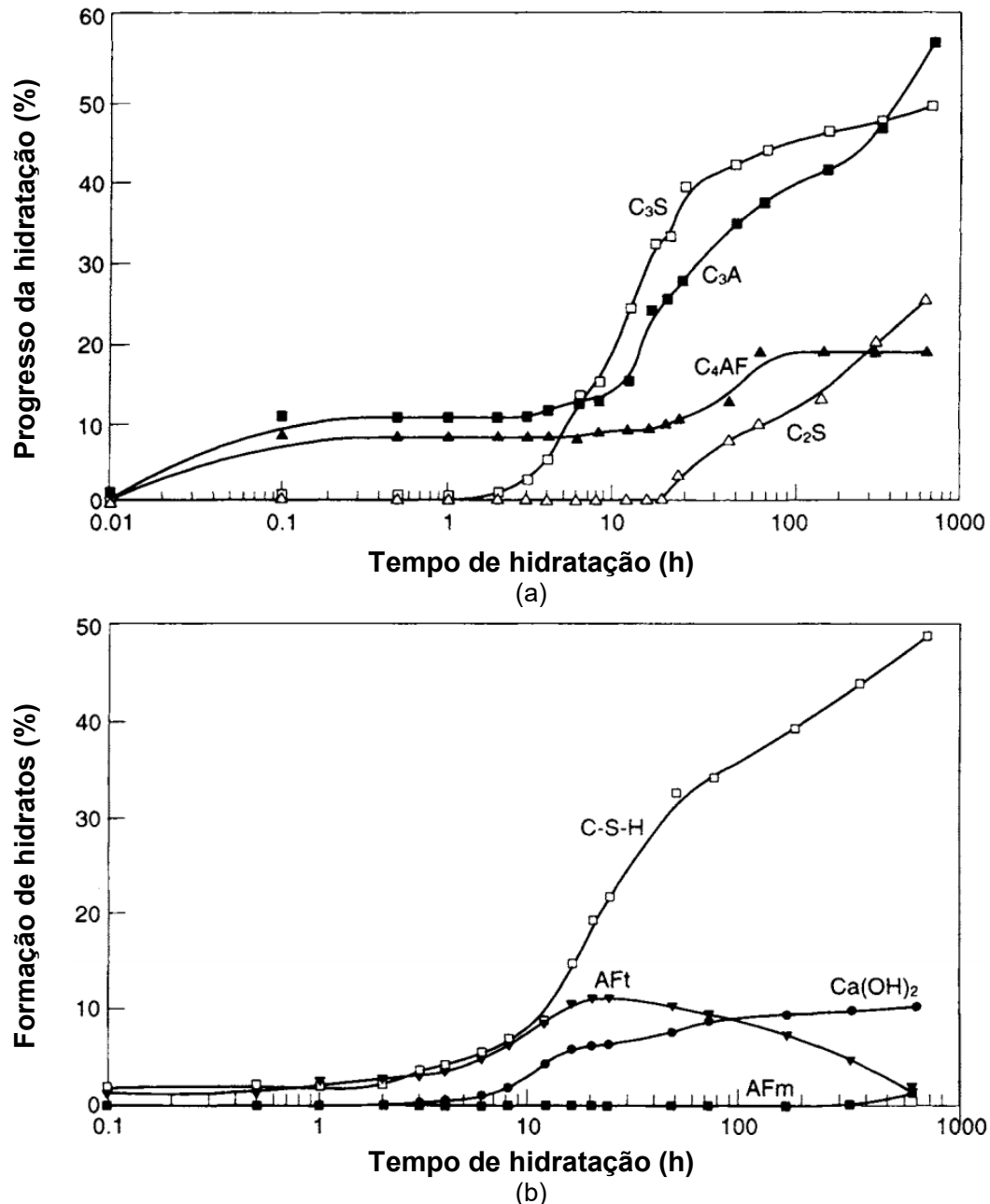
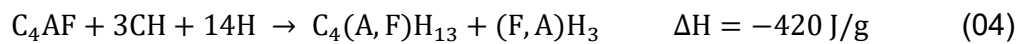


Figura 2: Cinética de hidratação do cimento Portland comum a temperatura ambiente: consumo de fases do clínquer (a) e formação de hidratos (b) - Adaptado de ODLER (1998).

Young *et al.* (1998 *apud* CORDEIRO, 2006) apresentam as reações de hidratação do C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF conforme as Equações 01, 02, 03 e 04, respectivamente, com seus valores correspondentes de entalpia (ΔH^4). Vale destacar que nem sempre o silicato de cálcio hidratado se apresenta na composição exata de $C_3S_2H_3$, uma vez que as relações C/S e H/S são variáveis e, por isso, adota-se a notação C-S-H que caracteriza a sua estequiometria não definida.

⁴ Os valores de entalpia são apresentados com sinal negativo indicando reações exotérmicas.



Por se tratarem de reações exotérmicas, pode-se avaliar o progresso da hidratação pelo monitoramento da quantidade de calor liberado no processo através do ensaio de calorimetria isotérmica. Nesse contexto, é possível dividir a hidratação cimentícia em quatros estágios para análise, conforme Figura 3.

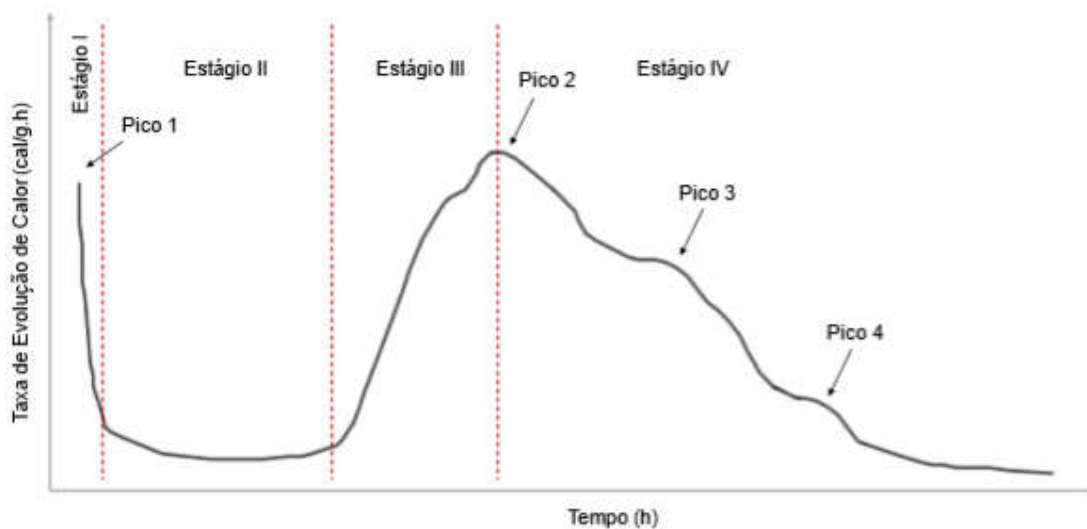


Figura 3: Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland; eixo do tempo em escala logarítmica - BARBOSA (2018).

O período de reação inicial, chamado de pré-indução (Estágio I), inicia-se imediatamente após o contato do cimento com água e caracteriza-se pela rápida dissolução das fases anidras do cimento e grande liberação de calor. Nesse estágio, tem-se o início da hidratação do C_3S e do C_3A , sendo a etringita o principal produto hidratado formado nesse período, mas há também a formação de C-S-H com baixa relação C/S. Contudo, as reações nesse período desaceleram rapidamente, reduzindo as taxas de liberação de calor. Com isso, entra-se no segundo estágio, chamado de indução ou período de dormência (Estágio II), onde as reações acontecem de forma mais lenta e menos calor é liberado. Os mecanismos dessa desaceleração ainda são discutidos na academia, com destaque para duas hipóteses mais debatidas. A primeira seria a teoria da membrana protetiva, onde a formação de uma barreira metaestável de C-S-H sobre o C_3S restringe a evolução da hidratação. Ou seja, essa

hipótese sugere que uma camada de hidratos se precipita e isola as partículas que ainda não reagiram e, por isso, há a redução nas taxas de hidratação. Outra hipótese que vem ganhando força nos últimos anos é a teoria da dissolução lenta, onde o aumento da concentração de hidróxido de cálcio diminui a taxa de dissolução de íons. Nesse caso, há uma rápida formação de uma camada hidroxilada na superfície do C_3S em contato com a água, que faz com que a dissolução de íons ocorra mais lentamente (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2019).

Em seguida, tem-se o estágio de aceleração (Estágio III), onde as reações voltam a evoluir, o que está relacionado a mecanismos de nucleação e crescimento de produtos hidratados. Nesse caso, há a rápida formação de CH e C-S-H, que crescem, a princípio, na superfície do C_3S , mas também podem se desenvolver em outras superfícies minerais em razão da nucleação heterogênea proporcionada por materiais cimentícios suplementares. Nesse estágio, há o desenvolvimento inicial de resistência mecânica e redução da porosidade. Ao final desse período ocorre uma significativa hidratação do C_3S , marcada pelo Pico 2 na Figura 3, quando as superfícies disponíveis ficam completamente cobertas por C-S-H e a taxa de reação começa a diminuir a partir deste ponto (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2015). Cabe ressaltar que é durante o período de aceleração que ocorre a pega do cimento, devido ao aumento nas taxas de reação e formação de hidratos (NEVILLE, 2016).

Com isso, entra-se no estágio final de desaceleração (Estágio IV), onde as reações são mais lentas devido à limitação de espaço disponível para crescimento de hidratos. A contribuição da hidratação do C_2S nesse período aumenta com o tempo e o desenvolvimento de resistência é mais lento nesse estágio. Há, ainda, a hidratação do C_3A , marcada pelo Pico 3, e a reação de conversão da etringita em monossulfato, marcada pelo Pico 4 (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2019).

É importante destacar, em relação aos cimentos com baixo teor de clínquer, que a presença de materiais cimentícios suplementares influencia a cinética de hidratação das fases do clínquer e dos produtos formados. Geralmente, a reação desses materiais é mais lenta que a da fase principal do clínquer (C_3S). Isso pode causar uma diminuição no desenvolvimento da resistência inicial do composto quando o teor de substituição é aumentado. Nas idades mais avançadas da hidratação, a presença de CH e água e a disponibilidade de espaço são os principais parâmetros que influenciam na reação das principais fases da matriz cimentícia. Em particular, o

refinamento dos poros e a ausência de poros capilares acima de um raio crítico influenciam os graus de hidratação em misturas binárias e ternárias de cimento Portland (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Neville (2016) destaca que a evolução da hidratação do cimento pode ser determinada por diferentes meios, por exemplo:

- Medida da quantidade de portlandita na pasta;
- Medida do calor de hidratação liberado, através da massa específica da pasta, quantificando a água quimicamente combinada;
- Medida do total de cimento anidro através da utilização de análise quantitativa de raios X;
- Medida da resistência mecânica da pasta hidratada.

Ressalta-se que a alta concentração de portlandita pode comprometer a durabilidade de pastas de cimento Portland sujeitas a ataques ácidos e por sulfatos. Dessa forma, as pozolanas surgem como possível solução para estes problemas, visto que a reação pozolânica consome parte da portlandita, além de reduzir a porosidade da matriz cimentícia, levando a um ganho de durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.2 Reologia de sistemas cimentícios

A reologia pode ser definida como a ciência que estuda o comportamento do fluxo e da deformação de materiais sujeitos a uma certa tensão ou solicitação externa, preocupando-se com as interações entre tensões de cisalhamento, deformações de cisalhamento e tempo (BANFILL, 1994; STRUBLE e JI, 2001).

No caso de materiais cimentícios, como o concreto, argamassas e pastas de cimento, quando estão no seu estado fresco são definidos como um material fluido, ou seja, seu comportamento reológico afeta, ou mesmo limita, as formas como pode ser processado. Como o concreto é lançado e moldado nesse estado fresco, a reologia vai afetar diretamente a mistura, trabalhabilidade, transporte, bombeamento, consolidação, acabamento e qualidade da superfície após o endurecimento. Dessa forma, as propriedades reológicas estão diretamente relacionadas ao desenvolvimento do desempenho de concretos e, se não forem consideradas, depois de endurecida a peça de concreto pode apresentar defeitos, como vazios de ar e segregação dos agregados (FERRARIS, 1999; STRUBLE e JI, 2001; PARK *et al.*,

2005; YAHIA *et al.*, 2016). Por isso é importante estudar e conhecer a reologia de materiais cimentícios.

O ensaio mais comumente utilizado para avaliar a trabalhabilidade do concreto é o ensaio de abatimento do tronco de cone, normatizado pela NBR 16889 (ABNT, 2020). O abatimento é um ensaio amplamente utilizado devido à sua simplicidade. Porém, se trata de uma medida empírica e não pode ser comparado com outras medidas reológicas, uma vez que ele descreve apenas uma parte do comportamento do fluido. Concretos diferentes com o mesmo abatimento podem não se comportar da mesma forma durante o lançamento. Em pesquisa conduzida pelo *National Ready-Mixed Concrete Association* (NRMCA) e pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), concluiu-se que o abatimento não foi representativo da trabalhabilidade de concretos de alto desempenho no campo. Ou seja, com a evolução do concreto e a chegada dos concretos de alto desempenho e auto adensáveis, que utilizam altos teores de aditivo superplastificante, o abatimento passou a ser insuficiente para caracterizar completamente o fluxo do concreto no seu estado fresco (FERRARIS e LOBO, 1998; FERRARIS *et al.*, 2001; STRUBLE e JI, 2001).

O comportamento de um fluido pode ser classificado de acordo com alguns modelos reológicos, como mostra a Figura 4a. O primeiro e mais simples é o modelo Newtoniano, que possui uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, iniciando pela tensão zero na taxa de cisalhamento zero. Este é conhecido como o fluido de comportamento ideal. Porém, muitos materiais não se encaixam nesse comportamento, por isso são chamados de fluidos não-Newtonianos, os quais pode-se dividir, ainda, em dois grupos: o primeiro sem tensão inicial, que são os pseudoplásticos e os dilatantes, que se diferem do fluido Newtoniano por não apresentarem uma relação linear entre a tensão e taxa de cisalhamento, e; o segundo grupo, com tensão inicial, onde encontram-se os modelos de Bingham e de Herschel-Bulkley (HERSCHEL e BULKLEY, 1926). Nesses casos, o material só flui a partir de uma tensão inicial, que é a tensão de escoamento (τ_0) desse material, sendo que, abaixo disso, o fluido se comporta como um material elástico. No caso, os compostos cimentícios se encaixam em um desses dois modelos, sendo o mais comum o modelo de Bingham. A diferença entre os dois modelos é que o fluido de Bingham apresenta um comportamento linear a partir da tensão de escoamento, enquanto que no de Herschel-Bulkley esse comportamento é não linear. Além da tensão de escoamento, existe um outro parâmetro reológico que governa o fluxo, chamado de viscosidade

plástica (μ) (FERRARIS, 1999; STRUBLE e JI, 2001; CORDEIRO, 2006; YAHIA *et al.*, 2016).

Pode-se definir a tensão de escoamento como a tensão cisalhante mínima que deve ser aplicada ao fluido para que haja deformação. Ela é resultado das forças de atração entre as moléculas ou as partículas sólidas em uma suspensão. A simples observação visual costuma ser suficiente para confirmar a existência de uma tensão de escoamento: o material cimentício é capaz de suportar seu próprio peso sem escorrer, como, por exemplo, em uma espátula. Porém, a tensão de escoamento não é de simples obtenção, na verdade, ela é determinada pela extrapolação da curva de tensão cisalhante *versus* taxa de cisalhamento para a taxa de cisalhamento zero, conforme a Figura 4b. A precisão na determinação da tensão de escoamento, portanto, depende principalmente da escolha adequada dos modelos reológicos (BANFILL, 2003; CORDEIRO, 2006; YAHIA *et al.*, 2016).

Por sua vez, a viscosidade plástica pode ser interpretada como o coeficiente de resistência às deformações provocadas pelas forças cisalhantes e está relacionada a propriedades como lançamento, capacidade de bombeamento e acabamento, podendo causar a segregação do concreto. Ou seja, pode-se dizer que a viscosidade plástica está relacionada a facilidade do fluxo de escoar, sendo interpretada como a inclinação da curva tensão cisalhante *versus* taxa de cisalhamento (Figura 4b) (FERRARIS *et al.*, 2001; CORDEIRO, 2006).

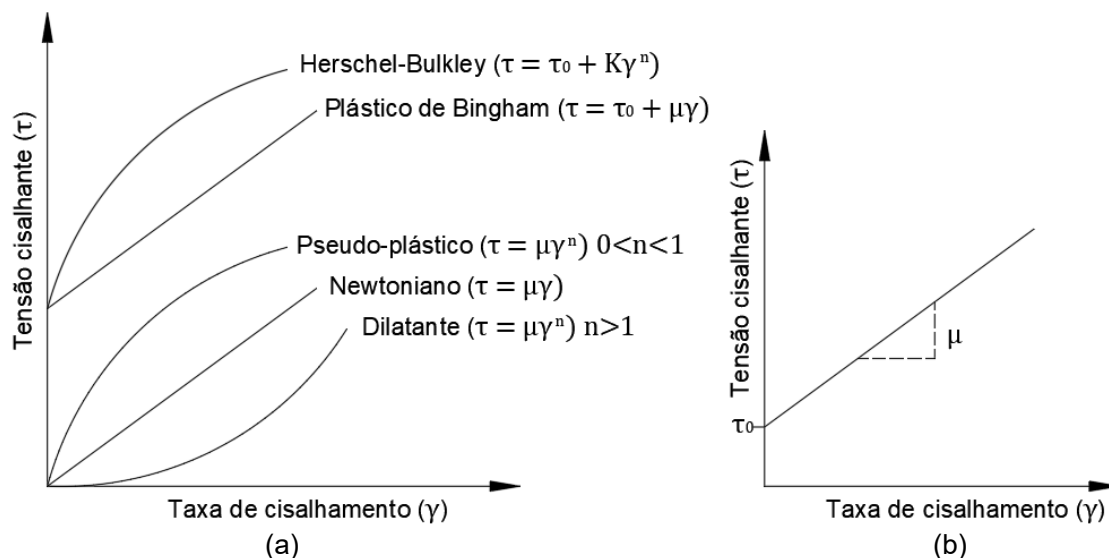


Figura 4: Representação esquemática dos principais modelos reológicos (a); detalhe do modelo de Bingham (b) - Adaptado de FERRARIS (1999).

Destaca-se que alguns materiais podem apresentar tensões de escoamento iguais e viscosidades plásticas diferentes, ou vice-versa, dessa forma, o comportamento reológico não será o mesmo. Por isso, um único parâmetro, como no caso do abatimento, não é suficiente para definir o comportamento reológico do material (FERRARIS, 1999).

Os parâmetros reológicos são determinados em ensaios que utilizam equipamentos específicos, chamados reômetros. Existem diferentes modelos e configurações de reômetros, mas, basicamente, o princípio do equipamento é medir as características reológicas do material a partir de uma correlação entre a velocidade de rotação imposta pelo equipamento e o torque gerado durante o ensaio.

Importante ressaltar que, ao se incorporar adições minerais aos compostos cimentícios, deve-se realizar ensaios para conhecer o efeito dessas adições no comportamento reológico das misturas. Diversos estudos da literatura trazem análises reológicas de diferentes compostos cimentícios (VIKAN *et al.*, 2007; MIKANOVIC e JOLICOEUR, 2008; JIMÉNEZ-QUERO *et al.*, 2013; LOMBOY *et al.*, 2014).

Cordeiro *et al.* (2016a) avaliaram a substituição parcial do cimento por cinza da casca do arroz (CCA) em pastas cimentícias, em teores de 0, 10, 15 e 20% em volume. A relação a/mc foi fixada em 0,45 variando os teores de superplastificante para cada mistura de modo que os diâmetros de miniabatimento de Kantro ficassem entre 110 e 120 mm. Os pesquisadores utilizaram o modelo de Herschel-Bulkley para o ajuste dos resultados de reologia, onde perceberam que a adição de CCA gerou o aumento dos parâmetros reológicos de tensão de escoamento e viscosidade plástica comparados à pasta de referência. Isso aconteceu em virtude da elevada superfície específica da cinza, porém, essas diferenças não foram estatisticamente significativas, segundo os autores. Outra observação feita foi o comportamento dilatante do fluido, ou seja, houve o aumento da viscosidade com o incremento da taxa de cisalhamento.

Em outra análise com CCA, Cordeiro (2006) estudou o comportamento reológico de concretos, produzindo concretos convencionais (CC) e concretos de alto desempenho (CAD) com substituição de 0, 10, 15 e 20% do cimento. Nesse caso, o trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, o abatimento dos concretos foi avaliado com a mesma relação a/mc e teores fixos de superplastificante nos CAD. No primeiro momento, constatou-se que a CCA reduziu consideravelmente o abatimento dos concretos, tanto convencional quanto de alto desempenho, por causa da elevada superfície específica e do alto teor de carbono da cinza. Visto isso, passou-se para a

segunda etapa onde a consistência dos concretos foi corrigida com teores específicos de superplastificante, de modo que o abatimento ficasse entre 130 e 170 mm, que é a faixa preferencial para funcionamento do reômetro utilizado. Depois de corrigidos, esses concretos foram submetidos ao ensaio de reologia no reômetro BTRHEOM e os resultados foram ajustados pelo modelo de Bingham. Notou-se a redução acentuada da tensão de escoamento nas duas classes de concreto com a incorporação CCA. Porém, esse comportamento foi atribuído ao efeito lubrificante do aditivo superplastificante, ou seja, a ação do aditivo minimizou os efeitos causados pela elevada superfície específica da cinza, o que seria prejudicial à reologia, como observado em primeira análise com o abatimento. Dessa forma, os concretos com consistência ajustada apresentaram bom comportamento frente às propriedades reológicas.

Esse efeito do superplastificante foi avaliado no trabalho de Asaga e Roy (1980), que estudaram pastas cimentícias com variação de teor de superplastificante. Eles observaram a diminuição drástica da tensão de escoamento, chegando a valores próximos de zero em altos teores de aditivo. A viscosidade das pastas também diminuiu com o aumento do aditivo. Os autores justificaram que essas mudanças no comportamento reológico das pastas se devem a ação dispersante do superplastificante, que diminuiu as forças atrativas entre as partículas, permitindo a maior fluidez da pasta.

2.3 Ataque ácido em sistemas cimentícios

A durabilidade é uma propriedade dos sistemas cimentícios relacionada com a capacidade de uma determinada estrutura suportar os processos de deterioração a que está exposta. Em outras palavras, a estrutura precisa ser capaz de desempenhar as funções para qual foi projetada, mantendo a sua condição de utilização e a resistência necessária para tal durante a vida útil de projeto (NEVILLE, 2016).

Sabe-se que os compostos cimentícios, especialmente o concreto, podem estar expostos a diversos tipos de agressividade ambiental, que podem provocar a degradação da estrutura. Com isso, o concreto deve ser adequadamente projetado e produzido para o ambiente em que deve servir (TAYLOR, 1997). Neville (2016) classifica três ações principais como causa da deterioração do concreto: danos mecânicos, como o impacto, abrasão, erosão ou cavitação; danos físicos, que são os

efeitos de altas temperaturas, dilatações térmicas e ciclos de gelo e degelo, e; danos químicos, que incluem reações álcali-agregados, carbonatação, ataques químicos por cloretos, sulfatos ou ácidos, entre outros líquidos e gases industriais ou naturais.

De maneira geral, o concreto é considerado um material relativamente resistente à ataques químicos, contudo, ambientes ácidos podem ser muito agressivos a essas estruturas devido a elevada alcalinidade da matriz cimentícia. Nestes casos, o grau de agressividade estará relacionado com o tipo de ácido e as propriedades do concreto, principalmente a permeabilidade, uma vez que o transporte de fluidos no interior do composto cimentício é o principal agente de degradação do material. Ressalta-se que existem diversos ácidos, fortes e fracos, que podem expor o concreto a deterioração, como o ácido acético (processo de fermentação), o ácido sulfúrico (chuvas ácidas e esgoto), os ácidos fosfórico e nítrico (produção de fertilizantes), entre outros (NEVILLE, 2016; PAIVA, 2016).

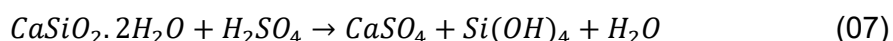
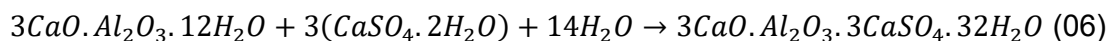
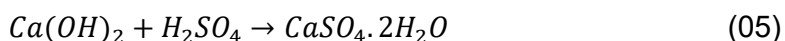
O ataque ácido ao concreto ocorre por meio da decomposição dos produtos de hidratação e da formação de novos compostos que, caso sejam solúveis, podem ser lixiviados e, caso não sejam solúveis, podem causar desagregação. O composto hidratado mais vulnerável é a portlandita, mas o C-S-H também pode ser atacado. No caso, a portlandita é dissolvida e as fases de silicato e aluminato hidratados são decompostas, com remoção do Ca^{2+} . Em geral, os sistemas cimentícios podem ser atacados por líquidos com pH abaixo de 6,5, mas o ataque somente é severo com pH abaixo de 5,5, sendo considerado muito severo quando o pH está abaixo de 4,5 (TAYLOR, 1997; NEVILLE, 2016).

Segundo Nijland e Larbi (2010), a dissolução e lixiviação dos constituintes da pasta de cimento, principalmente o hidróxido de cálcio, resulta em um aumento da porosidade capilar, perda de coesão e, eventualmente, perda de resistência. Pode haver a formação de fissuras e, conseqüentemente, a desintegração do concreto. Gutberlet *et al.* (2015) acrescentam que, uma vez que o hidróxido de cálcio se esgota, o pH da matriz cai abaixo de 12,4 e, juntamente com a dissolução das fases AFm e Aft, ocorre a descalcificação C-S-H, causando uma diminuição substancial na resistência mecânica e um aumento adicional na porosidade.

Dando ênfase ao ataque por ácido sulfúrico, que foi o avaliado neste trabalho, pode-se destacar duas origens principais para exposição de sistemas cimentícios: a chuva ácida, que tem pH entre 4,0 e 4,5, podendo causar deterioração superficial do concreto exposto, e; em sistemas de esgoto, onde a ação de bactérias anaeróbicas

geram H_2S , que oxidam pela ação de bactérias aeróbicas e produzem o ácido sulfúrico (NEVILLE, 2016; PAIVA, 2016).

O ácido sulfúrico é um ácido muito agressivo que pode desencadear uma série de reações com os produtos cimentícios. A principal delas se dá com o hidróxido de cálcio, formando gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), conforme a Equação 05. Essa reação está relacionada com a expansão de volume do concreto, da ordem de 2,2 em relação ao volume dos reagentes, o que pode induzir tensões de tração no concreto, causando fissurações e até deslocamento. Além disso, a gipsita formada pode, ainda, reagir com o aluminato de cálcio da matriz cimentícia e formar etringita, como mostra a Equação 06, a qual é ainda mais expansiva que a gipsita (fator da ordem de 7), aumentando ainda mais as pressões internas e, conseqüentemente, as fissurações. A continuação da corrosão por ácido sulfúrico vai decompondo a matriz cimentícia, descalcificando o C-S-H, causando perda de resistência. Essa degradação do C-S-H forma um gel de sílica e mais sulfato de cálcio, podendo gerar mais etringita a partir de reações com os aluminatos, como mostra a Equação 07 (MONTENY *et al.*, 2001; BASSUONI e NEHDI, 2007).



Em sistemas de concreto de alto desempenho contendo pastas de cimento com baixo teor de hidróxido de cálcio, o ataque ácido é relativamente lento e pode envolver apenas os cristais de hidróxido de cálcio finamente divididos incorporados nos interstícios do C-S-H (NIJLAND e LARBI, 2010).

Cabe ressaltar que a substituição parcial de cimento (ou clínquer) por adições minerais pode reduzir os danos do ataque ácido, principalmente por materiais pozzolânicos, devido ao consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozzolânicas, reduzindo a disponibilidade de CH na solução ácida. Além disso, o refinamento dos poros e a densificação da matriz cimentícia com o emprego de adições dificulta a permeabilidade do ácido na estrutura (TAYLOR, 1997; SENHADJI *et al.*, 2014; NEVILLE, 2016). Segundo Bassuoni e Nehdi (2007), o C-S-H produzido por reações pozzolânicas tem estrutura diferente e relação C/S menor que os produzidos pela hidratação do cimento Portland. Como a descalcificação é preferencial em C-S-H com

elevada relação C/S, em estruturas de baixa relação C/S o ataque ocorre a uma taxa menor, ou seja, a estrutura fica menos vulnerável a exposição ácida.

2.4 Adições minerais

A princípio, o concreto era produzido somente a base de cimento, agregados e água. Porém, com o passar do tempo e com a necessidade de se melhorar algumas propriedades do concreto, seja fresco ou endurecido, alguns produtos químicos começaram a ser adicionados em pequenas quantidades, os quais recebem o nome de aditivos químicos. Posteriormente, outros materiais inorgânicos também foram incorporados à mistura do concreto, com o objetivo inicial de reduzir custos, uma vez que eram mais baratos que o cimento e, muitas vezes, se apresentavam como depósitos naturais ou resíduos industriais. Além disso, o emprego dessas adições levava a um menor consumo de energia e menor liberação de dióxido de carbono, por promoverem o menor consumo de cimento na mistura. É importante ressaltar que, além desses incentivos ao uso de adições, elas ainda conferem várias propriedades desejáveis ao concreto, tanto no estado fresco quanto, principalmente, no endurecido, o que levou ao seu crescente emprego em misturas cimentícias (NEVILLE, 2016).

Dessa forma, as adições minerais podem ser definidas como materiais de origem mineral, que podem ser pozolânicos ou cimentícios, que são incorporados ao clínquer para a produção de cimentos Portland compostos (MALHOTRA e MEHTA, 1996). Segundo Cordeiro (2006), as adições minerais podem reduzir os custos de produção e os impactos ambientais do cimento quando adicionados em substituição parcial ao clínquer, uma vez que estes materiais são, geralmente, obtidos a partir de resíduos agroindustriais, como é o caso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

Mehta e Monteiro (2014) afirmam que a incorporação de adições minerais ao concreto pode melhorar diversas propriedades, como trabalhabilidade, durabilidade e resistência mecânica, desde que utilizadas de forma apropriada. Lawrence *et al.* (2003) destacam que as variações nas propriedades são consequência de diversos efeitos físicos e químicos.

Destacam-se três efeitos físicos principais observados na hidratação do cimento com adições minerais: diluição do cimento, efeito fíler e nucleação heterogênea. A diluição é um efeito gerado pela substituição de parte do cimento pela adição mineral, o que causa a diminuição dos produtos formados na hidratação devido

ao menor teor de cimento, e que está relacionado ao aumento da relação água-cimento (CORDEIRO e KURTIS, 2017). O efeito fíler depende da finura e da quantidade de adição em pó utilizada, o que confere maior compacidade à mistura, como pode ser observado na Figura 5. Inicialmente, o esquema mostra as partículas de cimento Portland numa pasta sem aditivos (Figura 5a) e, em seguida, uma pasta com aditivo superplastificante (Figura 5b) que confere uma melhor disposição das partículas para contato com a água. A Figura 5c mostra a ação conjunta de uma adição tipo fíler e um aditivo químico superplastificante incorporados a uma pasta de cimento Portland e água. Nesse caso, uso do superplastificante promove a dispersão das partículas de cimento, contribuindo na sua hidratação, enquanto que a adição mineral preenche os vazios entre as partículas de cimento disperso, promovendo o refinamento da rede porosa. Por sua vez, o terceiro efeito físico, a nucleação heterogênea, é um processo físico ligado a uma ativação química da hidratação do cimento. Está relacionado à nucleação dos hidratos nas partículas da adição mineral, o que catalisa o processo de nucleação, promovendo aumento da superfície de contato e acelerando as reações de hidratação dos compostos. Pode-se dizer que a finura das adições tem impacto nas reações das misturas cimentícias, uma vez que a dissolução do material aumenta com o aumento da área superficial. Além disso, o número de pontos de nucleação para precipitação e crescimento de hidratos aumenta com uma redução do tamanho das partículas das adições, o que pode acelerar o processo de hidratação da mistura nas primeiras idades (LAWRENCE *et al.*, 2003; CORDEIRO, 2006; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

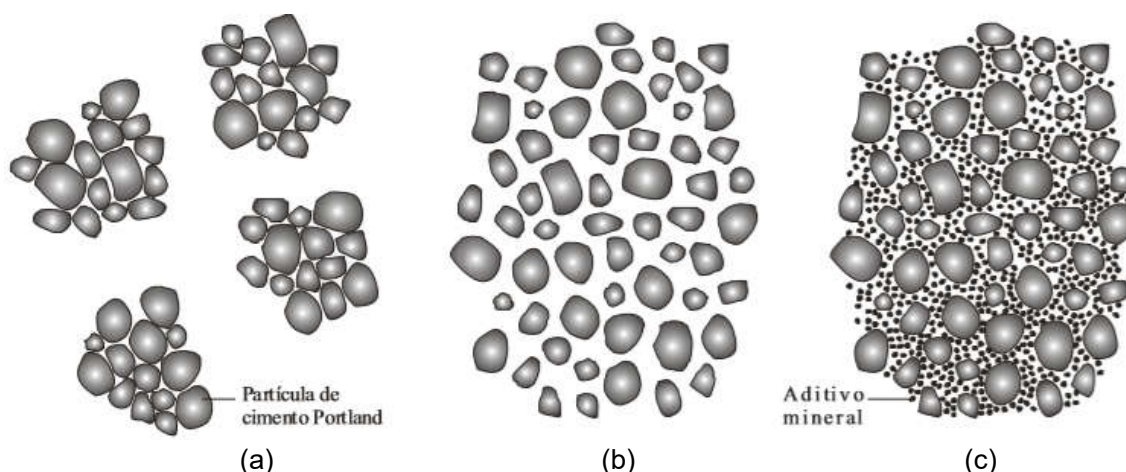


Figura 5: Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c) - CORDEIRO (2006).

Os efeitos químicos, por sua vez, estão relacionados à atividade pozolânica da adição, que pode afetar a hidratação do cimento a curto prazo. Os componentes reativos das adições são geralmente fases vítreas ou amorfas e sua reatividade é, em grande parte, determinada pela composição e estrutura química desses componentes. Quando a adição mineral é muito reativa, acontece a rápida dissolução da sílica que leva ao consumo imediato de cálcio (LAWRENCE *et al.*, 2003; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019). Mais à frente será melhor explicado o processo de reação pozolânica.

2.4.1 Pozolanas

Por definição da NBR 12653 (ABNT, 2015), os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes. Cabe ressaltar que a pozolana precisa estar finamente moída para que, na presença de água, a sílica possa se combinar com a portlandita produzida na hidratação do cimento Portland e, com isso, formar silicatos de cálcio estáveis com propriedades cimentícias. Além disso, destaca-se que a sílica precisa ser amorfa uma vez que a sílica cristalina tem baixíssima reatividade (NEVILLE, 2016).

Até o século XIX, as únicas argamassas hidráulicas utilizadas eram misturas de cal e pozolana, as quais eram capazes de endurecer na água e, ao mesmo tempo, resistir ao ataque de águas agressivas, incluindo a água do mar. Porém, devido à sua lenta taxa de endurecimento, as misturas cal-pozolana foram aos poucos substituídas por cimentos pozolânicos (MASSAZZA, 1998).

Pode-se classificar as pozolanas em naturais, que são materiais de origem vulcânica ou sedimentar, ou artificiais, que são materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais. Em ambos os casos, os materiais precisam apresentar atividade pozolânica, ou seja, precisam reagir com o hidróxido de cálcio em presença de água e formar compostos com propriedades cimentícias (ABNT NBR 12653, 2015).

Massazza (1998) ressalta que os materiais naturais não requerem tratamento adicional além da moagem, já as pozolanas artificiais resultam de modificações químicas ou estruturais de materiais com nenhuma ou fraca atividade pozolânica. Estes últimos podem ser resíduos de certos métodos de produção ou produtos

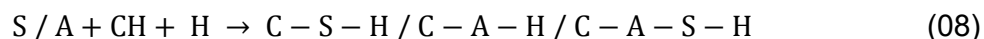
fabricados a partir de matérias-primas selecionadas. Dentre as principais pozolanas conhecidas, pode-se destacar as cinzas vulcânicas, *cherts* silicosos, terras diatomáceas, argilas calcinadas, sílica ativa, cinza volante, cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar (TAYLOR, 1997; CORDEIRO *et al.*, 2008; NEVILLE, 2016).

A utilização de pozolanas em sistemas cimentícios, seja concreto ou argamassa, minimiza o custo e a energia, além de aumentar a resistência mecânica e a durabilidade do sistema. Pode-se dizer que a contribuição total das pozolanas se deve ao efeito físico, que é atribuído pela finura das partículas, e ao efeito químico, ou pozolânico, que é atribuído a reação pozolânica (KHAN *et al.*, 2017).

2.4.2 Reações pozolânicas

Quando misturada com cimento Portland e água, a pozolana reage com a portlandita formada durante a hidratação dos silicatos de cálcio do clínquer, resultando em um menor teor final de portlandita nos produtos de hidratação em comparação à mistura de controle. Ou seja, a presença simultânea de cimento Portland e pozolana modifica as reações de hidratação da pasta (MASSAZZA, 1998).

A reação dos cimentos compostos com materiais pozolânicos resulta em produtos de hidratação semelhantes à dos cimentos puros, desde que haja portlandita disponível para o processo. Ao se adicionar materiais pozolânicos às misturas cimentícias, a sílica (SiO_2) e/ou alumina (Al_2O_3) amorfas presentes nesses materiais, reagem com o CH, formando tanto fases de C-S-H como fases de C-A-H (aluminato de cálcio hidratado), como destaca a Equação 08. Eventualmente, em cadeias de C-S-H com baixa relação C/S e presença significativa de alumina, pode haver também a formação de C-A-S-H (silicoaluminato de cálcio hidratado) (RICHARDSON e GROVES, 1993; TAYLOR, 1997; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).



É importante destacar que, caso ocorra o esgotamento de CH pela reação pozolânica, o sistema pode sofrer uma queda do pH e diminuição da relação C/S no C-S-H formado. No entanto, esse esgotamento do CH só acontece em casos de cimentos compostos contendo materiais altamente reativos, como metacaulim ou sílica ativa, ou níveis muito altos de substituição de clínquer (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Cordeiro (2006) ressalta que a reação do hidróxido de cálcio com a pozolana pode variar segundo alguns fatores, como natureza das fases ativas da pozolana, conteúdo da pozolana, teor de sílica ativa na pozolana e razão portlandita:pozolana na mistura. Com isso, a taxa de reação será função da superfície específica da pozolana, da relação de sólidos por água e da temperatura da mistura.

Cabe ressaltar, segundo Skibsted e Snellings (2019), que o uso combinado de materiais ricos em alumínio e calcário permite ligar mais água a sólidos, ou seja, gerar mais produtos hidratados, o que vem sendo explorado em misturas ternárias de cimentos compostos com calcário e um material pozolânico. Com isso, este trabalho se faz importante no âmbito dessas pesquisas, uma vez que busca avaliar a combinação de filler calcário com cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

2.5 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

Pode-se definir, biologicamente, a cana-de-açúcar como uma planta da família *Gramineae*, do gênero *Saccharum*, que é colocada na tribo *Andropogoneae* (DANIELS e ROACH, 1987). O plantio de cana-de-açúcar é uma das principais culturas em regiões tropicais e subtropicais do planeta. Esta planta é utilizada na produção de açúcar e biocombustível, sendo responsável por cerca de 70% da produção total de sacarose do mundo (ZHANG *et al.*, 2014).

A cana-de-açúcar se destaca pela grande variedade produtiva, pelo seu valor agregado e por ser facilmente adaptada a diversos ambientes, o que expandiu a produção de cana em várias regiões. Seus principais produtos são o açúcar, o etanol e a cogeração de energia elétrica a partir da queima de resíduos, como palha e bagaço. Destaca-se que a cana-de-açúcar é a principal cultura açucareira do mundo e o Brasil é o maior produtor mundial da planta, seguido pela Índia (MORAIS *et al.*, 2015; PAYÁ *et al.*, 2018).

Vale ressaltar que o cultivo de cana-de-açúcar não é uma novidade no Brasil. Na verdade, a planta é cultivada em território nacional desde o período colonial, sendo trazida pelos portugueses na época. Dessa forma, pode-se dizer que o seu cultivo está intimamente ligado à própria história e ao desenvolvimento do país, que atualmente é líder mundial na produção de açúcar e álcool (CESNIK, 2005; UNICA, 2019).

Segundo dados da União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), estima-se que, em 2018, a área utilizada para o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil foi de mais de 10 milhões de hectares e que, na safra 2018-2019 foram produzidas mais de 620 milhões de toneladas de cana no país. Com isso, também houve uma produção significativa de açúcar e etanol, provenientes da cana. Estima-se que, na mesma safra, foram produzidas cerca de 29 milhões de toneladas de açúcar e cerca de 33 milhões de metros cúbicos de etanol, anidro e hidratado (UNICA, 2019).

Os processos de fabricação do açúcar e do álcool podem ser caracterizados, de forma simplificada, em etapas de colheita e transporte da cana até a usina, lavagem e processamento, onde a diferença está na extração do caldo da cana, que é tratado para produzir açúcar ou fermentado para produzir álcool. A fabricação desses produtos gera alguns subprodutos, dos quais podem-se destacar: folhas e pontas, que são usadas como forragem ou empregadas na produção de energia, combustível, hidrólise, polpa de papel, celulose e aglomerados; a água utilizada na lavagem da cana, antes ser moída, pode ser reaproveitada na produção de biogás e na fertirrigação; o bagaço gerado após extração do caldo, que pode ser usado para os mesmos fins das folhas e pontas, exceto para forragem; a torta de filtro, gerada no processo de clarificação do caldo na fabricação do açúcar, e a levedura, obtida após a fermentação do caldo, são empregadas na adubação; e a vinhaça, ou vinhoto, que é empregado como fertilizante nos canaviais (CORDEIRO, 2006).

Vale destacar, dentre as utilizações dos subprodutos, a geração de energia por meio da queima do bagaço em caldeiras, devido à grande quantidade desse resíduo gerado no processamento da cana e ao seu poder calorífico. Estima-se que cada tonelada de cana moída rende cerca de 250 kg de bagaço úmido, contendo 50% de umidade média (CORTEZ *et al.*, 1992). Em outras palavras, cerca de 25% de toda cana-de-açúcar utilizada na indústria sucroalcooleira é convertida em bagaço após processamento.

O processo de geração de energia a partir do bagaço envolve calcinação em caldeiras para produzir bioeletricidade. No entanto, durante o processo de geração de energia a partir da cana-de-açúcar, um subproduto é gerado pela queima do bagaço, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Essa cinza pode ser utilizada como fertilizante no solo, ou aplicada em geopolímeros, zeólitas sintéticas com aplicações agroindustriais ou ambientais, e fileres (ANDREÃO *et al.*, 2019). Estima-se que são gerados cerca de 25 kg de cinza para cada tonelada de bagaço queimado

(FIESP/CIESP, 2001). Sendo assim, se todo bagaço produzido for usado na geração de energia, estima-se que cerca de 0,625% de todo montante cana-de-açúcar produzida pode ser convertido em cinza residual. Com isso, baseado nos dados da safra 2018-2019 de produção brasileira de cana-de-açúcar citado anteriormente (UNICA, 2019), o Brasil tem potencial de gerar quase 4 milhões de toneladas de cinza do bagaço por ano.

Dessa forma, justifica-se a crescente motivação por pesquisas que buscam a melhor destinação para este subproduto, dentre as quais destacam-se as pesquisas que empregam a cinza do bagaço como adição mineral em sistemas cimentícios. Para tanto, é necessário avaliar o potencial pozolânico da cinza, que está relacionado ao teor de sílica amorfa presente na sua constituição. Isso vai depender de fatores como moagem e, principalmente, condições de queima do bagaço (CORDEIRO *et al.*, 2009b).

Contudo, é importante destacar que esse montante de cinza residual não se encontra espalhado por todo território nacional, uma vez que 90% da produção de cana-de-açúcar concentra-se na região Centro-Sul do país, sendo o Estado de São Paulo o maior produtor com cerca de 50% da produção total de cana do Brasil (UNICA, 2019). Com isso, estudos de logística e viabilidade são necessários para o transporte da cinza do bagaço para as cimenteiras. Outra opção seria alinhar os interesses das indústrias sucroalcooleira e cimenteira, como é feito na produção de cimentos com escória de alto forno.

2.5.1 Aplicações de cinza do bagaço da cana-de-açúcar em sistemas cimentícios

A seguir, são apresentados diferentes estudos acerca da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material cimentício suplementar, a fim de se conhecer as principais características que levam ao interesse da sua aplicação no setor construtivo.

Payá *et al.* (2002) caracterizaram a cinza do bagaço a fim de utilizá-la como substituinte parcial do cimento na indústria de concreto. A cinza estudada continha grandes concentrações de substâncias não queimadas. As amostras foram classificadas conforme as frações passantes nas peneiras nº 20, 100 e 325. Análises termogravimétricas evidenciaram a presença significativa de material carbonático nas cinzas, devido à combustão incompleta do bagaço. Difrações de raios X mostraram a alta cristalinidade do material, com picos de quartzo e mulita. Apesar disso, a cinza do

bagaço apresentou boa atividade pozzolânica. Com isso, os autores concluíram que é preciso desenvolver processos de beneficiamento da cinza para que ela seja aplicada como material cimentício suplementar, de modo a reduzir o teor de carbono e a cristalinidade da cinza do bagaço.

Ganesan *et al.* (2007) estudaram a aplicação da cinza do bagaço como material cimentício suplementar em concretos, avaliando suas propriedades mecânicas e de permeabilidade, objetivando identificar o teor ótimo de substituição de cimento pela cinza. Para tanto, a cinza obtida passou por processo de requieima controlada em laboratório a 650°C para redução do teor de carbono. Posteriormente, a cinza foi moída para um D_{50} de 5,4 μm antes de ser aplicada nas misturas cimentícias. Proporções de 0 a 30% de substituição do cimento Portland comum pela cinza foram estudadas. A partir das análises dos resultados foi constatado que 20% era o teor ótimo de substituição, o qual não trouxe quaisquer efeitos adversos às propriedades do concreto, exceto a necessidade de mais água de amassamento para manter a consistência padrão, já que a cinza apresentou maior superfície específica que o cimento. Dentre as vantagens que esse teor ótimo de substituição trouxe ao concreto, destaca-se a maior resistência inicial, a redução da permeabilidade à água e a melhora na resistência à penetração de cloretos, o que confere excelentes características de durabilidade ao concreto.

Cordeiro *et al.* (2008a) avaliaram os efeitos físicos e químicos da cinza do bagaço nas propriedades de argamassas cimentícias. Os autores comprovaram a existência de uma relação direta entre a resistência à compressão de argamassas e a superfície específica da cinza utilizada, ou seja, a resistência foi maior quanto maior a superfície específica da cinza. Além disso, existe uma relação inversa entre a resistência à compressão e a dimensão da partícula, de modo que quanto mais fina maior tende a ser a resistência. Comparando argamassas com cinza do bagaço e outra com quartzo, ambas com o mesmo empacotamento, percebeu-se que o comportamento quanto à resistência à compressão era diferente nos dois casos. Aos 28 dias, a argamassa com cinza do bagaço apresentou uma resistência 31% maior do que a com quartzo. Como o quartzo é um material inerte, essa diferença é atribuída ao efeito pozzolânico da cinza. Os autores concluíram, por fim, que a cinza do bagaço apresentou propriedades físico-químicas apropriadas para o uso como adição mineral.

Cordeiro *et al.* (2008b) avaliaram a substituição parcial de cimento Portland comum por cinza do bagaço ultrafina, em teores de 0, 10, 15 e 20% em massa, nas

propriedades de concretos convencionais (CC, cerca de 25 MPa) e de alto desempenho (CAD, cerca de 60 MPa) no estado fresco e endurecido. A cinza foi moída por 120 min, resultando em partículas com D_{50} de 2,7 μm , alta superfície específica e boa atividade pozzolânica. Os ensaios de EDX e DRX apontaram elevados teores de sílica (cerca de 78%) e um teor de amorfos (Rietveld) de cerca de 24%, porém, houve contaminação por quartzo (59%) e cristalização da sílica em cristobalita (16%). Os concretos foram dosados com relação a/mc fixa e, para os CAD, foi utilizado aditivo superplastificante para manter o *slump* em 150 ± 20 mm. No que se refere a reologia, os resultados mostraram um ajuste adequado ao modelo de Bingham ($R^2 > 95\%$). Houve um aumento considerável na viscosidade plástica e redução da tensão de escoamento com a incorporação de cinza do bagaço no concreto, comparado ao de referência, o que sugere o efeito positivo da cinza na reologia de concretos. Essa variação nos parâmetros reológicos foi mais acentuada nos CAD em comparação aos CC. No caso da tensão de escoamento, isso se deve à utilização de superplastificante, que permite a maior dispersão das partículas. Por sua vez, no caso da viscosidade plástica, esse efeito está relacionado as elevadas relações pasta/agregados e areia/brita dos CAD, o que reduz o contato entre os agregados graúdos. De forma geral, a cinza do bagaço melhorou a consistência dos concretos, aumentando o abatimento para uma mesma relação a/mc e com teores iguais ou inferiores de aditivo em relação à referência. Os autores afirmaram que a cinza do bagaço demonstrou desempenho superior em comparação a outras adições minerais que aumentam a demanda de água e a dosagem de aditivo, como sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim. Essa melhora no comportamento reológico pode ser atribuída à morfologia das partículas da cinza de formato regular, o que pode reduzir o intertravamento das partículas e o atrito interno, além do teor desprezível de carbono também contribuir para essa tendência, uma vez que altas concentrações de carbono aumentam a demanda de água ou aditivo para uma mesma trabalhabilidade. Em relação às propriedades no estado endurecido, a adição de cinza do bagaço não teve influência significativa na resistência à compressão e na absorção capilar dos concretos. Por sua vez, a cinza reduziu a permeabilidade dos concretos, diminuindo a penetração de íons cloreto em relação à referência. Não houve alterações significativas na estrutura porosa dos concretos com cinza do bagaço comparados à referência, porém, o volume de poros foi reduzido com a incorporação da cinza, principalmente no CC com 10% de substituição.

Cordeiro *et al.* (2009a) analisaram a influência de diferentes configurações de moagem mecânica, realizadas em laboratório, sobre as características físicas da cinza do bagaço. As moagens foram executadas em três tipos diferentes de moinhos: moinho de bolas, moinho vibratório e moinho de martelo. Foi constatado que o índice de atividade pozolânica da cinza aumenta conforme aumenta-se a sua superfície específica, ou seja, quanto mais fina, mais reativa se mostrou a cinza. Além disso, os autores concluíram que o que importa na determinação da atividade pozolânica da cinza é a sua superfície específica e a dimensão das partículas, enquanto que o tipo de moinho e a configuração de moagem são fatores secundários. Os resultados mostraram que as cinzas moídas para um D_{80} abaixo de 60 μm e superfície específica acima de 300 m^2/kg podem ser classificadas como materiais pozolânicos. Além disso, a aplicação de cinza do bagaço ultrafina (D_{50} em torno de 10 μm ou inferior) permitiu a produção de um concreto de alto desempenho, com 20% de substituição parcial do cimento, melhorando a reologia e a resistência à penetração de cloretos.

Cordeiro *et al.* (2009b) avaliaram a influência da temperatura de queima na pozolanicidade da cinza do bagaço através da calcinação controlada do bagaço em diferentes temperaturas, a começar por uma queima a 350°C por 3 horas, seguida por outra queima, variando de 400 a 800°C para cada amostra por outras 3 horas. Depois da queima, as amostras foram moídas para uma distribuição granulométrica muito similar, com D_{50} variando entre 7 e 12 μm . Os resultados de perda ao fogo mostraram que o processo de calcinação controlada foi eficiente em reduzir a contaminação por carbono da cinza, principalmente em temperaturas de queima acima de 600°C. Além disso, análises de difração de raios X revelaram que as cinzas queimadas a 400 e 500°C exibiram maior teor de amorfos, enquanto que as cinzas queimadas a temperaturas maiores que 600°C exibiram alguns picos cristalinos, com destaque para a cristalização da sílica em cristobalita observada a 800°C. Finalmente, as avaliações mecânica e química da atividade pozolânica da cinza do bagaço revelaram que a cinza queimada a 600°C apresentou considerável reatividade de acordo com ambos métodos. Com isso, a temperatura de 600°C foi considerada mais apropriada para produzir cinzas com boa pozolanicidade, devido à presença de sílica amorfa, baixo teor de carbono e alta superfície específica.

Frías *et al.* (2011) estudaram diferentes cinzas do bagaço coletadas da caldeira e do reator de fuligem de uma indústria brasileira, objetivando analisar, caracterizar e avaliar suas propriedades para aplicação como material cimentício alternativo. Para

obter uma referência, uma cinza queimada em laboratório também foi produzida sob condições controladas. Os resultados mostram que, quimicamente, as três cinzas são formadas pelos mesmos óxidos, embora em quantidades diferentes, porém, o tamanho e a quantidade de partículas de quartzo foram maiores na cinza da caldeira. Referente à atividade pozolânica, um ensaio acelerado em solução saturada de cal foi realizado, avaliando a concentração de CaO em vários tempos. Os resultados mostraram que a cinza da caldeira não apresentou atividade pozolânica e a cinza do reator apresentou média pozolanicidade, enquanto que a cinza de laboratório mostrou excelentes propriedades e alta reatividade. Com isso, observa-se a necessidade de beneficiamento das cinzas antes de aplicá-las em sistemas cimentícios, de modo a minimizar os efeitos de contaminação e usar a cinza do bagaço como pozolana nas misturas.

Cordeiro *et al.* (2012) investigaram a influência da cinza do bagaço e da cinza da casca do arroz nas propriedades de concretos convencionais e de alto desempenho. As cinzas residuais foram moídas para obtenção de partículas ultrafinas. Os concretos foram produzidos a partir de misturas binárias (cinza-cimento) e ternárias (duas cinzas e cimento) com 20% de adição de ambas as cinzas em substituição parcial ao cimento Portland (em massa). O teor de superplastificante variou entre os concretos para padronização do abatimento do tronco de cone, sendo que o uso da cinza da casca de arroz aumentou a demanda pelo aditivo na mistura binária, que foi quase o dobro do teor usado na mistura binária com cinza do bagaço. Por sua vez, a cinza do bagaço melhorou a trabalhabilidade das misturas, aumentando o abatimento em comparação à referência. A adição das cinzas apresentou efeitos positivos na reologia dos concretos, sem diferenças significativas em relação à viscosidade plástica e com redução nos valores de tensão de escoamento nas misturas binárias em comparação à referência, que foi atribuída ao efeito do superplastificante. Nas misturas ternárias foram observados pequenos aumentos de tensão de escoamento e pequenas reduções na viscosidade plástica em decorrência do alto teor de partículas finas em virtude da substituição de 40% do cimento. Não houve diferença significativa no comportamento tensão *versus* deformação dos concretos de referência e daqueles apenas com cinza do bagaço para as duas classes de resistência. Por sua vez, a adição de cinza da casca do arroz melhorou a resistência dos concretos devido à sua alta pozolanicidade. A combinação de efeitos das duas cinzas residuais também foi positiva para o desempenho mecânico das

misturas ternárias. A incorporação das cinzas também reduziu a penetração de íons cloreto em todos os concretos comparados à referência, principalmente com o uso da cinza da casca do arroz, o que se deve ao refinamento dos poros provocado pelas adições. Além disso, a substituição de 40% do cimento pelas cinzas diminuiu consideravelmente o máximo aumento da temperatura adiabática do concreto, o que pode ser vantajoso para grandes construções em concreto. De forma geral, o uso da cinza do bagaço foi benéfico para propriedades reológicas do concreto, enquanto a cinza da casca do arroz apresentou melhores efeitos nas propriedades mecânicas. A combinação das duas cinzas foi positiva para produção de concretos convencionais e de alto desempenho frente às propriedades estudadas.

Bahurudeen *et al.* (2015) avaliaram a influência da adição de cinza do bagaço como material cimentício suplementar em cimentos compostos, sendo estudadas propriedades de resistência à compressão, calor de hidratação, retração por secagem e durabilidade de concretos. Os cimentos compostos foram produzidos a partir da substituição parcial de cimento Portland comum pela cinza do bagaço, com finura Blaine aproximadamente igual à do cimento original, em proporções de 0 a 25%. Os autores relataram um ótimo desempenho de todos os concretos com cinza, que apresentaram resistência igual ou superior ao de referência aos 3, 28 e 56 dias, principalmente com até 20% de adição, que exibiram resultados superiores à referência. Não houve diferenças significativas entre as retrações por secagem dos concretos, contudo, houve redução no calor de hidratação dos concretos com cinza do bagaço devido à menor presença das fases C_3A e C_3S , em virtude da substituição do cimento. A durabilidade dos concretos foi investigada em diversos ensaios à base de cloreto, gás e água. De modo geral, o desempenho dos concretos com cinza foi superior ao de referência em quase todos os ensaios, apenas a absorção de água apresentou um pequeno aumento nesses concretos em relação à referência, mas a penetração de água por capilaridade foi menor nas misturas com cinza. A resistência à penetração de íons cloreto e gás foi maior com a adição de cinza do bagaço nos concretos, o que está relacionado ao efeito pozolânico e o refinamento de poros proporcionados pela cinza. Houve, ainda, aumento na resistividade elétrica dos concretos com o aumento do teor de cinza em comparação à referência em virtude do excelente desempenho pozolânico da cinza. Com isso, os autores concluíram, com base no desempenho mecânico e de durabilidade estudados, que a cinza do bagaço

pode ser usada em proporções de até 25% em cimentos compostos para produção de concretos de qualidade.

Cordeiro e Kurtis (2017) analisaram a influência da dimensão das partículas da cinza do bagaço na hidratação de pastas a base de cimento e compararam seu comportamento com um material amorfo (cinza da casca de arroz) e outro inerte (quartzo). Sabendo que a moagem afeta a atividade pozolânica da cinza a partir do aumento da superfície específica, as moagens foram realizadas em quatro tempos diferentes a fim de se obter diferentes dimensões de partículas. Constatou-se que a moagem melhorou a reatividade da cinza, como esperado, devido ao aumento da superfície específica, mas também devido à presença de sílica amorfa, que se torna mais disponível a partir do processamento mecânico. Na comparação das diferentes cinzas do bagaço com o quartzo e a cinza da casca do arroz (CCA), o comportamento dos materiais na hidratação de pastas cimentícias foi analisado, cujo resultado revelou um comportamento intermediário das cinzas do bagaço. As cinzas mais grosseiras apresentaram comportamento similar ao material inerte, enquanto que a cinza mais fina teve maior reatividade, embora inferior à CCA. A melhora na atividade pozolânica foi confirmada com a redução do teor de portlandita nas pastas com cinzas do bagaço mais finas. Além disso, a redução do tamanho das partículas aumentou a fração solúvel de sílica e os índices de resistência, mostrando a importância da moagem ultrafina da cinza do bagaço.

Cordeiro *et al.* (2018) avaliaram a viabilidade e efetividade do processo de recalcinação controlada com o intuito de mitigar os efeitos negativos da cinza do bagaço com alto teor de carbono na hidratação e nas propriedades do concreto fresco, já que a presença de carbono nas cinzas pode retardar a hidratação, diminuir a resistência de argamassas e demandar mais superplastificante para manter a consistência. Com isso, o processo de recalcinação foi dividido em duas etapas para economia de energia: queima em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir 350°C e patamar de três horas; em seguida, nova queima até 600°C e patamar de três horas, novamente. Esse processo de queima em duas etapas mostrou-se eficiente em reduzir o consumo energético quando comparado à queima direta por 6h. Os resultados mostraram que a recalcinação controlada foi efetiva em reduzir a perda ao fogo, ou seja, o teor de carbono, bem como em adequar a composição química da cinza do bagaço, de modo que seu efeito combinado ao processo de moagem favoreceu o aumento da reatividade da cinza. A pasta com cinza

recalcinada apresentou tempo de pega similar à pasta de referência, enquanto que a pasta com cinza do bagaço de alto teor de carbono mostrou um grande retardo no início da pega, confirmando a efetividade do processo de recalcinação.

Andreão *et al.* (2019) investigaram os efeitos da incorporação de cinza do bagaço com diferentes teores de quartzo nas propriedades de pastas e argamassas de cimento. Para tanto, uma cinza com alto teor de carbono foi submetida a procedimentos de lavagem, classificação e recalcinação controlada antes de ser empregada nas misturas cimentícias. Primeiramente, o fracionamento densimétrico foi executado, que consiste em separar por decantação, em tanque com água, a fração de cinza contaminada por quartzo. Esse processo resultou em duas cinzas, a sobrenadante (mais leve) e a de fundo (mais pesada), conforme Figura 6. Esse fracionamento mostrou-se eficiente na redução de teor de quartzo presente na cinza sobrenadante. Em seguida, as duas cinzas produzidas e a cinza original foram levadas a etapa de recalcinação conjugada em forno adaptado de Sugita *et al.* (1994) e requeima em forno mufla a 600°C, reduzindo o teor de carbono das amostras. Posteriormente, as cinzas foram moídas para um D_{50} de 10 µm, o que as fizeram apresentar características típicas de materiais pozolânicos. As cinzas foram então aplicadas em pastas e argamassas cimentícias na proporção de 20% de substituição parcial do cimento. As análises mostraram que a cinza do bagaço sobrenadante apresentou maior superfície específica e mais sílica amorfa do que a de fundo e a original e, conseqüentemente, maior atividade pozolânica. Além disso, as misturas cimentícias com a cinza sobrenadante apresentaram boa resistência à compressão e refinamento dos poros da pasta.

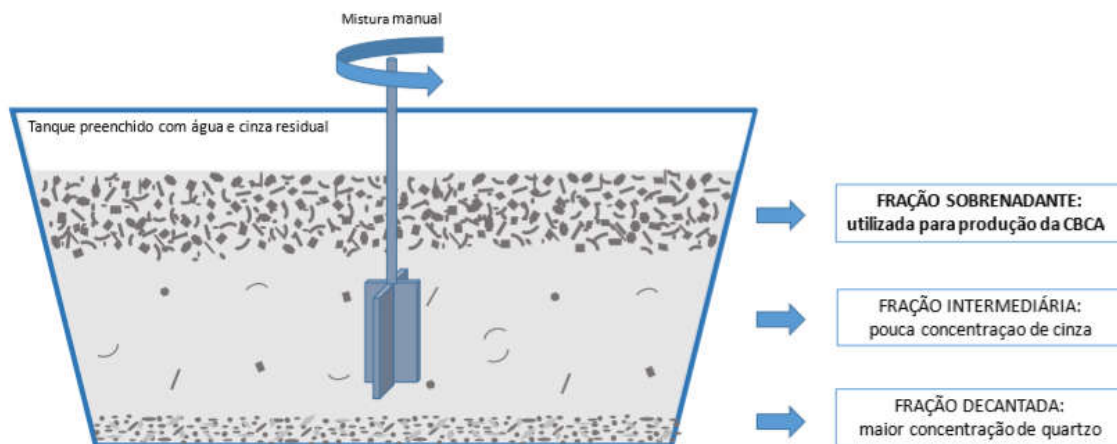


Figura 6: Esquema ilustrativo do processo de fracionamento densimétrico - BARBOSA (2018).

Barbosa e Cordeiro (2021) avaliaram a influência da incorporação de cinzas do bagaço com diferentes composições químicas e mineralógicas na hidratação, resistência à compressão e retração autógena de pastas e argamassas com 20% de substituição do cimento pelas cinzas, comparando os resultados com misturas sem adições e com adição de CCA altamente reativa, utilizada como material pozolânico de controle. A chamada CBCA1 foi produzida a partir de uma cinza do bagaço coletada após limpeza da caldeira na usina, que foi seca em estufa a 80°C por 24 horas e recalcinada em forno mufla a 600°C. A CBCA2 foi coletada do reator de fuligem por via úmida e queimada em forno rotativo a 500°C. Finalmente, a CBCA3, também coletada do reator de fuligem, foi submetida a fracionamento densimétrico, seguindo com a fração sobrenadante para tratamento químico em lixiviação com HCl e posterior requeima da amostra tratada em forno mufla a 600°C, após neutralização do pH e secagem em estufa. Em seguida, todas as cinzas foram moídas para obtenção de D_{50} de cerca 10 μm . Segundo análises de EDX, a CBCA2 apresentou maior perda ao fogo em virtude da queima a baixa temperatura, enquanto que a CBCA3 teve maior teor de sílica, mostrando a eficiência do tratamento químico. A presença de quartzo foi identificada pelo DRX das três cinzas, porém, de forma mais intensa na CBCA1 e menos intensa na CBCA3 devido ao fracionamento densimétrico empregado na produção desta cinza. Os teores de amorfos foram maiores na CBCA2 e CBCA3, contudo, no que se refere a CBCA2 esse resultado está relacionado a presença de material carbonático da queima ineficiente. A CCA, por sua vez, apresentou composição puramente amorfa. Os ensaios de pozolanicidade revelaram maior reatividade da CBCA3 em comparação as outras duas, e um comportamento similar a CCA de alta reatividade. As cinzas do bagaço alteraram a hidratação das pastas cimentícias, aumentando o calor de hidratação e a retração química em virtude dos teores de sílica amorfa e da elevada superfície específica, principalmente da CBCA3 e da CCA, porém, a presença de carbono na CBCA2 retardou a hidratação da pasta. Todas as argamassas com adições apresentaram resistência superior à de referência, sendo maior quanto maior o teor de amorfos da cinza. Da mesma forma, a retração autógena também aumentou com o aumento da pozolanicidade da cinza do bagaço. Dessa forma, os autores concluíram que as diferenças observadas para as argamassas com as cinzas do bagaço se devem aos efeitos pozolânicos divergentes e ao refinamento da estrutura de poros, evidenciando a heterogeneidade deste tipo

de pozolana, que pode ser explicado pela contaminação e condições de produção da cinza do bagaço.

Tendo em vista os estudos realizados acerca da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, fica evidente que a cinza apresenta características adequadas para sua aplicação como adição mineral em sistemas cimentícios. No entanto, a contaminação por quartzo e altos teores de carbono são fatores que podem alterar a reatividade do material, bem como sua granulometria variável e heterogeneidade. Com isso, faz-se necessário o beneficiamento prévio das cinzas através de processos de queima e moagem controladas, de modo a otimizar as propriedades pozolânicas da cinza e emprega-la na produção de cimentos compostos.

2.6 Fíler calcário

O termo *filer*, embora muito utilizado no Brasil em trabalhos sobre tecnologia associada ao cimento Portland, trata-se de uma adaptação ao português do substantivo *filler*, que significa um material de preenchimento. Assim, o termo fíler (plural fíleres) será utilizado neste trabalho e pode ser definido como um material geralmente inerte e finamente moído, o qual possui certas propriedades físicas que trazem benefícios em algumas propriedades do concreto, como trabalhabilidade, massa específica, permeabilidade, capilaridade, exsudação e tendência à fissuração (NEVILLE, 2016).

Os fíleres são materiais minerais inorgânicos selecionados, de origem natural ou artificial. Eles podem ser inertes ou ter propriedades ligeiramente hidráulicas, hidráulicas latentes ou pozolânicas (JACKSON, 1998). Dentre os efeitos dos fíleres, eles podem agir como pontos de nucleação e acelerar a hidratação do cimento Portland. Destaca-se que, quando utilizados no concreto, eles não devem aumentar a demanda de água, nem afetar negativamente a resistência do concreto ao intemperismo ou a proteção dada à armadura pelo concreto e, principalmente, não podem diminuir a resistência do concreto a longo prazo (NEVILLE, 2016).

Os fíleres podem ser utilizados em substituição parcial ao clínquer na indústria de cimento. Por não exigirem calcinação, o uso do fíler pode ser muito interessante do ponto de vista econômico e ambiental, sendo necessária energia apenas para moagem do material. Diferentes tipos de muitos minerais podem ser usados como fíler, o que torna sua aplicação na indústria cimentícia ainda mais atraente, uma vez

que há grande disponibilidade de materiais e em quantidades praticamente ilimitadas (UN ENVIRONMENT *et al.*, 2018).

O calcário é o mais comum dos fíleres utilizados em misturas cimentícias, porém, a sua aplicação pode resultar em reação química com o cimento, não sendo, portanto, totalmente inerte. Nesse caso, os efeitos são divididos em físicos e químicos. Geralmente, o calcário é moído juntamente com o clínquer e, por ser menos resistente à quebra, acaba ficando mais fino. Devido a sua finura, o calcário atua como preenchimento entre os grãos de clínquer e acelera a hidratação das fases alita e aluminato tricálcico, enquanto que, quimicamente, há a formação de monocarbonato de cálcio hidratado (TAYLOR, 1997).

O fíler calcário é obtido a partir da britagem de rocha calcária em pedreiras, sendo obtido como um subproduto dos trituradores. O material consiste em um pó de calcário cujo principal componente é o carbonato de cálcio (CaCO_3), ou calcita (FONSECA, 2016). O pó fino de calcário na forma de calcita fornece uma superfície favorável para a nucleação e crescimento do silicato de cálcio hidratado nas idades iniciais, acelerando e amplificando a hidratação do silicato, além de ser uma fonte de íons carbonato para participar das reações com as fases de aluminato presentes no cimento (BENTZ *et al.*, 2015).

Normalmente, o fíler calcário complementa a deficiência de partículas finas na granulometria do cimento, o que pode melhorar a estabilidade e a trabalhabilidade de concretos e argamassas. Além disso, ele preenche espaços entre os grãos de cimento, que são maiores, diminuindo a permeabilidade e atuando como lubrificante (NEHDI, 2000).

No Brasil, o fíler calcário é comumente utilizado como material carbonático na produção de diversos tipos de cimentos. Neville (2016) ressalta que, devido à ação dos fíleres ser predominantemente física, deve existir compatibilidade física com o clínquer. Segundo a norma NBR 16697 (ABNT, 2018), o material utilizado como adição no cimento Portland deve ter, no mínimo, 75% de CaCO_3 .

2.6.1 Aplicações de fíler calcário em sistemas cimentícios

A seguir, são apresentados diversos trabalhos da literatura onde o fíler calcário foi empregado em misturas cimentícias, de modo a se conhecer a influência desse material nas propriedades químicas e físicas de sistemas cimentícios.

Tsivilis *et al.* (2000) investigaram os efeitos do teor de calcário nas propriedades de concretos e no comportamento referente à corrosão do aço com argamassas. Cimentos compostos foram produzidos a partir da moagem conjunta de clínquer, gipsita e calcário em várias proporções. Os resultados revelaram que o calcário não afetou negativamente a trabalhabilidade dos concretos, embora ele tenha uma maior superfície específica. Além disso, as argamassas com calcário apresentaram queda no potencial corrosivo e menor perda de massa nas barras de aço revestidas com elas. Com isso, pode-se dizer que o material pode oferecer proteção anticorrosiva. Contudo, a resistência aos ciclos de gelo e degelo foi reduzida em comparação ao concreto de referência. Os autores concluíram que o cimento composto com até 20% de calcário apresentou resistência e trabalhabilidade satisfatórias para o concreto e ofereceu proteção ideal contra a corrosão de armaduras quando comparado ao cimento de referência, uma vez que a adição de calcário diminuiu a profundidade da carbonatação e a porosidade total da argamassa, além de apresentar queda no potencial corrosivo.

Irassar *et al.* (2000) avaliaram o desempenho de misturas cimentícias em ambiente atacado por sulfato de sódio (0,352 M), utilizando cimentos de baixo teor de C_3A , sendo um com baixo teor de C_3S e outro com alto teor de C_3S , e adições de pozolana natural e fíler calcário. Os resultados revelaram que os cimentos de alto teor de C_3S não possuem boa resistência à sulfatos, apesar de terem baixo teor de C_3A . A mistura com esse cimento apresentou dez vezes mais expansão, ao final de 360 dias, do que a com cimento de baixo teor de C_3S . Analisando as adições de fíler calcário, houve um aumento na expansão das amostras comparadas às de referência para ambos os cimentos. No entanto, no cimento de baixo teor de C_3S , a mistura com 10% de fíler ficou dentro dos limites para ser considerada resistente à sulfatos. Já as misturas com adições pozolânicas apresentaram redução na expansão comparadas às de referência para ambos cimentos, classificando essas misturas como resistentes à sulfatos. Pode-se concluir, com isso, que a adição de fíler calcário não é benéfica aos sistemas cimentícios atacados por sulfatos, uma vez que tem o efeito de acelerar a hidratação, deixando mais CH disponível ao ataque. Porém, o uso de adições pozolânicas mostrou-se eficiente nesse quesito e, embora não estudado pelos autores, uma combinação entre as duas adições poderia trazer resultados satisfatórios para a resistência à sulfatos de sistemas cimentícios.

Irassar *et al.* (2011) produziram cimentos Portland com calcário em escala industrial a partir da moagem conjunta de clínquer, gipsita e calcário em uma fábrica de cimento. Para tanto, os autores variaram os teores de fíler calcário (0 e 24%), de gipsita (2,5 e 5,0%) e a finura do cimento, com base na fração retida na peneira de 45 μm (R45, 5 e 18%). Com base nas análises realizadas, os autores relataram que a demanda por água diminuiu com a incorporação do fíler calcário nos sistemas cimentícios, enquanto que o inverso ocorreu com o aumento da finura do cimento, ou seja, o aumento do R45 causou o aumento da demanda por água. Além disso, comparando cimentos com o mesmo R45, a adição de fíler calcário aumentou a finura Blaine dos cimentos produzidos. Segundo a análise estatística, os teores de calcário e gipsita não afetaram significativamente os tempos de pega dos cimentos, mas a variação do R45 sim, de modo que, para um mesmo teor de fíler e gipsita, os tempos de início e fim de pega diminuíram com o aumento da finura dos cimentos, acelerando a hidratação. Em relação aos resultados de calorimetria, o fíler calcário diminuiu a intensidade do pico da reação principal do silicato e também reduziu o calor total liberado no processo de hidratação em comparação ao cimento sem fíler, o que está relacionado ao efeito de diluição provocado pela menor quantidade de clínquer a partir da adição do calcário. Da mesma forma, a adição do fíler reduziu o volume de retração química, ou seja, a quantidade de produtos hidratados foi menor que no cimento sem adição, contudo, o aumento na finura do cimento aumentou a retração. A adição de fíler calcário também afetou negativamente as resistências à compressão e à flexão nas idades iniciais devido ao efeito de diluição, enquanto que cimentos com menores R45 proporcionaram maior resistência. De modo geral, os autores concluíram que o efeito de diluição, causado pela incorporação do fíler calcário, provocou a redução da retração química, da liberação de calor na hidratação e da resistência nas primeiras idades. Por sua vez, a moagem para um baixo valor de R45 produziu partículas mais finas de clínquer, que reagiram mais rápido, e partículas de calcário mais finas, que causaram a estimulação da hidratação do cimento pelo efeito de nucleação. Com isso, a maior finura do cimento pode compensar a diluição dos produtos de cimentação produzidos pelo calcário, e aumentar a resistência nas idades iniciais.

Antoni *et al.* (2012) estudaram os efeitos de misturas binárias e ternárias com metacaulim e fíler calcário em substituição parcial ao cimento Portland, em teores totais de 15, 30, 45 e 60% de substituição, adotando a proporção de 2:1 (metacaulim:calcário) para as misturas ternárias. Os resultados apontaram maior

resistência à compressão das misturas ternárias com até 45% de substituição aos 7 e 28 dias, comparadas à de referência, enquanto que a mistura de maior substituição alcançou 93% da resistência da de referência aos 28 dias. Os autores observaram que o grau das reações das fases de clínquer nas misturas com calcário aumentou devido a maior disponibilidade de espaços para formação de hidratos, o chamado efeito fíler. Além disso, as misturas ternárias apresentaram atividade pozolânica desde o primeiro dia de idade, sendo que a mistura de maior substituição (60%) consumiu praticamente toda portlandita com apenas 7 dias, o que pode ter limitado o desenvolvimento da resistência em idades mais avançadas. A porosidade total de todas as misturas com adições foi superior à de referência, porém, houve o refinamento dos poros para todas as misturas comparadas à de controle. De forma geral, os materiais reagiram mais rapidamente em sistemas de misturas ternárias do que nas binárias, o que indica fortes efeitos sinérgicos deste tipo de mistura. Os autores também mostraram a importância do nível de adição de sulfato em sistemas com grandes teores de substituição do cimento, uma vez que pode ocorrer o esgotamento do sulfato antes da principal reação do silicato. Dessa forma, eles ajustaram o teor de sulfato para evitar a subsulfatação, o que melhorou a resistência nas idades iniciais e beneficiou a hidratação, aumentando o grau de reação do C_3S de 47 para 53% com 1 dia de idade, em comparação as misturas sem adição extra de gipsita.

Oey *et al.* (2013) realizaram análises experimentais e simulações computacionais para avaliar os efeitos dos teores de fíler e da superfície específica de adições nas taxas de hidratação do cimento nas primeiras idades. Para tanto, compararam a influência do calcário e do quartzo como fíleres em substituição parcial ao cimento, variando os teores (de 0 a 50%) e a granulometria das adições, ou seja, utilizando diferentes superfícies específicas para os materiais. Os resultados do ensaio de calorimetria isotérmica mostraram que a taxa de reação aumenta com o aumento do teor de substituição e com o aumento da finura do fíler. Ambas adições aceleraram a hidratação, reduzindo o tempo para o pico principal de reação do C_3S e aumentando a intensidade deste pico em comparação a referência, contudo, esse efeito foi ainda maior com a utilização do fíler calcário em comparação ao quartzo. Pastas de cimento sem adições também foram produzidas com diferentes relações a/c, correspondentes às relações reais dos sistemas com substituição parcial pelos fíleres. Os resultados não exibiram diferenças entre os fluxos de calor dessas pastas,

sugerindo que a cinética de hidratação independe da relação a/c, a menos que a superfície específica varie. A liberação de calor das misturas com adição de fíleres foi simulada computacionalmente em três modelos diferentes, que indicaram que a aceleração na hidratação é resultado de uma combinação de três fatores: a finura do fíler, as propriedades interfaciais do material e os efeitos das trocas de íons na solução. Com isso, os autores concluíram que o calcário é mais eficiente que o quartzo como fíler na matriz cimentícia devido, principalmente, às suas propriedades interfaciais, que geram uma menor barreira de nucleação ao C-S-H em comparação a outros fíleres, chamado de efeito fíler preferido, e a capacidade de participar de reações de trocas de íons, o que aumenta o pH da solução e favorece a formação de C-S-H.

Senhadji *et al.* (2014) avaliaram a resposta ao ataque ácido de argamassas compostas por cimento Portland e pozolana natural, sílica ativa ou fíler calcário em várias proporções de substituição do cimento. Para tanto, soluções de ácido sulfúrico e ácido nítrico com 5% de concentração foram utilizadas, sendo avaliadas as porosidades das amostras. Referente às argamassas com fíler calcário, os resultados mostraram que houve uma redução na resistência à compressão nas idades iniciais das amostras a medida em que se aumentou o teor de substituição. Em relação aos ataques ácidos, as argamassas com calcário indicaram desempenho superior ao observado para a referência e para as misturas com sílica ativa. Além disso, o uso de adições minerais levou a uma redução geral na porosidade das argamassas comparada à referência e o tamanho dos poros também foi reduzido. Segundo os autores, a melhor resistência de cimentos com adições de calcário aos ataques ácidos pode ser atribuída a três fatores importantes: o fato de o fíler calcário ser mais fino que o cimento e, com isso, ele preencheu os microporos na argamassa, reduzindo a permeabilidade e a porosidade; a presença de um alto teor de carbonato de cálcio aumentou a capacidade das argamassas de consumir ácido mais agressivo, e; a menor proporção de cimento reduziu o teor de portlandita, diminuindo o impacto dos ataques.

Thongsanitgarn *et al.* (2014a) estudaram o efeito do tamanho da partícula de calcário na hidratação de misturas com cimento Portland e cinza volante. Para tanto, calcários com dimensões máximas de 5 μm e 20 μm foram avaliados. Através do ensaio de calorimetria, dois picos na hidratação das pastas com calcário foram observados, sendo o primeiro devido a hidratação dos silicatos de cálcio e o segundo

correspondente as reações das fases de aluminatos. Os resultados revelaram que as pastas com calcário mais fino liberaram mais calor do que as com calcário mais grosso, ou seja, o processo de hidratação foi acelerado devido a maior superfície específica das partículas, o que aumentou a nucleação. Porém, devido ao efeito de diluição pela substituição parcial do cimento, houve a redução do calor total de hidratação em comparação a referência com o aumento do teor de calcário. As análises detectaram a presença de monocarboaluminato e etringita nas misturas com fíler calcário após 28 dias, o que indica a estabilização da etringita com o uso de calcário.

Thongsanitgarn *et al.* (2014b) investigaram a hidratação de misturas cimentícias incorporando uma cinza volante com alto teor de cálcio em combinação com fíler calcário como substituição de 30% em massa do cimento. Os resultados revelaram que a adição de calcário nas misturas de cimento e cinza volante aceleraram a hidratação e aumentaram o volume de produtos hidratados. Além disso, a resistência à compressão foi melhor nas misturas ternárias (com calcário) do que nas binárias (sem calcário), confirmando o aprimoramento da resistência nas idades iniciais das misturas cimentícias devido ao efeito fíler.

Bentz *et al.* (2017) estudaram propriedades de reologia, pega e hidratação de misturas binárias com fíler calcário em substituição de 0 a 95% do cimento Portland em volume e compararam o efeito do calcário ao pó de sílica, com características granulométricas e superfície específica similares. Os resultados reológicos mostraram a redução significativa da tensão de escoamento e da viscosidade das pastas com calcário em comparação a de referência e as com sílica. Como as características físicas das adições foram praticamente iguais, as diferenças no comportamento reológico para um mesmo teor de substituição não puderam ser relacionadas ao efeito de diluição isoladamente. Dessa forma, as características do fíler calcário forneceram uma maior lubrificação para a pasta e, com isso, foram mais eficientes em melhorar a trabalhabilidade das misturas cimentícias do que o pó de sílica. Os autores ainda observaram que o calcário acelerou a hidratação e amplificou as reações, em particular àquelas atribuídas as fases de aluminatos, principalmente com teores elevados de fíler (acima de 80%). Isso ocorreu em virtude da maior oferta de pontos para nucleação heterogênea e para precipitação de produtos hidratados provenientes da reação cimentícia. Outra observação realizada no trabalho foi o baixo impacto do calcário no tempo de início de pega das misturas com até 40% de substituição, o que

credencia a utilização do fíler para aplicações onde a pega controlada tem papel mais importante que a elevada resistência do material, como em argamassas adesivas para ladrilhos e fachadas de edifícios.

Tironi *et al.* (2017) avaliaram os efeitos fíler e pozolânico de misturas binárias e ternárias com fíler calcário e argila caulínica calcinada em substituições de até 40% do cimento Portland comum. De acordo com o teor de portlandita nas misturas ternárias e na binária com argila calcinada, verificou-se que a adição de fíler calcário favoreceu o desenvolvimento das reações pozolânicas nas idades iniciais, com a maior redução do teor de CH nas misturas ternárias, porém, essa contribuição não foi significativa nas idades mais avançadas. Os autores relataram o aumento na resistência à compressão da mistura binária com argila calcinada nas idades mais avançadas, o que foi atribuído a formação de C-A-S-H. Por sua vez, a mistura binária com fíler apresentou queda no desempenho mecânico em todas as idades comparadas à referência, devido ao efeito de diluição. Nas misturas ternárias houve maior formação de fases AFt nas primeiras idades e o teor de monocarboaluminato aumentou entre as idades de 7 e 90 dias, o que contribuiu para a densificação da microestrutura. As misturas ternárias apresentaram, ainda, aumento no volume de mesoporos, contudo, isso não afetou a resistência mecânica. Por outro lado, o volume de macroporos foi reduzido nestas misturas, principalmente devido a ação pozolânica da argila calcinada, o que contribui para a potencial durabilidade dos sistemas cimentícios. De forma geral, os autores concluíram que os efeitos de diluição, fíler e pozolânico são relevantes aos 2 dias de idade, os efeitos fíler e pozolânico são importantes aos 7 dias, enquanto apenas o efeito pozolânico é o mais importante em idades avançadas.

De Sensale e Viacava (2018) estudaram as propriedades de misturas ternárias de cimento Portland, cinza da casca do arroz e fíler calcário. No estudo, o fíler foi empregado com o intuito de melhorar a trabalhabilidade das misturas cimentícias, uma vez que a cinza requer maiores quantidades de água. As misturas foram produzidas variando as proporções de substituição do cimento pelas adições em taxas de 10 a 35%. Analisando os resultados referentes às propriedades mecânicas, o melhor comportamento frente a resistência à compressão foi obtido para as misturas com 5% de fíler e altos teores de cinza da casca do arroz, devido à sua atividade pozolânica. Através desses resultados, os autores conseguiram estabelecer uma equação para prever a resistência à compressão, aos 28 dias, de argamassas com substituição de

10 a 35% do cimento por cinza da casca do arroz e fíler calcário, em função das proporções de adições e da resistência característica do cimento. Ensaio acelerados de reação álcali-sílica também foram realizados com misturas ternárias, onde os resultados mostraram que não foram desenvolvidas reações com os álcalis do cimento, ou seja, as misturas apresentaram excelente comportamento e baixa expansão (menor que 0,1%).

Dhandapani *et al.* (2018) estudaram as propriedades mecânica e de durabilidade de concretos produzidos com cimento composto com calcário e argila calcinada (sigla LC³, em inglês) para uso estrutural, comparando seu desempenho com o cimento Portland comum e o cimento à base de cinza volante. A composição adotada do LC³ foi 50:31:15:4 (clínquer:argila calcinada:fíler calcário:gipsita). Os concretos fabricados com LC³ mostraram resistência similar aos fabricados com cimento Portland comum e melhor desempenho que os fabricados com cinza volante em todas as misturas de concreto. Verificou-se que o concreto com LC³ produziu melhores resistências à compressão em todas as idades até 1 ano. Além disso, o módulo de elasticidade do concreto com LC³ foi similar aos resultados de concretos convencionais. No que se refere às retrações totais, ou seja, autógena e por secagem, os concretos com LC³ apresentaram resultados marginalmente superiores aos demais concretos, porém, quando utilizado a mesma relação a/mc, essa diferença não foi significativa. Com base nos resultados obtidos, os autores entendem que o uso do LC³ traz benefícios às propriedades de durabilidade do concreto, das quais foram avaliadas a resistência à penetração de cloretos, umidade e gás. Os concretos com LC³ atingiram os requisitos necessários para as três condições de exposição aos 28 dias de idade, enquanto que os concretos com cinza volante precisaram de tempos de cura de até 90 dias. Neste caso, os concretos com cimento Portland comum não atingiram a resistência necessária à penetração de cloretos, o que evidencia a necessidade de aplicar materiais cimentícios suplementares em substituição ao clínquer, principalmente em ambientes marinhos. Em todos os ensaios de durabilidade, os sistemas com LC³ apresentaram resultados melhores que os demais concretos estudados. Além disso, houve uma redução no tamanho dos poros com uso do LC³, o que acarretou o aumento de durabilidade para esses concretos. Por fim, os autores sugeriram que o LC³ pode ser aplicado em sistemas de concreto de alto desempenho, com propriedades estruturais semelhantes aos convencionais (módulo de elasticidade e retração), principalmente em um ambiente atacado por cloretos.

Baseado nos estudos já realizados sobre a incorporação de fíler calcário em compostos cimentícios, entende-se que se trata de um material bem consolidado quanto as suas propriedades e bastante empregado na construção civil, inclusive na produção de cimentos compostos. Confiando nessas características, a aplicação dele em misturas ternárias com clínquer e cinza do bagaço de cana-de-açúcar pode conferir propriedades interessantes aos sistemas cimentícios, combinando as características dos materiais e favorecendo a produção de um cimento composto com materiais abundantes no Brasil.

2.7 Considerações

Baseado na literatura estudada, percebe-se que a incorporação de adições minerais em misturas cimentícias pode ser uma opção atrativa para diminuir o consumo de clínquer Portland e, conseqüentemente, reduzir a liberação de gases intensificadores do efeito estufa provenientes da sua produção. No entanto, as características dessas adições devem ser muito bem conhecidas para aproveitar ao máximo suas propriedades na matriz cimentícia. Dessa forma, este trabalho busca aliar os possíveis efeitos químicos da cinza do bagaço aos efeitos físicos do fíler calcário, com a produção de misturas binárias e ternárias com clínquer e, com isso, possibilitar a produção de cimentos Portland compostos mais sustentáveis.

Para a definição do programa experimental, apresentado no próximo capítulo, alguns trabalhos serviram de base em determinadas etapas, dos quais destacam-se:

- Cordeiro *et al.* (2009b): definição da temperatura de queima da cinza em 600°C, a fim de que não ocorra cristalização da sílica;
- Cordeiro *et al.* (2018): requeima da cinza do bagaço para redução do teor de carbono;
- Andreão *et al.* (2019): utilização do processo de fracionamento densimétrico para redução do teor de quartzo aderido à cinza do bagaço e realização da queima autógena em forno rudimentar (SUGITA *et al.*, 1994);
- Cordeiro *et al.* (2009a) e Cordeiro e Kurtis (2017): moagem controlada da cinza do bagaço para um D_{50} de até 10 μm , a fim de aumentar a superfície específica e reatividade da cinza;
- Antoni *et al.* (2012): correção dos teores de sulfato de cálcio para evitar subsulfatação;

- De Sensale e Viacava (2018) e Dhandapani *et al.* (2018): produção de misturas com fíler calcário e uma pozolana a fim de reduzir o teor de clínquer.

Depois de produzidos, a partir de misturas binárias e ternárias de clínquer, fíler calcário e cinza do bagaço, os cimentos foram caracterizados e aplicados em pastas e argamassas para avaliação de propriedades referentes à reologia, hidratação, desempenho mecânico e durabilidade ao ataque ácido dos sistemas cimentícios.

CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, o programa experimental foi dividido em cinco etapas, como detalhado na Figura 7. O processo começou com a produção e caracterização dos materiais e dos cimentos compostos, seguido do estudo da reologia e da hidratação em pastas e da aplicação em argamassas com os cimentos produzidos com misturas binárias e ternárias. Os materiais utilizados e os métodos empregados no desenvolvimento da pesquisa são destacados a seguir.

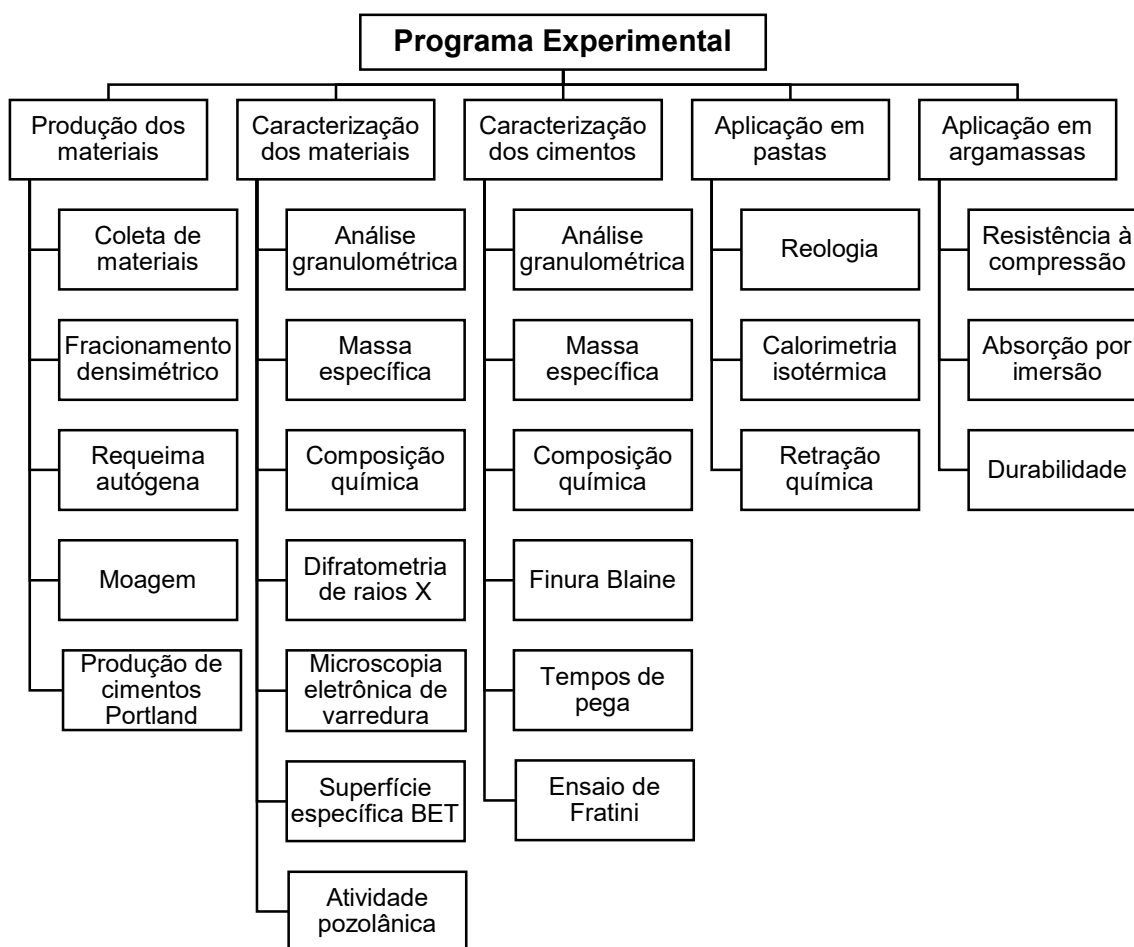


Figura 7: Organograma do programa experimental da pesquisa.

3.1 Produção dos materiais

Os materiais empregados no desenvolvimento dessa pesquisa foram a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, o fíler calcário, o clínquer e o sulfato de cálcio (gipsita). Esses materiais foram utilizados para produzir cimentos compostos e, partir desses cimentos, estudar os efeitos da cinza e do fíler como adições minerais em algumas propriedades cimentícias, que serão relatadas mais à frente. O processo de coleta e beneficiamento desses materiais são explicados a seguir, bem como a etapa de produção dos cimentos.

3.1.1 Clínquer e sulfato de cálcio

O clínquer (Figura 8) e o sulfato de cálcio (Figura 9) foram fornecidos pela Mizu Cimentos e coletados na fábrica situada em Vitória-ES. Os materiais foram caracterizados por meio de ensaios de composição química, perda ao fogo e difração de raios X. Ambos materiais passaram pelo processo de britagem antes de serem moídos, devido à dimensão com a qual foram obtidos. O sulfato de cálcio também precisou passar por um processo de limpeza superficial, sendo escovado para retirada de impurezas provenientes do seu armazenamento. Depois de britados, os materiais foram secos em estufa a 100°C até massa constante e, em seguida, foram moídos em conjunto, com o intuito de se obter um D_{50} em torno de 20 μm para a mistura.



Figura 8: Nódulos de clínquer obtidos para a pesquisa.



Figura 9: Sulfato de cálcio obtido para a pesquisa.

O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas, da marca Sonnex, do LECIV/UENF, com velocidade de 30 rpm e volume total de 50 litros, sendo a moagem feita em circuito aberto e a seco (Figura 10). A carga moedora foi composta por esferas de aço de quatro tamanhos diferentes, sendo 957 esferas de 20 mm de diâmetro, 217 de 25 mm, 86 de 30 mm e 27 de 38 mm. É importante ressaltar que, antes da moagem, um ensaio de massa específica aparente seca de cada um dos materiais foi executado, inclusive das adições minerais. O procedimento consistiu em inserir em uma proveta graduada três camadas de material, sendo cada camada compactada com 25 golpes. O volume final da amostra na proveta foi aferido e, em seguida, o material de dentro foi retirado e sua massa também foi registrada. Em posse desses resultados, a massa específica aparente seca foi calculada pela razão entre massa e volume. Com base nos valores obtidos, foram definidas as massas de cada material inserido no moinho de modo a manter-se constante o volume total de material em cada batelada.

Dessa forma, 8,0 kg de clínquer e sulfato de cálcio foram inseridos no moinho, nas proporções definidas para cada cimento, sendo analisados os tempos de moagem de 120, 240 e 480 minutos. As granulometrias obtidas para os tempos estudados resultaram em D_{50} menores do que o esperado e, por isso, escolheu-se o menor tempo dentre os analisados para o material, de modo a reduzir o consumo energético. Através desse procedimento, o cimento de referência da pesquisa, ou seja, o cimento sem adições, foi produzido, bem como as misturas de clínquer e sulfato de cálcio nas devidas proporções, utilizadas para a produção dos cimentos compostos com fíler calcário e cinza do bagaço, conforme será apresentado no item 3.1.4.



Figura 10: Moinho de bolas Sonnex do LECIV/UENF.

3.1.2 Cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar utilizada neste trabalho foi coletada do reator de fuligem da Usina Canabrava (Figura 11a), localizada no distrito de Travessão no município de Campos dos Goytacazes-RJ. Segundo dados da usina, são produzidas cerca de 90 t/h de bagaço e, desse montante, cerca de 60 t/h são usadas como combustível para queimas em caldeira a uma temperatura de, aproximadamente, 800°C. A Figura 11b mostra a cinza *in natura* armazenada na usina.



Figura 11: Cinza no reator de fuligem (a); amostra *in natura* (b).

A cinza coletada apresentou um problema de contaminação por quartzo, devido à presença significativa de areia aderida à cana no processo de colheita. A fim de reduzir esse teor de contaminação, a cinza *in natura* passou por um processo de separação por fracionamento densimétrico (ANDREÃO *et al.*, 2019), que consistiu em inserir cerca de 10 kg de cinza em um tanque com 70 litros de água, misturar

manualmente por 1 minuto e deixar em repouso por 9 minutos para decantação (Figura 12a). Passado esse tempo, a amostra sobrenadante foi coletada com auxílio de uma peneira (Figura 12b) e levada a estufa por 24 horas a 100°C. A parcela de fundo não foi empregada neste trabalho devido ao elevado teor de quartzo que possui (Figura 12c), o que reduz sua reatividade. Porém, sugere-se que futuras pesquisas avaliem a sua aplicação como fíler ou como substituição do agregado miúdo. Também se sugere um estudo de viabilidade da aplicação da água deste processo para outros fins, como água de amassamento para concretos e argamassas, por exemplo, de modo a reduzir o desperdício.

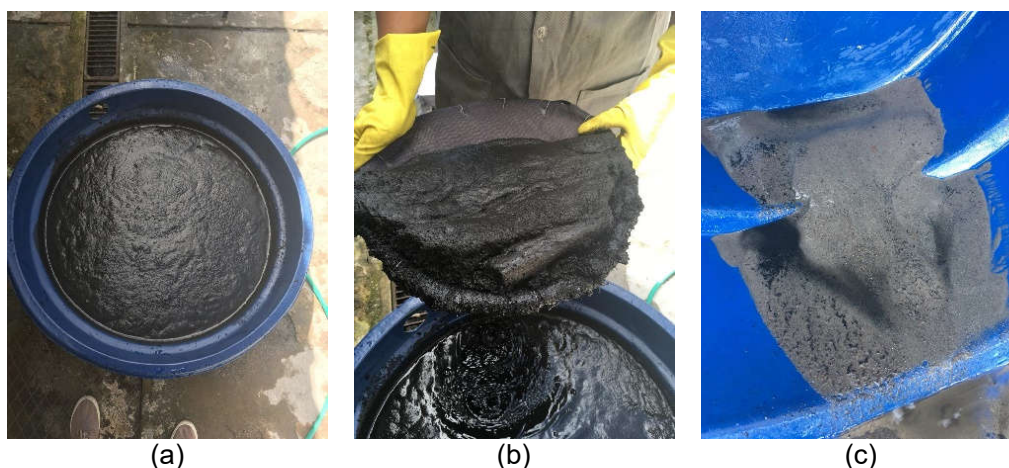


Figura 12: Execução do fracionamento densimétrico: cinza na etapa de decantação no tanque (a); retirada da fração sobrenadante (b); fração de fundo com elevado teor de quartzo (c).

Outro problema comum para esse tipo de cinza é a alta concentração de carbono. Por isso, depois de seca, a fração sobrenadante foi submetida a um processo de requeima para redução do teor de carbono das amostras (CORDEIRO *et al.*, 2018). Para tanto, utilizou-se um forno adaptado do modelo de Sugita *et al.* (1994) por Andreão (2018). Esse forno rudimentar é feito com latão (Figura 13a) e revestido internamente por material cerâmico refratário (Figura 13b). O procedimento consistiu em inserir a cinza dentro do forno e iniciar uma chama na parte inferior do latão (Figura 13c). Depois de apagada a chama, o material no interior do forno continua a queimar de forma autógena, possibilitando um menor consumo energético e um comportamento muito similar à queima controlada (CORDEIRO *et al.*, 2020). A temperatura foi monitorada para que não passasse dos 800°C, uma vez que, acima dessa temperatura, pode haver a formação de fases cristalinas no material, o que reduz a reatividade da cinza (CORDEIRO *et al.*, 2009b). A Figura 14 mostra a curva

de aquecimento dentro do forno rudimentar na requieima da cinza do bagaço, atingindo a temperatura máxima de 640°C. Destaca-se que a quantidade de material no interior do forno foi fixada em 4 kg para padronização da queima.

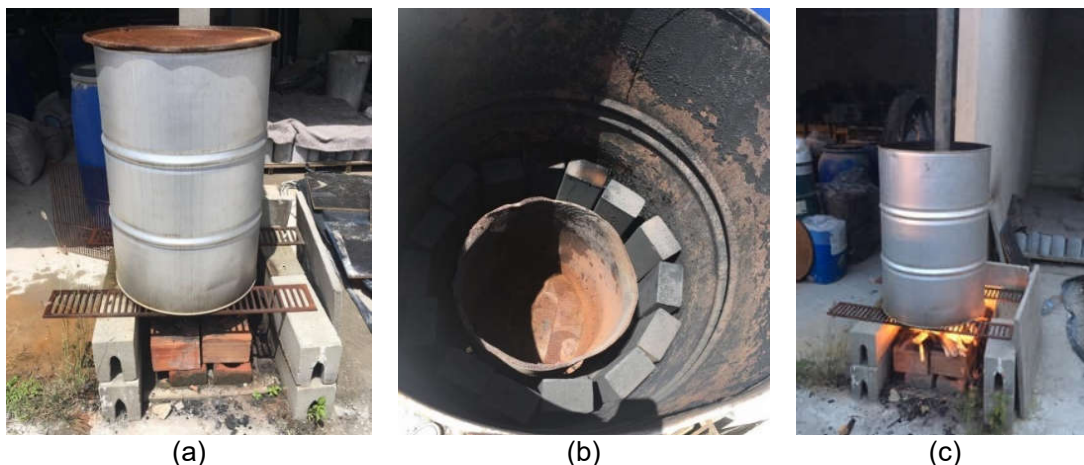


Figura 13: Visão externa (a) e interna (b) do forno adaptado de Sugita *et al.* (1994) e momento da queima (c).

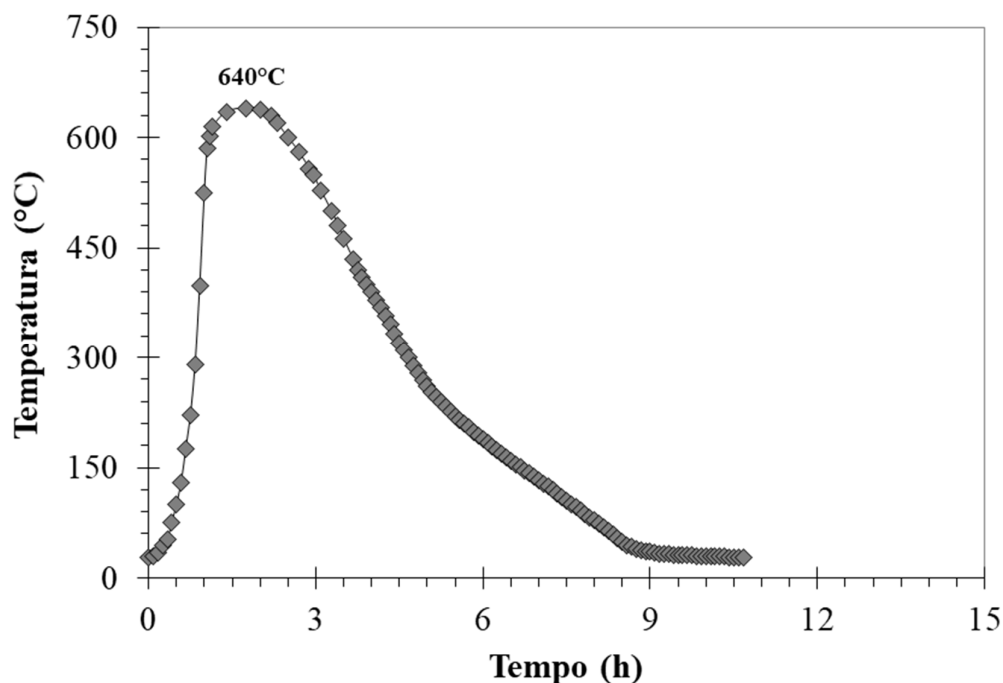


Figura 14: Curva de aquecimento da queima autógena da cinza do bagaço.

O rendimento total dos dois processos de beneficiamento da cinza do bagaço foi de cerca de 8,1%. Isso indica a alta contaminação do material devido às características da indústria sucroalcooleira. O processo de fracionamento densimétrico apresentou um rendimento de 27%, bem abaixo dos 64% observados na cinza de Andreão (2018), sugerindo maior teor de quartzo no material desta pesquisa.

No processo de requeima autógena, o rendimento foi de 30%, o que também indicou altos teores de material não completamente queimado presente na cinza *in natura*.

Antes da moagem ultrafina da cinza do bagaço, análises de microscopia eletrônica de varredura⁵ foram realizadas para caracterização morfológica das partículas. Destaca-se a presença de partículas celulares com aspecto poroso e fibroso, como mostra a Figura 15, que são características da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2016b; CORDEIRO e KURTIS, 2017; ANDREÃO *et al.*, 2020). Observa-se, ainda, a presença de quartzo mesmo após o fracionamento densimétrico, destacada com asterisco vermelho na Figura 15.

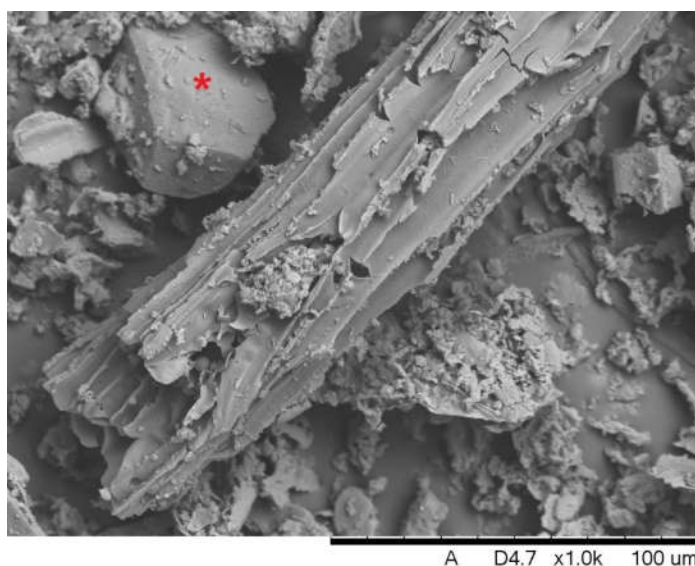


Figura 15: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cinza do bagaço antes da moagem, com aumento de 1000 vezes. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.

Finalmente, a cinza recalcinada foi moída para obtenção de um D_{50} de até 10 μm , característico de cinzas ultrafinas (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Para tanto, o moinho de bolas com as mesmas especificações citadas anteriormente para moagem do clínquer e sulfato de cálcio foi utilizado, porém, sendo analisados os tempos de moagem de 60, 120 e 240 minutos e empregando 2,0 kg de cinza do bagaço por batelada, de acordo com o ensaio de massa específica aparente seca. Após análise granulométrica, o tempo de 120 minutos foi definido com base no tamanho de partículas obtido. Depois de moída, a cinza recebeu a denominação de CBCA para continuidade da pesquisa.

⁵ As condições das análises de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas no item 3.2.5.

O aspecto da cinza após cada etapa de beneficiamento pode ser observado na Figura 16. A coloração escura da cinza após o fracionamento (Figura 16a) indicou a presença significativa de carbono no material que, após a requeima autógena (Figura 16b), mudou para uma forma mais avermelhada, indicando eficiência na queima. O aspecto final da CBCA (Figura 16c) mostrou que os procedimentos foram eficientes na produção da cinza ultrafina. Finalmente, a CBCA passou para a etapa de caracterização, que consistiu na realização de ensaios de composição química e perda ao fogo, difratometria de raios X com refinamento pelo método de Rietveld, massa específica, microscopia eletrônica de varredura, superfície específica BET e atividade pozolânica, os quais estão descritos mais à frente.

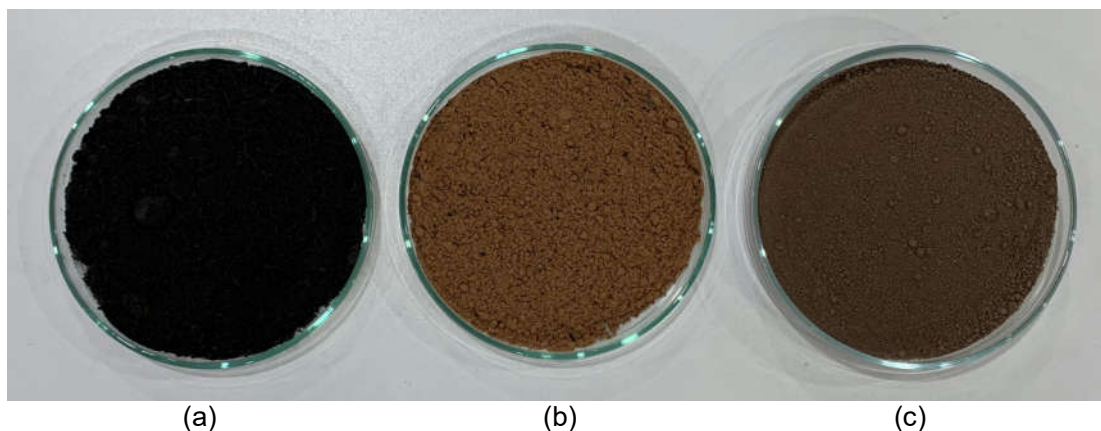


Figura 16: Cinza do bagaço após fracionamento densimétrico (a); após a requeima autógena (b) e; após a moagem (c).

3.1.3 Fíler calcário (FC)

O fíler calcário utilizado nessa pesquisa foi fornecido pela empresa Calcário Paraíso, da jazida de Italva-RJ. O material foi obtido com dimensão máxima de 74 μm , correspondente a peneira de malha nº 200, conforme a Figura 17.

Como não são necessárias etapas prévias de beneficiamento, foi realizada apenas a moagem direta do material em moinho de bolas, com as mesmas especificações citadas anteriormente. Porém, os tempos de moagem analisados foram de 30, 60 e 120 minutos e foram empregados 5 kg de fíler por batelada, de acordo com sua massa específica aparente seca. Após análise granulométrica, o tempo de 60 minutos foi definido com base no tamanho de partículas obtido, para um D_{50} similar ao da CBCA. Depois de moído, o material foi nomeado FC para prosseguimento do trabalho. Ressalta-se que os tamanhos médios de partículas do FC e da CBCA foram definidos o mais próximo possível, a fim de se comparar os

efeitos das adições sem variação do tamanho de partícula. Da mesma forma, foi feita a caracterização do FC, sendo realizados os ensaios de composição química e perda ao fogo, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, massa específica e superfície específica BET.

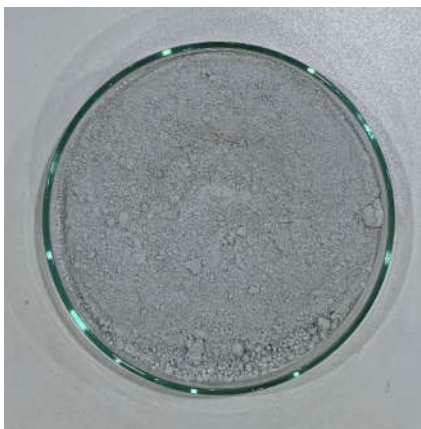


Figura 17: Fíler calcário utilizado na pesquisa.

3.1.4 Produção de cimentos compostos

Com o intuito de aplicar as adições dessa pesquisa na indústria cimenteira, quatro cimentos compostos diferentes foram produzidos, baseados nos limites impostos pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para cimentos Portland compostos com material carbonático e com material pozzolânico (CP II-F e CP II-Z, respectivamente). Dessa forma, a Tabela 4 apresenta as proporções de materiais empregados na produção dos cimentos compostos para a pesquisa, mantendo-se um cimento de referência do tipo Cimento Portland Comum (CP I). Ou seja, ao todo cinco cimentos Portland (CP) foram produzidos, sendo um de referência (CP-REF), dois compostos por misturas binárias de clínquer e CBCA (CP-CB14) e clínquer e FC (CP-FC14), e outros dois compostos por misturas ternárias de clínquer, CBCA e FC (CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14). Dessa forma, teve-se o intuito de avaliar o efeito individual de cada adição nos cimentos binários e observar a combinação de efeitos dos materiais nas misturas ternárias. Destaca-se que as adições minerais foram incorporadas em substituição parcial ao clínquer. Além disso, o sulfato de cálcio foi adicionado como agente de controle de endurecimento, para evitar a pega instantânea do cimento em contato com água.

Tabela 4: Proporção dos sólidos (em massa) dos cimentos compostos do estudo.

Nome	Clínquer (%)	Sulfato de Cálcio (%)	CBCA (%)	FC (%)
CP-REF	95	5	-	-
CP-CB14	81	5	14	-
CP-FC14	81	5	-	14
CP-CB7FC14	74	5	7	14
CP-CB14FC14	67	5	14	14

Estudos mostram que, à medida que se substitui cimento por materiais cimentícios suplementares, pode ocorrer o fenômeno de subsulfatação, ou seja, o consumo de sulfato acontece antes da principal reação do silicato. Com isso, há a necessidade de se adicionar sulfato de cálcio extra para evitar este fenômeno, levando os teores de sulfato de cálcio próximos aos originais, antes da substituição parcial do cimento (ANTONI *et al.*, 2012; AVET e SCRIVENER, 2018). Por isso, neste trabalho optou-se por fixar o teor de sulfato de cálcio em 5% para todos os cimentos, de modo a evitar a subsulfatação e manter um mesmo padrão para posterior comparação dos cimentos produzidos.

Como explicado anteriormente, o clínquer e o sulfato de cálcio foram moídos em conjunto e esse composto, produzido especialmente para o desenvolvimento do trabalho, foi posteriormente misturado às adições minerais já moídas, nas proporções estabelecidas na Tabela 4. A homogeneização dos materiais foi realizada dentro do próprio moinho de bolas com uma mistura por 5 minutos. Depois de produzidos, todos os cimentos passaram para etapa de caracterização, sendo realizados os ensaios de análise granulométrica, massa específica, finura Blaine, tempos de pega, teste de Frattini (pozolanidade), composição química e perda ao fogo, os quais são detalhados no item 3.3.

3.2 Caracterização dos materiais

Depois de produzidos e beneficiados, todos os materiais passaram pelo processo de homogeneização das amostras para realização dos respectivos ensaios de caracterização.

3.2.1 Análise granulométrica

O primeiro ensaio realizado foi a granulometria à laser das adições minerais, de modo que pudessem ser determinados os tempos de moagem para cada material.

Para tanto, utilizou-se o equipamento CILAS, modelo 1064, da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), sendo a dispersão feita em meio líquido durante 60 segundos de ultrassom, usando álcool anidro para todos os materiais. O procedimento consistiu em emitir um feixe de luz dentro do porta-amostra e captá-lo por um sistema óptico que ativa o líquido com o material a ser analisado. O diâmetro das partículas foi obtido através da conversão de medidas de distribuição de energia dos anéis de difração.

3.2.2 Massa específica

A CBCA e o FC também foram caracterizadas por sua massa específica através do ensaio de picnometria (ABNT NBR 6458, 2017). O ensaio consistiu em inserir uma quantidade definida de material no picnômetro com água deionizada (Figura 18) e levar à fervura por 10 minutos para retirada de vazios de ar. Em seguida, as massas de cada amostra foram determinadas para quatro temperaturas diferentes, obtendo-se a massa específica pela média dos valores. O ensaio foi executado com réplica no LECIV/UENF.



Figura 18: Ensaio de massa específica para CBCA e FC - LECIV/UENF.

3.2.3 Composição química e perda ao fogo

A composição química, ou composição de óxidos, do clínquer, sulfato de cálcio, CBCA e FC foi determinada a partir do ensaio de espectroscopia de raios X (EDX), usando o equipamento EDX-720 da Shimadzu do LECIV/UENF (Figura 19).



Figura 19: Equipamento EDX-720 da Shimadzu - LECIV/UENF.

Em seguida, a perda ao fogo das amostras foi determinada, o que está relacionado à presença de carbono no material. Conforme o procedimento na NBR NM 18 (ABNT, 2012), o ensaio foi realizado com amostras previamente secas em estufa à 110°C por 8 horas (Figura 20a) e submetidas a queima em forno mufla (Figura 20b) à temperatura de 950°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 15 min. Conhecendo a massa, em gramas, das amostras secas a 110°C (m_{110}) e a 950°C (m_{950}), calcula-se a perda ao fogo (PF) pela Equação 09. Ressalta-se que a NBR 12653 (ABNT, 2015) recomenda que o resultado do teste de perda ao fogo seja inferior a 6% para materiais pozolânicos.

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \cdot 100 \quad (09)$$

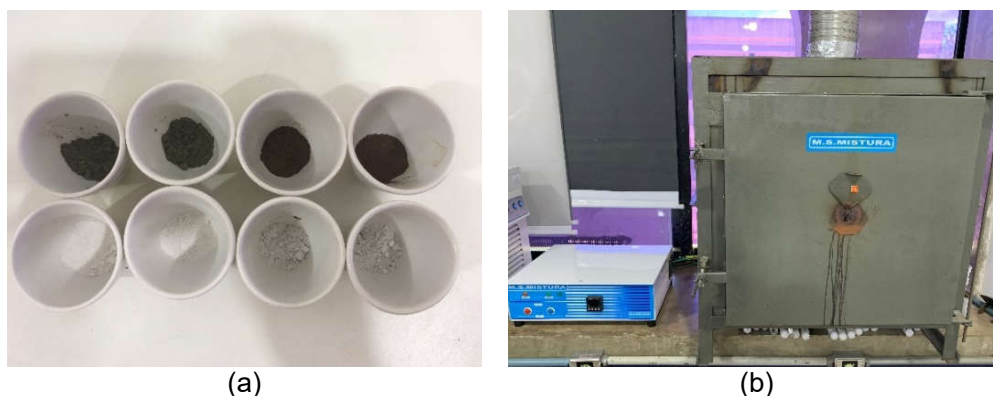


Figura 20: Amostras para ensaio de perda ao fogo (a); forno mufla utilizado no ensaio (b) - Nexmat/LECIV/UENF.

3.2.4 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi feita para identificar as fases cristalinas do clínquer, do sulfato de cálcio e das adições minerais, sendo utilizado um difratômetro

Miniflex 600 da marca Rigaku, do Nexmat/LECIV/UENF (Figura 21). A radiação utilizada foi de Cu k- α , com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, a velocidade de rotação de 10°/min e o passo de 0,02°, sendo os dados coletados entre 8° e 70°.



Figura 21: Difratorômetro de raios X Miniflex 600 da Rigaku - Nexmat/LECIV/UENF.

O método de Rietveld também foi empregado neste trabalho para quantificação das fases constituintes da CBCA, o qual consiste em ajustar todo o diagrama de difração de raios X através do método dos mínimos quadrados, tornando possível a determinação da proporção das fases presentes no difratograma (LIU e KUO, 1996). No entanto, como essa análise considera apenas as fases cristalinas, é necessário empregar o método do padrão interno para quantificar o conteúdo amorfo. Com isso, o padrão interno utilizado foi o fluoreto de lítio (LiF), com adição de cerca de 20% em massa. A cinza e o padrão interno foram pesados em balança de precisão, homogeneizados em almofariz de ágata e prensados nos porta-amostras metálicos. Utilizou-se radiação Cu-k α , com tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, velocidade angular de 5°/min, passo de 0,02° e porta amostra com agitação (*spinner*), sendo os dados coletados entre 8° e 70°. As análises quantitativas foram realizadas por refinamento de Rietveld no software PDXL 2.0 (Rigaku), com as informações cristalográficas necessárias retiradas dos arquivos do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os fatores de confiança GoF (*goodness of fit*) e de perfil ponderado (R_{wp}) nas análises foram inferiores a 2 e 5%, respectivamente.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para identificar a morfologia das partículas das adições minerais. As amostras, previamente secas em estufa a 100°C por 24 h, foram aderidas em porta amostra por adesivo condutor de cobre e metalizadas com a aplicação de uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas no microscópio TM 3000, da HITACHI, no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

3.2.6 Superfície específica BET

O método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) relaciona a pressão do gás que está em equilíbrio com a superfície da amostra e o volume de gás adsorvido na superfície, em um estado de pressão particular (BRUNAUER *et al.*, 1938). Esse método é mais indicado para determinação da área superficial de pós muito mais finos que o cimento Portland (NEVILLE, 2016). Por isso, ele foi utilizado para determinar a superfície específica da CBCA e FC em separado.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram previamente aquecidas a 120°C, sob vácuo, por 12 horas. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, com o equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020.

Cordeiro (2006) destaca a importância da determinação da superfície específica após o processo de moagem, uma vez que materiais com a mesma granulometria podem apresentar superfícies específicas diferentes em virtude de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas.

3.2.7 Atividade pozolânica

Como a CBCA é um material com potencial pozolânico, ela foi submetida a um ensaio de pozolanicidade com o intuito de definir o seu grau de reatividade. Dessa forma, o ensaio de índice de desempenho foi realizado, conforme especificações da NBR 5752 (ABNT, 2014). Baseado nas recomendações normativas, duas argamassas foram confeccionadas, sendo uma de referência e outra com 25% de substituição do cimento pela CBCA. O cimento utilizado foi o mesmo produzido para a referência da pesquisa (CP-REF). As argamassas foram confeccionadas com relação areia/material

cimentício de 3,0 e água/material cimentício de 0,48, sendo utilizada areia normal (ABNT NBR 7214, 2015) e água deionizada. Na argamassa com cinza, 0,013% de aditivo superplastificante foi adicionado em relação à massa de material cimentício, de modo a manter a consistência das misturas com variação máxima de 10 mm, como solicita a norma. Para cada argamassa, quatro corpos de prova cúbicos, com arestas de 50 mm, foram moldados seguindo as recomendações da ASTM C109 (2016), e permaneceram em cura por imersão em água saturada de cal por 28 dias, quando foram submetidos a ruptura na máquina Shimadzu UH-F500kNI, do LECIV/UENF. Com isso, é possível calcular o índice de desempenho com cimento Portland através da Equação 10:

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde:

I_{cimento} é o índice de desempenho com o cimento Portland aos 28 dias (%);

f_{cB} é a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com cimento e 25% de adição mineral (MPa);

f_{cA} é a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com o cimento (MPa).

3.3 Caracterização dos cimentos

Depois de produzidos e homogeneizados, os cimentos passaram para a etapa de caracterização com os ensaios definidos a seguir.

3.3.1 Análise granulométrica

As análises granulométricas dos cimentos produzidos no estudo foram realizadas no mesmo equipamento apresentado no item 3.2.1, seguindo os mesmos procedimentos adotados para a caracterização das adições minerais.

3.3.2 Massa específica

A massa específica dos cimentos foi determinada conforme as recomendações da NBR 16605 (ABNT, 2017) por meio do frasco de Le Chatelier. O ensaio foi realizado no Nexmat/LECIV/UENF e consistiu em introduzir uma massa conhecida de material (aproximadamente 60 g) no frasco de Le Chatelier e registrar o volume ocupado pelo

material em função do deslocamento de querosene. As Figura 22a e 22b mostram a leitura de volume inicial (V_1) e final (V_2), respectivamente. Desta forma, a massa específica foi obtida conforme a Equação 11:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (11)$$

Onde:

ρ é a massa específica (g/cm^3);

m é a massa do material ensaiado (g);

V é o volume deslocado pela massa do material ensaiado ($V_2' - V_1'$) (cm^3);

$V_2' - V_1'$ são os valores corrigidos de V_1 e V_2 a partir da calibração da escala do frasco volumétrico (cm^3).

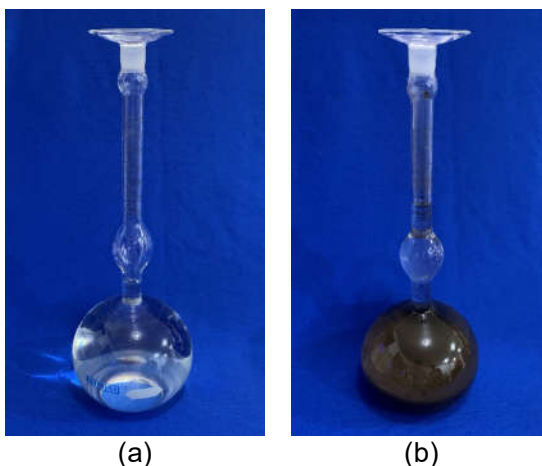


Figura 22: Ensaio de massa específica para os cimentos: frasco de Le Chatelier com querosene (a) e com amostra de cimento (b) - Nexmat/LECIV/UENF.

3.3.3 Composição química e perda ao fogo

Da mesma forma que para os materiais, a composição química dos cimentos produzidos na pesquisa foi determinada, sendo realizado o ensaio de espectroscopia de raios X (EDX), usando o mesmo equipamento citado anteriormente (item 3.2.3). A perda ao fogo também foi obtida com o mesmo procedimento descrito anteriormente para as adições minerais (item 3.2.3).

3.3.4 Finura Blaine

O método de Blaine foi usado para determinar a área de superfície específica dos cimentos compostos e de referência, o qual consiste em avaliar o tempo gasto para um volume conhecido de ar atravessar uma amostra de cimento de porosidade

definida, a uma pressão média estabelecida e velocidade uniformemente diminuída (NEVILLE, 2016). O ensaio foi realizado pela ABCP conforme as recomendações da NBR 16372 (ABNT, 2015), sendo calculada a superfície específica pela Equação 12.

$$SE_{BLAINE} = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1\eta}} \quad (12)$$

Onde:

K é a constante do aparelho;

ρ é a massa específica do cimento (g/cm^3);

ε é a porosidade da camada;

t é o tempo medido (s);

η é a viscosidade do ar à temperatura do ensaio (Pa/s).

3.3.5 Tempos de pega

O ensaio de tempos de pega tem o objetivo de determinar início e o fim de pega dos cimentos Portland, utilizando, para isso, o aparelho de Vicat (Figura 23). Pastas com os cimentos produzidos (referência e compostos) foram preparadas com consistência normal, conforme a NBR 16606 (ABNT, 2018).

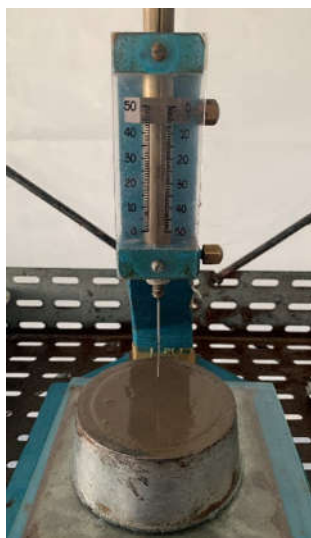


Figura 23: Aparelho de Vicat para ensaio de tempos de pega - Nexmat/LECIV/UENF.

Em seguida, seguindo as recomendações da NBR 16607 (ABNT, 2018), as pastas foram mantidas em câmara úmida por 30 min e, posteriormente, cada amostra foi posicionada sobre a base do aparelho de Vicat para realização do ensaio. O procedimento consistiu em descer a agulha de Vicat e registrar a penetração dela na

pasta em intervalos de 10 min. O tempo de início de pega é, então, o intervalo de tempo marcado a partir do momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha de Vicat estacionar a (6 ± 2) mm da base do molde que contem a pasta de cimento, com aproximação de 5 minutos. Por sua vez, o tempo de fim de pega é o intervalo transcorrido desde a hidratação cimento até o ponto em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta de cimento, permitindo-se uma aproximação de 15 minutos.

3.3.6 Pozolanicidade dos cimentos Portland

Amostras dos cimentos produzidos com adição de CBCA, ou seja, do CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14, foram submetidas ao ensaio de pozzolanicidade para cimento Portland pozzolânico, conforme a NBR 5753 (ABNT, 2016). Este ensaio se faz necessário nestes cimentos para avaliar se a presença de CBCA foi efetiva na reatividade dos cimentos, ou se o efeito de diluição descaracteriza a pozzolanicidade destes. Cabe ressaltar que o CP-REF e o CP-FC14 não foram avaliados quanto a esta propriedade por não conterem adições minerais passíveis de atividade pozzolânica.

O ensaio foi realizado pela ABCP seguindo o método de Fratini, que busca determinar a concentração de íons cálcio e íons hidroxila presentes na solução ensaiada através de titulações ácido-base. O procedimento consistiu em misturar 20 g do cimento em estudo com 100 ml de água destilada e, posteriormente, manter essa solução vedada em estufa a 40°C. Com 8 dias, as amostras foram retiradas e filtradas para determinação da concentração de OH^- e Ca^{2+} utilizando ácido clorídrico e EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), respectivamente.

3.4 Aplicação em pastas

Neste trabalho, pastas foram confeccionadas com os cimentos compostos produzidos com CBCA e FC, como vistos anteriormente, mantendo-se uma mistura de referência, sem adições, e fixando a relação água/cimento (a/c) em 0,40, de modo a avaliar os efeitos das adições minerais na hidratação das pastas. A água utilizada, fornecida pela concessionária Águas do Paraíba, responsável pelo abastecimento da rede pública do município de Campos dos Goytacazes, passou por processo de deionização antes de ser empregada na confecção das pastas. Além disso, um aditivo superplastificante (SP) a base de éter carboxílico modificado (Glenium 51, Basf) foi

utilizado, o qual possui massa específica de 1210 kg/m^3 e teor de sólidos de 28,9% (em massa). O teor de SP empregado foi fixado para todas as pastas produzidas em 0,020%, em relação à massa de material cimentício.

As pastas foram preparadas por um processo padronizado, que consistiu, primeiramente, na mistura da água com o aditivo superplastificante, seguida da adição do material cimentício e mistura manual com espátula por 30 segundos. Iniciou-se, então, a mistura mecânica com misturador elétrico (Hamilton Beach) em baixa velocidade por mais 30 segundos e, por fim, mais um minuto de mistura mecânica em alta velocidade. As pastas foram nomeadas de acordo com os nomes dos cimentos, substituindo o prefixo CP (cimento Portland) por P (pasta), sendo chamadas, portanto, P-REF, P-CB14, P-FC14, P-CB7FC14 e P-CB14FC14.

3.4.1 Reologia

O ensaio de reologia foi realizado em um viscosímetro Brookfield de taxa controlada, modelo DV-3T (Figura 24a), equipado com um eixo de geometria Vane do tipo V-73 (2,53 cm de altura e raio de 0,64 cm) (Figura 24b). O programa RHEOCALCT foi utilizado para obtenção e análise dos dados. Após o procedimento de mistura padronizado, citado anteriormente, a pasta foi mantida em repouso, sendo o ensaio iniciado precisamente após 10 minutos contados a partir do contato da água com o cimento, com uma rápida mistura mecânica por 30 segundos em velocidade alta antes da imersão no equipamento.

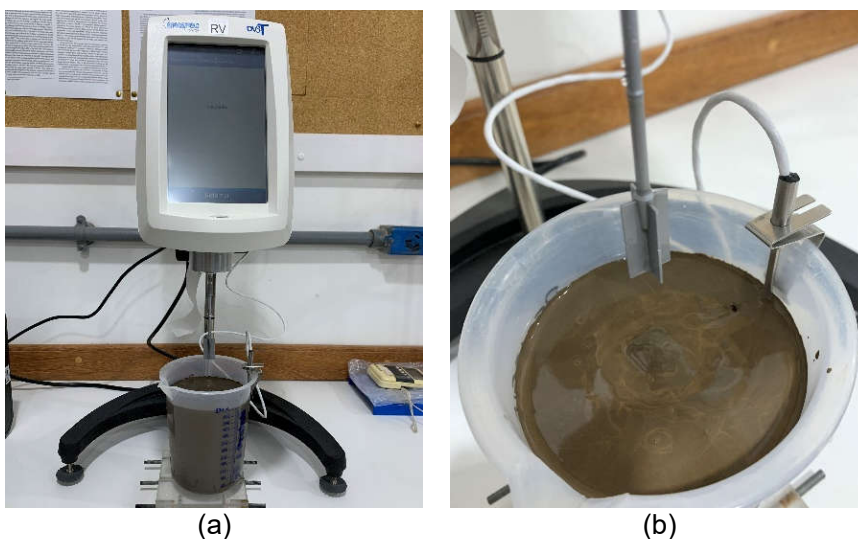


Figura 24: Viscosímetro Brookfield DV-3T (a) acoplado com eixo de geometria Vane (b) - Nexmat/LECIV/UENF.

Baseado no procedimento de Cordeiro *et al.* (2016a), cerca de 600 mL de pasta fresca foi inserida em um béquer e posicionado no equipamento de ensaio com o eixo Vane centralizado na amostra. O histórico de carregamento consistiu em um estágio de pré-cisalhamento por 4 min, seguido por uma ascensão de 0,2 a 48 s⁻¹ por 1 min e, finalmente, uma curva descendente, de 48 a 0 s⁻¹ por mais 1 min, como mostra a Figura 25. Os testes foram realizados com réplica e em temperatura ambiente de 24°C. Os parâmetros reológicos obtidos foram ajustados usando o modelo de Bingham, para o qual existe uma relação linear entre as tensões de cisalhamento e taxa de cisalhamento, conforme a Equação 13.

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (13)$$

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é tensão de escoamento (Pa);

$\dot{\gamma}$ é taxa de cisalhamento (1/s);

μ é a viscosidade plástica (Pa.s).

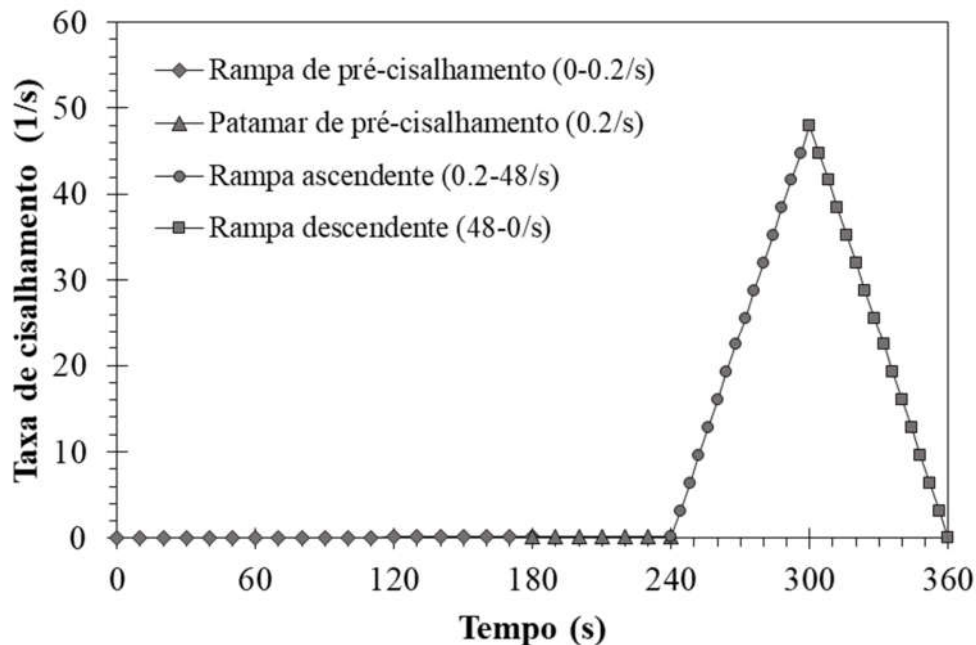


Figura 25: Histórico de carregamento para o ensaio de reologia.

Depois da execução do ensaio de reologia, as pastas foram submetidas a avaliação da área de espalhamento pelo ensaio de miniabatimento de cone, conforme

o método de Kantro (1980). O procedimento consistiu em preencher o molde tronco de cone, de 60 mm de altura, 20 mm de diâmetro superior e 40 mm de diâmetro inferior, com pasta até o topo e, em seguida, remover o molde, verificar a abertura diametral da pasta em duas direções (Figura 26) e calcular a área de espalhamento com esses valores. Este ensaio foi executado com réplica e há exatos 20 minutos do contato da água com o cimento, com uma rápida mistura mecânica por 30 segundos em velocidade alta antes da realização do ensaio. Ressalta-se que não foram estabelecidos padrões de espalhamento, sendo analisadas as diferenças relativas as pastas de cada cimento.

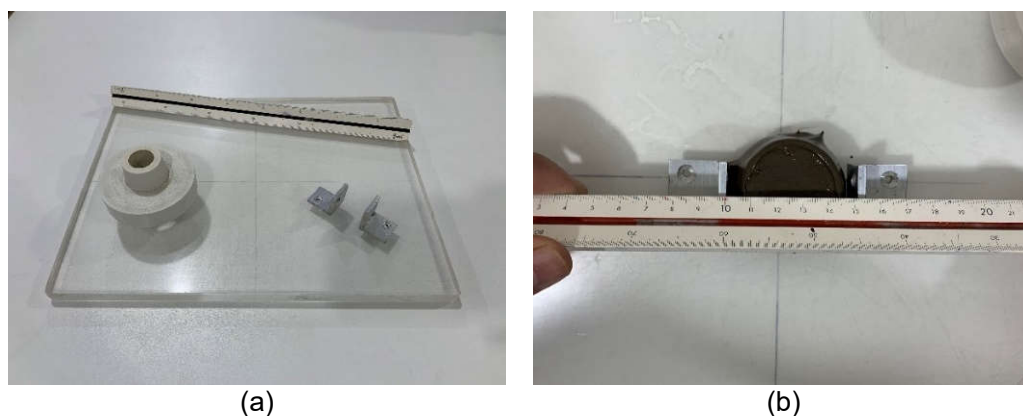


Figura 26: Equipamentos para ensaio de miniabatimento de Kantro (a); leitura do diâmetro (b).

3.4.2 Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica foi um dos ensaios utilizados para avaliação da hidratação das pastas produzidas com os cimentos compostos desta pesquisa. Para realização deste ensaio, utilizou-se um calorímetro de dois canais da Calmetrix, modelo I-CAL 2000, do Nexmat/LECIV/UENF (Figura 27). Cerca de 50 g de cada pasta fresca foi adicionada aos recipientes e acoplados aos canais do calorímetro após 3 minutos do contato da água com o cimento, sendo a homogeneização mecânica das pastas realizada fora do calorímetro. As amostras foram monitoradas por 72 h, com temperatura constante de 25°C. Ao final do processo, as curvas de taxa de evolução de calor e de calor acumulado em função do tempo foram obtidas para as pastas com cada tipo de cimento.

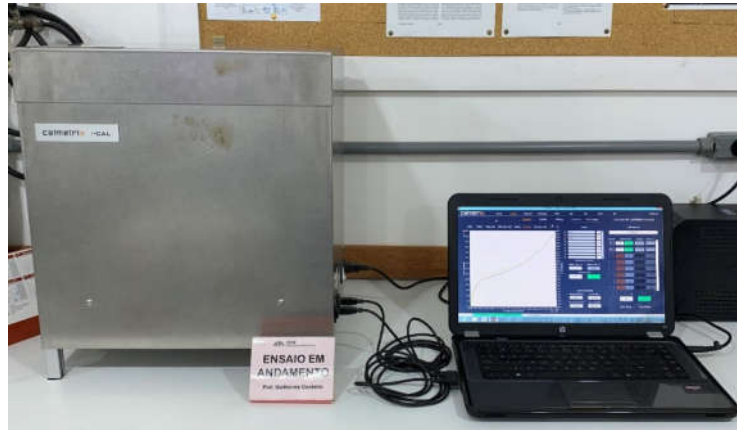


Figura 27: Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 - Nexmat/LECIV/UENF.

3.4.3 Retração química

Segundo a ASTM C1608 (2017), a retração química é a mudança de volume que acompanha a hidratação do cimento, uma vez que os produtos de hidratação ocupam menos volume físico do que os reagentes. Seguindo as recomendações da norma americana, o ensaio foi executado inserindo uma camada de pasta em um frasco de vidro, que posteriormente foi preenchido com água deionizada e, então, vedado com uma rolha com um orifício central, ao qual fica acoplado um tubo capilar graduado de 1 mL. Uma gota de óleo de parafina colorido foi inserida para evitar a evaporação de água do tubo durante o ensaio e facilitar as leituras (Figura 28a). As amostras foram mantidas em banho térmico à temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por sete dias, com monitoramento por uma câmera digital com registro de imagens a cada 30 minutos, iniciando a contagem após 1 hora da moldagem da pasta, conforme Figura 28b. Por fim, a retração química foi calculada conforme a Equação 14, sendo realizadas 3 réplicas deste ensaio para certificação do resultado.

$$CS_{(t)} = \frac{h_{(t)} - h_{(60min)}}{M_{cim}} \quad (14)$$

Onde:

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

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

$h_{(60min)}$ é o nível de água no tubo capilar após 1 hora (mL);

M_{cim} é a massa de cimento (g), calculada pela Equação 15.

$$M_{cim} = \frac{M_{frasco+pasta} - M_{frasco}}{1.0 + a/c} \quad (15)$$

Onde:

$M_{\text{frasco+pasta}}$ é a massa do frasco com a pasta adicionada (g);

M_{frasco} é a massa do frasco vazio (g);

a/c é a relação água/cimento em massa da pasta (0,40).



(a)



(b)

Figura 28: Ensaio de retração química: detalhe do frasco de ensaio (a); amostras em banho térmico monitorado por câmera digital (b).

3.5 Aplicação em argamassas

Ensaaios de resistência à compressão, absorção de água e durabilidade ao ataque ácido foram realizados em argamassas para avaliação da influência da substituição de clínquer pelas adições minerais nessas propriedades. As argamassas foram dosadas com os cinco cimentos produzidos nessa pesquisa, areia normal do IPT (ABNT NBR 7214, 2015) e água deionizada, com relação areia/cimento de 3,0 e a/c de 0,48. Assim como nas pastas, um aditivo superplastificante (Glenium 51, Basf) foi empregado para auxiliar na moldagem, sendo fixado o teor de 0,012% de SP em relação à massa de material cimentício para todas as misturas, de modo a investigar a diferença entre as argamassas com os diferentes cimentos produzidos sem alterações de dosagens. Um misturador de bancada (Figura 29) foi usado para homogeneização das argamassas, seguindo os seguintes passos:

- Mistura da água e SP na cuba do misturador;
- Adição do cimento (de referência ou composto) e mistura manual por 30 segundos;
- Mistura mecânica da pasta por 30 segundos, em velocidade baixa;
- Adição da areia e mistura mecânica por 30 segundos, em velocidade baixa;
- Aumento para velocidade alta e mistura mecânica da argamassa por 1 minuto;

- Repouso da argamassa por 90 segundos, efetuando a limpeza das bordas da cuba com ajuda de espátula e tampando a cuba com pano úmido;
- Mistura mecânica final por 1 minuto, em velocidade alta.



Figura 29: Misturador de bancada para argamassas - Nexmat/LECIV/UENF.

As argamassas também foram nomeadas a partir da substituição do prefixo CP (cimento Portland) por A (argamassa) de acordo com os nomes dos cimentos, sendo chamadas A-REF, A-CB14, A-FC14, A-CB7FC14 e A-CB14FC14. Depois de preparadas, as argamassas foram submetidas a ensaio de consistência em mesa de espalhamento (Figura 30a), seguindo as recomendações do anexo A da NBR 7215 (ABNT, 2019). Os diâmetros foram aferidos em duas direções perpendiculares e a média foi usada para determinação da consistência (Figura 30b). Para garantir uma boa trabalhabilidade para moldagem dos corpos de prova, foi estabelecido um índice mínimo de consistência de 150 mm.



(a)



(b)

Figura 30: Mesa de espalhamento com molde e soquete metálicos (a); ensaio de consistência (b).

3.5.1 Resistência à compressão

No ensaio de resistência à compressão, corpos de prova cúbicos, com arestas de 50 mm, foram moldados seguindo as recomendações da ASTM C109 (2016). A moldagem foi feita em duas camadas, sendo aplicados 15 golpes com soquete metálico em cada camada e realizada vibração mecânica em mesa vibratória por 40 segundos na primeira camada e por 1 minuto na segunda. Em seguida, as amostras foram mantidas em caixa úmida por 24 horas e desmoldadas após esse período, sendo levadas à cura submersa em água saturada de cal até as idades de ensaio. Três corpos de prova de cada mistura foram rompidos aos 7, 28 e 84 dias para obtenção da resistência média nessas idades. Para tanto, utilizou-se a prensa Shimadzu UH-F500kNI do LECIV/UENF (Figura 31), com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min.



Figura 31: Prensa Shimadzu UH-F500kNI para execução de ensaio de resistência à compressão.

3.5.2 Absorção de água por imersão

Este ensaio foi executado seguindo adaptações da NBR 9778 (ABNT, 2009), utilizando quatro corpos de prova cilíndricos, de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura, para cada mistura. Os corpos de prova foram moldados seguindo os mesmos procedimentos dos corpos de prova cúbicos do ensaio de resistência, sendo mantidos em cura submersa em água saturada de cal até os 28 e 84 dias de idade, quando o ensaio foi executado. Os corpos de prova foram retirados da cura para registrar sua massa imersa, tomando o cuidado de manter as amostras imersas em água durante todo o processo (Figura 32a). Em seguida, a superfície dos corpos de prova foi enxugada com auxílio de um pano úmido, sendo registrada sua massa saturada de

superfície seca (Figura 32b). Por fim, os corpos de prova foram levados a estufa a 60°C até constância de massa (7 dias), sendo registrada sua massa seca (Figura 32c). Em posse desses valores, pode-se calcular a absorção (A), o índice de vazios (I_v) e a massa específica real da amostra (ME) pelas Equações 16, 17 e 18, respectivamente:

$$A = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (16)$$

$$I_v = \frac{M_{sat} - M_i}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (17)$$

$$ME = \frac{M_s}{M_s - M_i} \quad (18)$$

Sendo:

A é a absorção de água por imersão (%);

M_{sat} é a massa da amostra saturada em água com superfície seca (g);

M_s é a massa da amostra seca em estufa (g);

I_v é o índice de vazios (%);

M_i é a massa da amostra saturada e imersa em água (g);

ME é a massa específica real (kg/m^3).

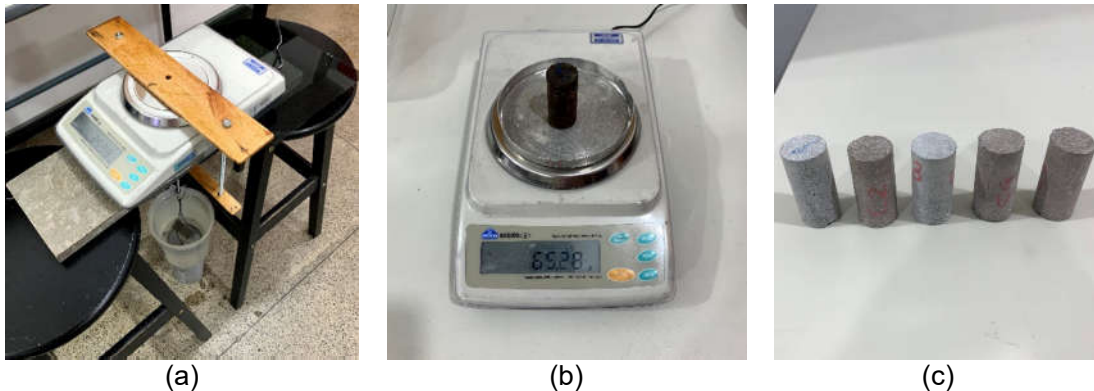


Figura 32: Registro das massas imersa (a), saturada superfície seca (b) e seca em estufa (c).

3.5.3 Durabilidade ao ataque ácido

Para o ensaio de durabilidade, três corpos de prova cúbicos foram confeccionados para cada mistura, assim como para o ensaio de resistência à compressão, além de três corpos de prova prismáticos, com dimensões de 25x25x285 mm, e outros 4 cilíndricos, de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Todos esses corpos de prova foram expostos ao ataque ácido por 56 dias após 28 dias de cura em água saturada de cal, baseado nos procedimentos propostos por Paiva (2016) e Khan *et al.* (2019). As argamassas de cada mistura foram imersas em solução com

concentração de 1,5% de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com pH de $1 \pm 0,5$, o que representa um ambiente altamente agressivo (KHAN *et al.*, 2019). Recipientes plásticos de polipropileno foram utilizados de modo a manter o volume de corpos de prova: solução em 1:4, conforme a Figura 33a e 33b. A temperatura ambiente foi fixada em 23°C e o pH da solução foi medido semanalmente para que fosse mantido o limite proposto de 1,5, sendo trocada a solução sempre que atingido esse limite, o que ocorreu a cada duas semanas de ensaio. Durante todo o período de ataque, os corpos de prova foram avaliados quanto as variações de massa (corpos de prova cúbicos) e comprimento (corpos de prova prismáticos) duas vezes por semana, conforme as Equações 19 e 20 recomendadas pela ASTM C267 (2001) e ASTM C1012 (2018), respectivamente. A variação de comprimento foi lida com auxílio de um medidor de variação dimensional constituído de pórtico metálico e relógio comparador com precisão de 0,001 mm, como mostra a Figura 34.



Figura 33: Exposição dos corpos de prova ao ataque ácido: cúbicos e cilíndricos (a); prismáticos (b)



Figura 34: Leitura da variação dimensional dos corpos de prova prismáticos.

$$\Delta M_t = \frac{M_{sss,t} - M_{sss,i}}{M_{sss,i}} \cdot 100 \quad (19)$$

$$\Delta L_t = \frac{L_{sss,t} - L_{sss,i}}{L_{inv}} \cdot 100 \quad (20)$$

Onde:

ΔM_t é a variação de massa no tempo (%);

$M_{sss,t}$ é a massa saturada superfície seca determinada no tempo t (g);

$M_{sss,i}$ é a massa saturada superfície seca inicial (g);

ΔL_t é a variação de comprimento (%);

$L_{sss,t}$ é o comprimento do corpo de prova na condição saturada superfície seca determinada no tempo t (mm);

$L_{sss,i}$ é o comprimento do corpo de prova na condição saturada superfície seca inicial (mm);

L_{inv} é o comprimento nominal da barra invar de 250 mm.

Ao fim dos 56 dias de ataque ácido, os corpos de prova cilíndricos com 84 dias de idade foram submetidos a um novo ensaio de absorção de água, como explicado no item 3.5.2, com o objetivo de avaliar a influência do ataque ácido nessa propriedade. Os resultados de absorção das argamassas que sofreram o ataque foram comparados aos das argamassas de 84 dias de idade que não foram expostas ao ácido. Da mesma forma, os corpos de prova cúbicos foram rompidos ao final do período de exposição para avaliar o efeito do ataque ácido na resistência à compressão das misturas cimentícias, seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1, sendo os resultados comparados aos das argamassas de mesma idade que não sofreram o ataque. Nesse caso, duas faces paralelas dos corpos de prova foram preparadas antes do ensaio de compressão. Essas faces foram regularizadas com uma camada de gesso de alta resistência (Figura 35a) e, em seguida, foram lixadas (Figura 35b) para manter o paralelismo entre as faces e a superfície plana para aplicação da carga durante o ensaio (Figura 35c).

Após a ruptura dos corpos de prova cúbicos, observou-se a formação de uma camada degradada aderida a superfície das amostras. Para avaliar a espessura média dessa camada, a face rompida dos corpos de prova foi fotografada e as imagens foram analisadas utilizando o *software* ImageJ.

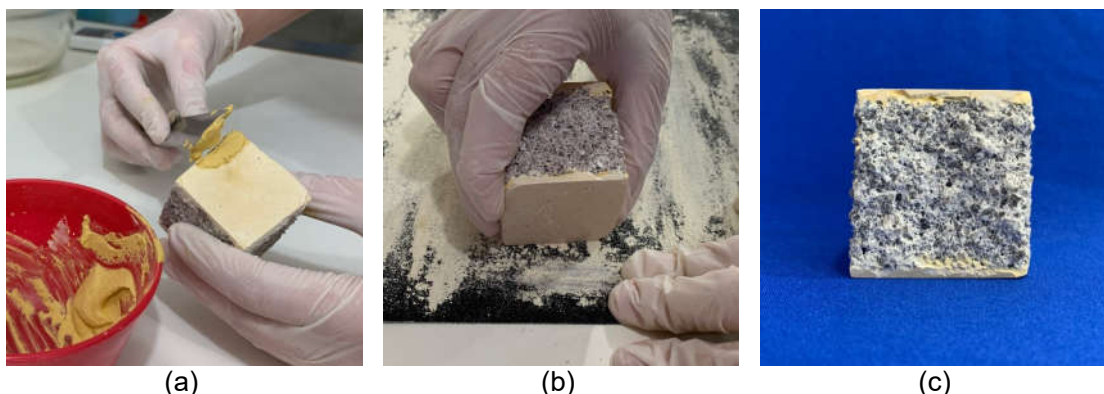


Figura 35: Preparo dos corpos de prova após o ataque ácido: camada de gesso (a); regularização da superfície (b) e; aspecto final (c).

3.5.4 Análise estatística dos resultados experimentais

Os resultados experimentais dos ensaios com argamassas foram avaliados estatisticamente com emprego do modelo para Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), onde são aplicados os princípios de casualização e repetição. Primeiramente, os resultados para as diferentes amostras foram comparados através de Análise de Variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). Quando encontradas diferenças significativas entre as amostras, realizou-se a comparação múltipla de médias por meio do teste de Duncan, o qual permite identificar quais das amostras diferem entre si, admitindo-se como hipótese básica a igualdade entre as médias.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais

A seguir, estão apresentados os resultados de caracterização do clínquer, sulfato de cálcio e das adições minerais (CBCA e FC) deste estudo, obtidos a partir da metodologia descrita no capítulo anterior (item 3.2).

4.1.1 Clínquer e sulfato de cálcio

Como visto anteriormente, o clínquer e o sulfato de cálcio foram empregados em conjunto na produção dos cimentos dessa pesquisa. Preliminarmente, eles passaram pelo processo de caracterização através de ensaios de composição química e difração de raios X. Destaca-se que, como foram moídos em conjunto, não foi obtida a distribuição granulométrica desses materiais em separado, sendo os resultados de granulometria apresentados para os cimentos no item 4.2.

A Tabela 5 apresenta a composição química e a perda ao fogo do clínquer e do sulfato de cálcio. Os óxidos encontrados estão de acordo com o esperado dentro do conhecimento que se possui desses materiais. No caso do clínquer, os principais componentes foram CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Os teores encontrados para os dois últimos componentes foram similares aos observados na literatura, no entanto, para os dois primeiros houve uma divergência de valores. Nota-se que o clínquer em estudo possui teores mais elevados de CaO (71,5%) do que é comumente observado em outras pesquisas, que fica em torno de 67% (TAYLOR, 1997; TSIVILIS *et al.*, 2000; COSTA *et al.*, 2013; DHANDAPANI *et al.*, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2019; YOUNG e YANG, 2019). Em contrapartida, há uma deficiência no teor de SiO_2 (14,2%) quando comparado aos resultados relatados nestes mesmos trabalhos (em torno de 22%). Destaca-se que o clínquer não foi rejeitado pois o emprego da CBCA tende a aumentar o teor de SiO_2 dos cimentos, uma vez que este é principal constituinte da cinza. A baixa perda ao fogo do clínquer (0,8%) se deve à elevada temperatura de clinquerização e indica eficiência na produção do material e mínima contaminação por matéria orgânica. Cabe lembrar que valores elevados de perda ao fogo podem retardar a hidratação cimentícia, o que não se aplica ao material deste trabalho.

Tabela 5: Composição química do clínquer e do sulfato de cálcio (% em massa).

Composição	Clínquer	Sulfato de Cálcio
CaO	71,5	52,3
SiO ₂	14,2	4,5
Al ₂ O ₃	5,2	-
Fe ₂ O ₃	5,7	0,1
K ₂ O	0,6	-
SO ₃	1,7	40,6
TiO ₂	0,3	-
MnO	0,1	-
Perda ao Fogo	0,8	2,6

A Figura 36 mostra o difratograma de raios X do clínquer, onde foram identificadas as suas quatro fases como principais constituintes: alita, belita, aluminato tricálcico e ferrita. Importante ressaltar a existência de picos comuns para duas ou mais fases desse material, como relatado também por outros autores (FARES *et al.*, 2019; YOUNG e YANG, 2019; MOREIRA e REGO, 2020).

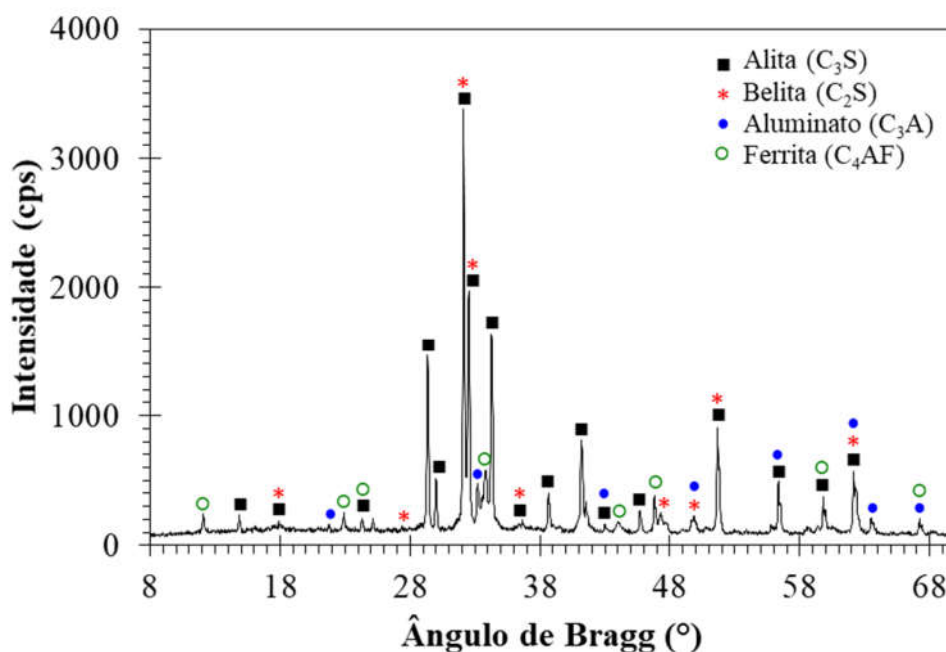


Figura 36: Difratograma de raios X do clínquer.

Por sua vez, o difratograma de raios X do sulfato de cálcio (Figura 37) indicou a presença de duas fases: hemidrato e anidrita. A primeira fase é a forma semi-hidratada do sulfato de cálcio (CaSO₄.1/2H₂O), enquanto a segunda é a sua forma desidratada (CaSO₄). A presença dessas duas fases se deu em virtude da secagem em estufa do material, até massa constante, antes da moagem. Porém, o contato com

a umidade do ar resultou na hidratação parcial da amostra e, por isso, nem todo material ficou completamente desidratado.

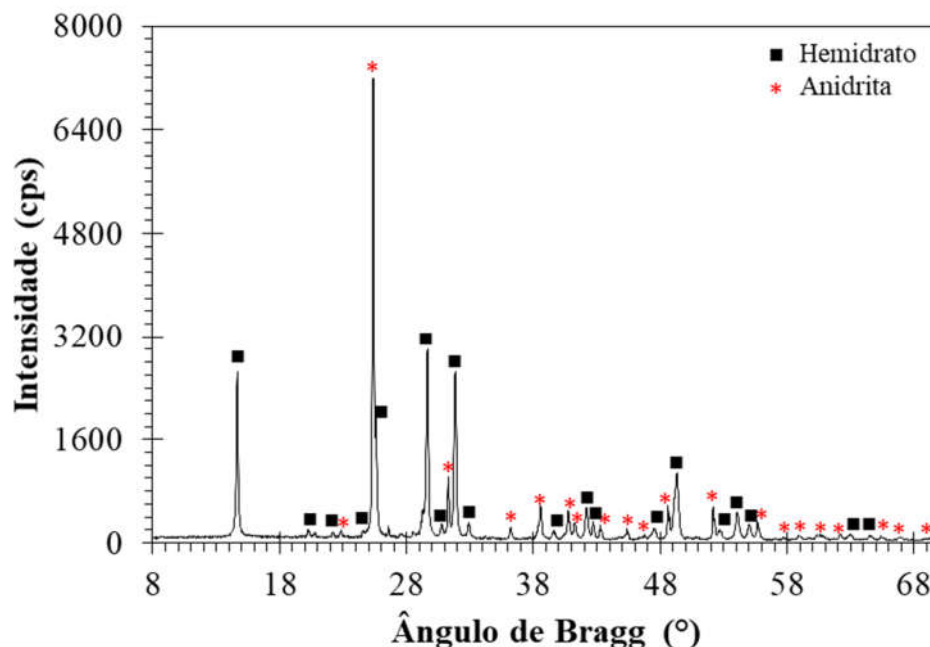


Figura 37: Difratoograma de raios X do sulfato de cálcio.

4.1.2 Adições minerais

A cinza do bagaço e o fíler calcário também foram submetidos a ensaios de caracterização antes da aplicação nos cimentos compostos. Primeiramente, realizou-se o ensaio de granulometria à laser, necessário para determinação dos tempos de moagem de cada um dos materiais da pesquisa. É importante lembrar que o intuito foi obter uma cinza ultrafina (com D_{50} menor ou igual a $10\ \mu\text{m}$) e aproximar ao máximo a granulometria do FC à da CBCA, para que os resultados de outros ensaios pudessem ser comparados, minimizando o efeito do tamanho das partículas. Como visto anteriormente, os tempos de moagem adotados foram de 120 minutos para a CBCA e de 60 minutos para o FC. Na Figura 38 encontram-se as curvas granulométricas dos materiais nesses tempos de moagem. Houve um comportamento muito similar entre as duas adições até a massa passante acumulada de 50% (D_{50}), onde o FC começou a apresentar dimensões superiores às da CBCA.

Ressalta-se que a curva obtida para a CBCA mostrou comportamento e resultados semelhantes aos encontrados por Barroso (2011) para uma cinza do bagaço coletada em um reator de fuligem e moída com as mesmas condições aplicadas neste trabalho. Vale frisar, ainda, que os resultados de tamanhos de

partículas da CBCA foram coerentes com os observados na literatura para cinzas do bagaço caracterizadas como materiais pozolânicos (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2009a; CORDEIRO *et al.*, 2018; ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019). Por sua vez, o fíler calcário apresentou características físicas similares às encontradas por Millán-Corrales *et al.* (2020).

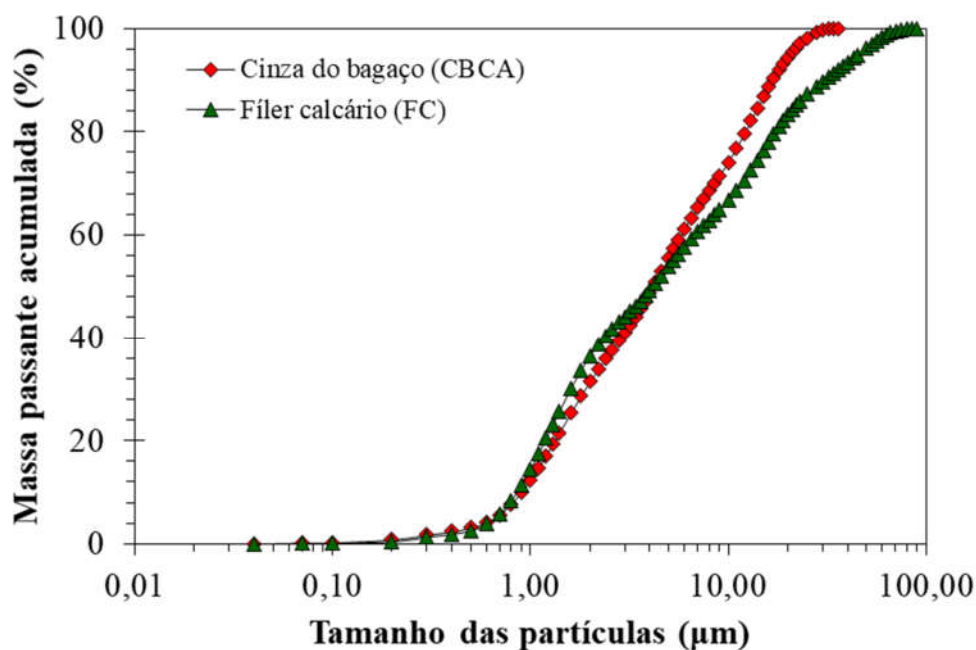


Figura 38: Distribuição granulométrica das adições minerais.

A Tabela 6 mostra os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} obtidos para as adições minerais desse estudo. Como esperado, os valores de D_{50} para a CBCA e o FC foram muito próximos, permitindo uma comparação adequada da influência desses materiais como adições nos cimentos compostos. Contudo, o D_{90} da CBCA foi menor que do FC, indicando a maior presença de partículas finas na cinza após a moagem devido à baixa resistência das partículas celulares desse material (CORDEIRO *et al.*, 2016b). Na mesma tabela estão os resultados de massa específica dos materiais, os quais mostraram coerência com os valores encontrados na literatura, tanto para a cinza do bagaço (SALES e LIMA, 2010; ALMEIDA, 2020) quanto para o fíler calcário (SENHADJI *et al.*, 2014; DE SENSEALE e VIACAVA, 2018).

Tabela 6: Características físicas das adições minerais.

Adição Mineral	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	Massa específica (g/cm^3)
CBCA	0,90	4,18	16,77	2,61
FC	0,85	4,17	30,74	2,77

A Tabela 7 apresenta os resultados de superfície específica BET e volume total de poros das adições. Nota-se que, mesmo com valores de D_{50} muito próximos, a superfície específica da CBCA foi muito superior à do FC. Isso pode ser justificado pelo maior volume de poros da cinza, ou seja, a sua estrutura celular é mais porosa (PAYÁ *et al.*, 2002; CORDEIRO *et al.*, 2009b). Esses resultados foram similares aos observados por outros autores (JOSHAGHANI e MOEINI, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2018; ANDREÃO *et al.*, 2019). Ressalta-se que a elevada superfície específica é uma propriedade desejável para materiais pozolânicos, uma vez que está relacionada ao aumento da reatividade.

Tabela 7: Superfície específica BET e volume de poros das adições minerais.

Adição Mineral	Superfície específica BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)
CBCA	17 ± 2	$0,040 \pm 0,001$
FC	5 ± 1	$0,010 \pm 0,001$

As isotermas de adsorção de nitrogênio da CBCA e do FC estão apresentadas na Figura 39. Conforme as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os dois materiais foram classificados como tipo II, ou seja, materiais pouco porosos, no caso do FC, ou macroporosos, como a CBCA. Em relação à CBCA, nota-se a presença do ponto B bem definido, o que indica a presença de microporos (THOMMES *et al.*, 2015).

Identifica-se, ainda, a ocorrência de histerese do tipo H3 durante a dessorção de nitrogênio pela cinza do bagaço, indicando a presença de mesoporos interconectados com dimensões e formas variadas (VIEIRA *et al.*, 2020). Ou seja, pode-se dizer que os materiais apresentaram poros nas três faixas de classificação: microporos (menor que 2 nm), mesoporos (entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm). A maior adsorção de gás pela CBCA em comparação ao FC justifica a sua maior superfície específica.

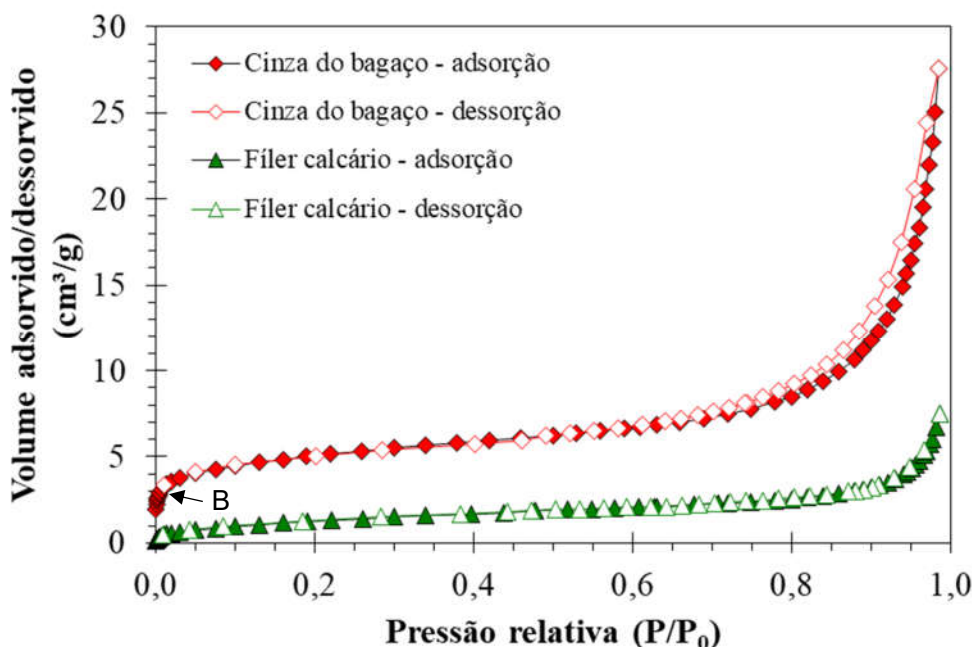


Figura 39: Isotermas de nitrogênio adsorvido/dessorvido para as adições desse estudo.

A composição química e perda ao fogo das adições minerais estão apresentadas na Tabela 8. Ressalta-se que estão expostos os resultados da cinza *in natura* e após o beneficiamento (denominada CBCA) do material por fracionamento densimétrico, requeima autógena e moagem. Pode-se dizer que os tratamentos empregados tiveram efeito positivo na composição da CBCA, reduzindo a perda ao fogo e aumentando o teor de SiO₂, principal constituinte da cinza.

Tabela 8: Composição química das adições minerais (% em massa).

Composição	Cinza <i>in natura</i>	CBCA	FC
CaO	3,9	3,4	52,8
SiO ₂	43,5	53,8	3,7
Al ₂ O ₃	12,4	18,1	-
Fe ₂ O ₃	6,4	10,8	1,8
K ₂ O	5,8	4,3	0,5
SO ₃	2,7	2,7	0,6
TiO ₂	1,0	1,0	-
P ₂ O ₅	0,9	1,6	-
MnO	0,2	0,2	-
Perda ao Fogo	23,4	3,9	40,5

Os teores de óxidos obtidos na análise da cinza do bagaço foram coerentes com os de outros trabalhos da literatura (PAYÁ *et al.*, 2002; GANESAN *et al.*, 2007; FRÍAS *et al.*, 2011; JIMÉNEZ-QUERO *et al.*, 2013; CORDEIRO *et al.*, 2018;

ANDREÃO *et al.*, 2019), com exceção do SiO_2 . No caso, o teor de dióxido de silício encontrado na CBCA (53,8%) foi inferior a muitos destes trabalhos, mesmo a cinza tendo passado por processos de beneficiamento, o que indica a heterogeneidade na composição deste material (PAYÁ *et al.*, 2018). Ao avaliar a composição química da CBCA em relação aos requisitos da NBR 12653 (ABNT, 2014), é possível concluir que a CBCA é um material pozzolânico, uma vez que a soma dos percentuais de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 foi igual a 82,8% (superior a 70%), o teor de SO_3 foi igual a 2,7% (inferior a 5%) e a perda ao fogo foi igual a 3,9% (inferior a 6%). É importante destacar que a baixa perda ao fogo foi consequência do processo de requeima, que reduziu o teor de carbono na cinza (CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2018; BARROSO, 2011; ANDREÃO *et al.*, 2019). Pode-se destacar, ainda, a existência de teores significativos de Al_2O_3 (18,1%) e Fe_2O_3 (10,8%), o que justifica a coloração avermelhada da CBCA. Por fim, a presença de contaminantes na cinza, especialmente K_2O (4,3%) e SO_3 (2,7%), está de acordo com o encontrado em outras pesquisas (CORDEIRO e KURTIS, 2017; ANDREÃO *et al.*, 2019).

Finalmente, a composição química do FC confere com o observado na literatura referente aos óxidos encontrados. É importante destacar a elevada perda ao fogo desse material (40,5%), uma vez que se trata de um material carbonático cujo principal componente é o CaCO_3 . Além disso, os estudos bibliográficos mostram uma variação de CaO entre 46 e 56% e uma variação de perda ao fogo entre 37 e 45%, ou seja, os teores encontrados na pesquisa estão de acordo com os observados por outros autores (IRASSAR *et al.*, 2000; TSIVILIS *et al.*, 2000; ANTONI *et al.*, 2012; AVET e SCRIVENER, 2018; DHANDAPANI *et al.*, 2018; MILLÁN-CORRALES *et al.*, 2020; PHAM *et al.*, 2020). O teor de carbonato de cálcio, calculado a partir do CaO , foi de 94% para o FC, acima do mínimo solicitado pela NBR 16697 de 75% (ABNT, 2018).

Em seguida, as adições foram submetidas a análises de difratometria de raios X. A Figura 40 mostra o difratograma da CBCA, onde houve a predominância do quartzo como mineral contaminante, mesmo depois dos processos de beneficiamento da cinza. Isso foi esperado, como relatado na literatura, visto que a requeima da cinza provoca a redução da perda ao fogo, ou seja, carbono amorfo, intensificando a concentração das fases cristalinas presentes no material (CORDEIRO *et al.*, 2018; CORDEIRO *et al.*, 2019). A concentração de quartzo não foi ainda maior devido ao fracionamento densimétrico realizado com a cinza *in natura*, que possibilitou a redução na intensidade e quantidade de picos cristalinos (ANDREÃO *et al.*, 2019).

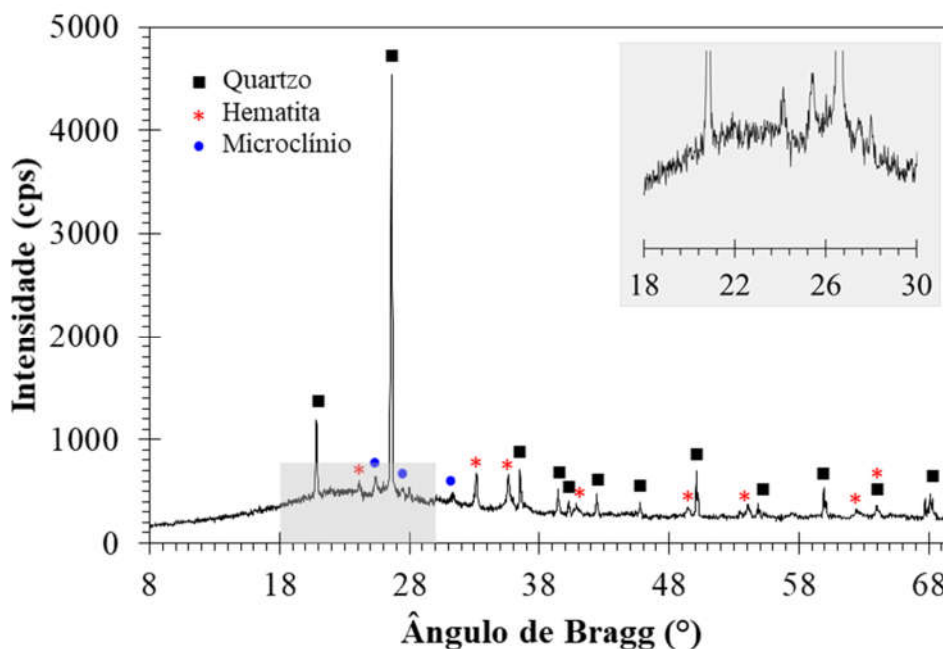


Figura 40: Difratograma de raios X da CBCA.

Ressalta-se que o quartzo é o principal constituinte da areia da região onde se extrai a cana-de-açúcar. No processo de colheita, essa areia se adere à cana e, mesmo após a lavagem, boa parte ainda permanece aderida, o que justifica a presença de quartzo na CBCA (CORDEIRO *et al.*, 2009a). A análise quantitativa por refinamento de Rietveld indicou a concentração de 23,8% de quartzo na composição da CBCA, como mostra a Tabela 9. Os minerais hematita e microclínio também foram observados em quantidades iguais a 3,6% e 0,9%, respectivamente. A presença dessas fases também está relacionada à contaminação pelo solo e foi previamente observada em outras pesquisas (ANDREÃO *et al.*, 2019; BARBOSA e CORDEIRO, 2021).

Vale destacar que a requeima autógena em forno rudimentar foi eficiente em reduzir os teores de carbono sem provocar a cristalização da sílica. Além disso, no destaque da figura pode-se observar a formação de um halo de amorfismo a partir de um desvio da linha de base entre os ângulos 18° e 30°, o que indica a presença de sílica amorfa (CORDEIRO, 2006), que foi confirmada na quantificação por difração de raios X. Conforme mostra a Tabela 9, o teor de material amorfo foi quantificado em 71,7%. Como a perda ao fogo da CBCA foi baixa (3,9%), pode-se dizer que os processos de beneficiamento foram eficientes na produção da CBCA com elevado teor de sílica amorfa. Altos teores de sílica amorfa também foram observados em cinzas do bagaço beneficiadas por Barbosa e Cordeiro (2021), indicando que o

beneficiamento da cinza por processos de requeima e fracionamento foram positivos para produção de cinzas pozolânicas.

Tabela 9: Quantificação das fases presentes na CBCA por análise de Rietveld.

Fase	(%)
Quartzo	23,8
Hematita	3,6
Microclínio	0,9
Amorfos*	71,7

*Amorfos contempla também o carbono indicado na perda ao fogo

Por sua vez, o FC (Figura 41) apresentou como principal fase cristalina a calcita (CaCO_3), como esperado para este material (FARES *et al.*, 2019; CHOUDHARY *et al.*, 2020; SEGURA *et al.*, 2020). A presença de dolomita e muscovita também foi observada, que são contaminantes originados do processo de extração e armazenagem da rocha calcária na pedreira.

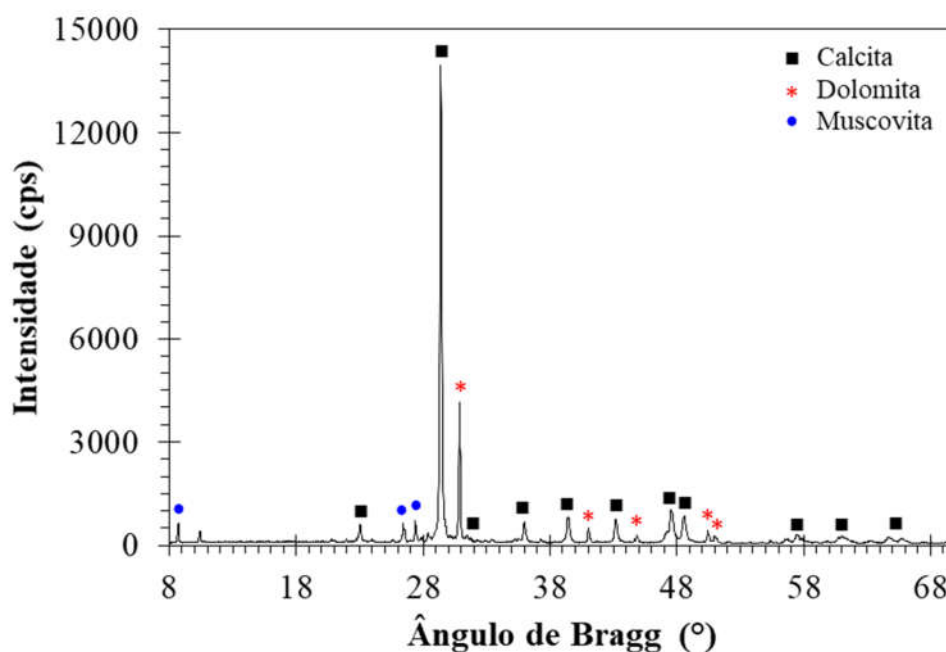


Figura 41: Difratograma de raios X do FC.

As análises de MEV para a CBCA e o FC estão ilustradas nas Figuras 42 e 43, respectivamente. A microscopia da CBCA revelou a presença de partículas de quartzo, marcadas com asterisco vermelho (Figura 42a e Figura 42b), o que corrobora as análises anteriores de DRX. Em relação ao observado antes da moagem (Figura 15), percebe-se que o processamento reduziu consideravelmente a dimensão das

partículas, principalmente as partículas celulares da cinza, que são menos resistentes à quebra do que as partículas de quartzo (CORDEIRO *et al.*, 2016b). A moagem também foi eficiente na quebra de partículas do calcário, sendo perceptível a presença de partículas de tamanhos variados nas microscopias do FC, conforme apresentado na Figura 43a e Figura 43b.

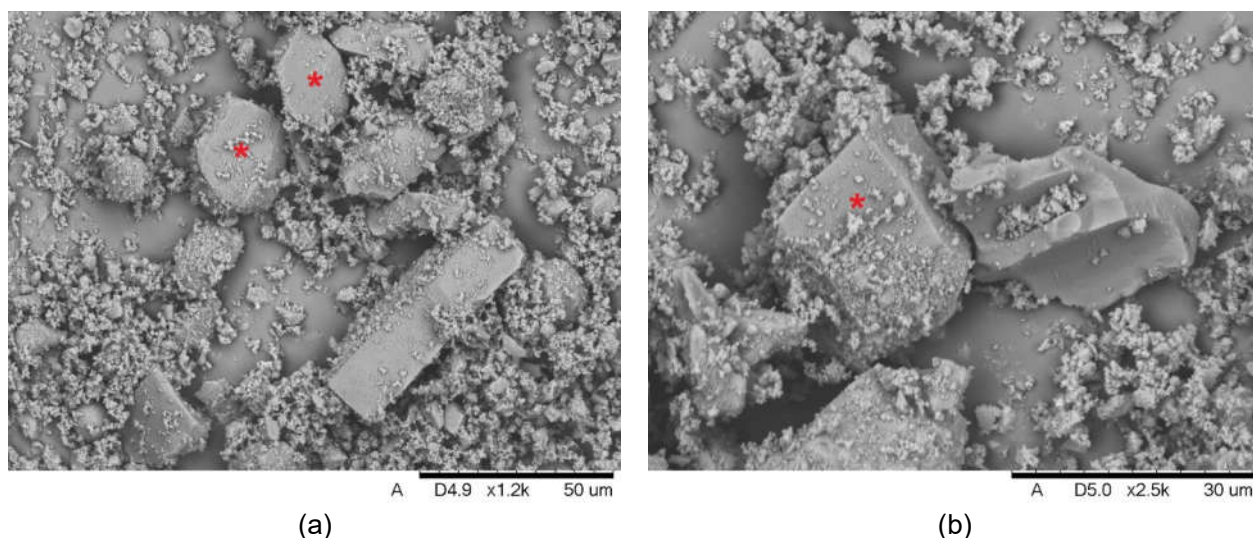


Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura da CBCA com aumentos de 1200 (a) e 2500 (b) vezes. Partícula característica de quartzo marcada por asterisco vermelho.

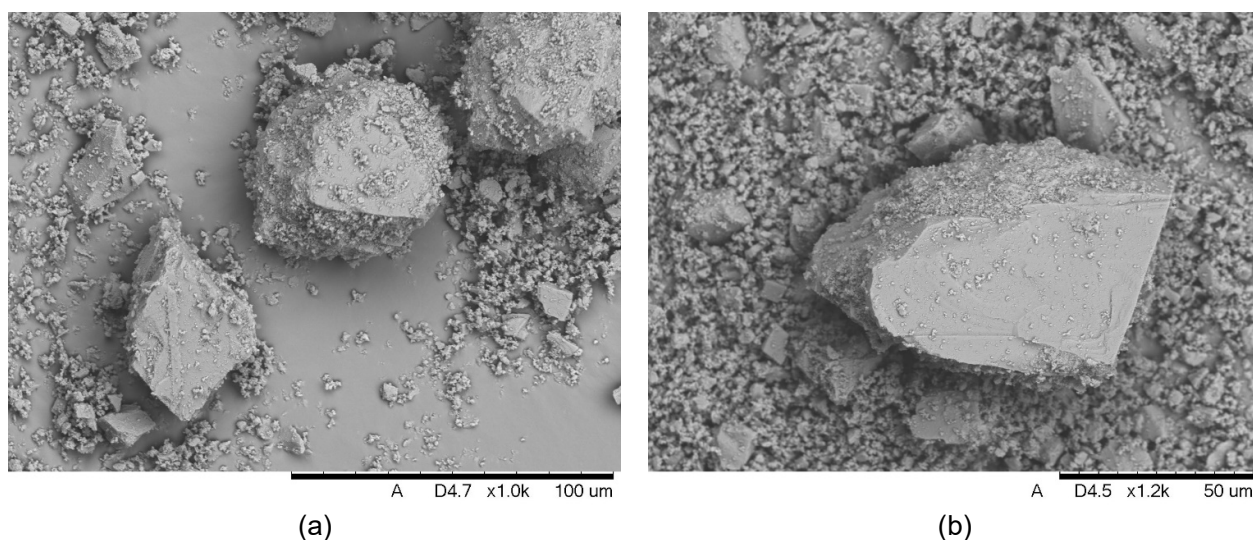


Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do FC com aumentos de 1000 (a) e 1200 (b) vezes.

Finalmente, o resultado do ensaio de índice de atividade pozolânica (IAP), ou índice de desempenho com cimento aos 28 dias, indicou que as argamassas com CBCA apresentaram desempenho médio de 127%, em relação à referência. Dessa forma, a cinza desta pesquisa pode ser considerada um material pozolânico, conforme

os requisitos da NBR 12653 (ABNT, 2015), que impõe um índice de desempenho de, no mínimo, 90%. Esse resultado corrobora com os teores de amorfos da cinza. Com isso, pode-se dizer que os tratamentos empregados para beneficiamento da cinza foram eficientes em proporcionar boa reatividade e classificar a CBCA como material pozolânico.

4.2 Caracterização dos cimentos

Depois de produzidos, os cimentos também foram submetidos à caracterização. Primeiramente, tem-se os resultados de granulometria, conforme a Figura 44. As curvas apresentaram comportamentos muito similares, o que foi importante para garantir a comparação entre os cimentos produzidos. No entanto, a substituição parcial de clínquer pelas adições implicou numa pequena diminuição do D_{50} dos cimentos (Tabela 10), uma vez que a granulometria da CBCA e do FC foram muito inferiores à da mistura de clínquer e sulfato de cálcio (CP-REF). De fato, o D_{50} das adições minerais (item 4.1.2) foi cerca de três vezes menor que do CP-REF, provocando a diminuição desses resultados nos cimentos compostos em relação ao de referência.

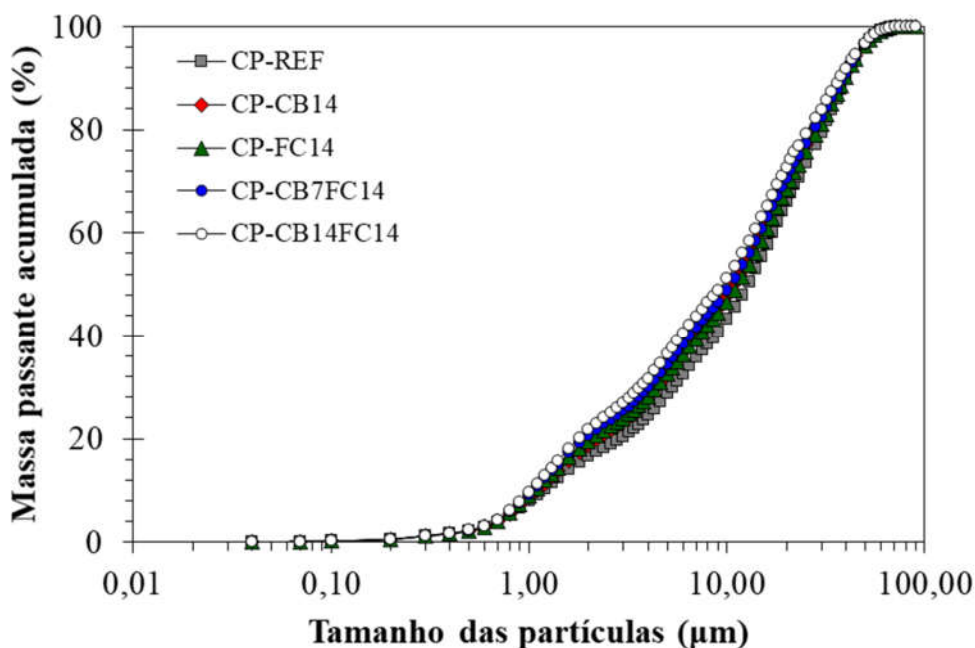


Figura 44: Distribuição granulométrica dos cimentos produzidos.

Tabela 10: Valores de D_{50} , finura Blaine e massa específica dos cimentos produzidos.

Cimento	D_{50} (μm)	Finura Blaine (m^2/kg)	Massa específica (g/cm^3)
CP-REF	12,76	325,17	3,07
CP-CB14	10,93	417,65	2,90
CP-FC14	11,43	405,00	3,01
CP-CB7FC14	10,47	526,53	2,90
CP-CB14FC14	9,50	633,40	2,87

Na Tabela 10 também estão apresentados os resultados de superfície específica, pelo método de Blaine, e de massa específica para os cimentos produzidos nessa pesquisa. Nota-se que a incorporação das adições minerais reduziu a massa específica dos cimentos compostos comparados ao de referência. Isso aconteceu em virtude da substituição do clínquer por materiais de menor massa específica, que é o caso da CBCA e do FC (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Por outro lado, houve um considerável aumento da finura Blaine dos cimentos compostos em comparação ao de referência. Este aumento foi de cerca de 28% para o CP-CB14 e de 25% para o CP-FC14 em comparação ao CP-REF, enquanto que para as misturas ternárias os aumentos foram de 62% e 95% para o CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14, respectivamente. Isso ocorreu devido à menor distribuição granulométrica e à elevada superfície específica das adições minerais, especialmente da CBCA, o que favoreceu o aumento da finura Blaine dos cimentos com adições comparados ao de referência.

Destaca-se que o aumento da finura do cimento pode aumentar a velocidade das reações de hidratação e, conseqüentemente, o ganho de resistência nas primeiras idades. Todavia, a finura também influencia na demanda de água das misturas cimentícias, sendo necessário mais água quanto mais fino é o cimento para se obter uma mesma consistência (NEVILLE, 2016). Para evitar a adição extra de água, que pode ser prejudicial à resistência dos sistemas cimentícios, podem ser adicionados superplastificantes para alcançar a consistência desejada. Dessa forma, mantém-se a trabalhabilidade e o desenvolvimento da resistência.

A Tabela 11 apresenta a composição química e a perda ao fogo dos cimentos. De forma geral, houve pouca variação da composição química com a incorporação das adições. Como esperado, a adição de CBCA favoreceu o aumento no teor de SiO_2 e na perda ao fogo dos cimentos, embora o aumento na perda ao fogo tenha sido mais expressivo nos cimentos com FC, por se tratar de um material carbonático. Isso pode ser melhor observado ao comparar os teores do cimento de referência (CP-REF) aos demais cimentos compostos produzidos com misturas binárias e ternárias dos

materiais. Ainda assim, todos os cimentos respeitaram os requisitos impostos pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para os valores de perda ao fogo, que devem ser inferiores a: 4,5% para o CP I (CP-REF), 8,5% para o CP II-Z (CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14) e 12,5% para o CP II-F (CP-FC14). A norma exige, ainda, teores máximos de SO₃ de 4,5%, o que também foi respeitado por todos os cimentos. Além disso, houve um pequeno aumento nos valores de equivalente alcalino (Na₂O_{eq}) dos cimentos com CBCA devido à presença de K₂O na cinza. Os cimentos CP-CB14 e CP-CB14FC14, que têm os maiores teores de CBCA na composição, apresentaram Na₂O_{eq} superiores a 0,6%, que é o limite sugerido por Neville e Brooks (2010) em cimentos Portland para minimizar o risco de reações álcali-sílica.

Tabela 11: Composição química dos cimentos produzidos (% em massa).

Composição	CP-REF	CP-CB14	CP-FC14	CP-CB7FC14	CP-CB14FC14
CaO	69,96	55,89	68,24	61,18	54,53
SiO ₂	15,72	23,74	12,96	17,46	21,34
Al ₂ O ₃	4,10	7,59	3,26	5,18	5,94
SO ₃	3,62	3,77	3,48	3,55	3,63
Fe ₂ O ₃	4,71	5,62	4,40	4,63	5,12
K ₂ O	0,60	1,32	0,62	0,84	1,21
TiO ₂	0,28	0,42	0,44	0,30	0,42
MnO	0,08	0,11	0,08	0,09	0,11
Na ₂ O _{eq} *	0,39	0,87	0,41	0,56	0,80
Perda ao Fogo	0,91	1,55	6,52	6,77	7,68

$$*Na_2O_{eq} = Na_2O + 0,658.K_2O$$

A Figura 45 apresenta os resultados dos tempos de pega dos cimentos dessa pesquisa. Observa-se que o CP-CB14 apresentou tempos de início e fim de pega superiores ao cimento de referência, indicando que a presença da CBCA no cimento retardou a hidratação. Ganesan *et al.* (2007) também identificaram esse comportamento em cimentos com adição de cinza do bagaço. Esse retardo causado pela adição de CBCA está relacionado ao efeito conjunto de contaminantes (K₂O e SO₃) presentes na cinza (ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019; DE PÁDUA e CORDEIRO, 2021) e da perda ao fogo desse material (CORDEIRO *et al.*, 2018).

Por outro lado, o cimento CP-FC14 apresentou menor tempo de fim de pega que o CP-REF e os demais cimentos compostos. Isso indica que, ao contrário da CBCA, o FC acelerou a hidratação do cimento, o que pode ser relacionado à maior

oferta de pontos para nucleação proporcionada pelas partículas finas do material. Comportamentos similares foram observados por Millán-Corrales *et al.* (2020) em cimentos com adição de pó de calcário. Cabe ressaltar que o tempo de início de pega do CP-FC14 não foi alterado em comparação ao CP-REF, o que sugere a aplicação do FC com impacto mínimo no tempo de pega do cimento (BENTZ *et al.*, 2017).

Houve uma combinação de efeitos das adições no comportamento das misturas ternárias, o que provocou um leve aumento no tempo de início de pega de ambos cimentos. O tempo de fim de pega do CP-CB7FC14 não foi alterado em comparação ao CP-REF, o que pode ser explicado pelos teores de FC maiores que de CBCA para este cimento. Contudo, o CP-CB14FC14 teve o tempo de fim de pega prolongado, assim como o CP-CB14, em virtude dos teores de CBCA mais elevados. Destaca-se que todos os cimentos deste estudo atenderam as especificações da NBR 16697 (ABNT, 2018) para os tempos de pega, que são de, no mínimo, 60 minutos para o início de pega e 600 minutos para o fim de pega.

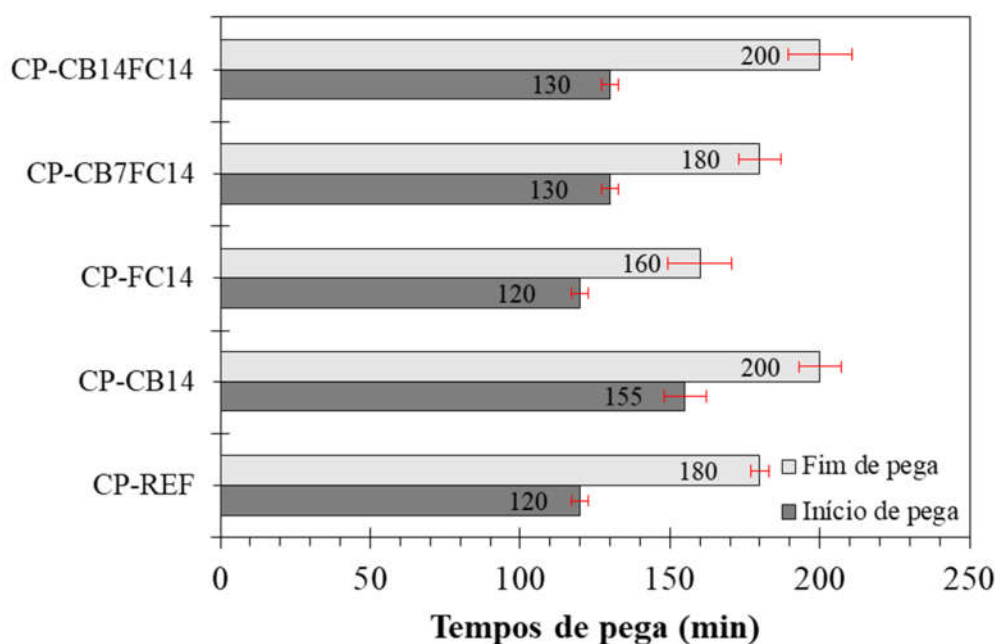


Figura 45: Tempos de pega dos cimentos produzidos.

Como visto anteriormente, a CBCA utilizada foi caracterizada como material pozolânico, contudo, a análise de pozolanicidade dos cimentos produzidos com ela ainda é necessária. Dessa forma, a Figura 46 apresenta os resultados do ensaio de Fratini para os cimentos com adição de CBCA. Todos os três cimentos (CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14) foram classificados como cimentos pozolânicos, ou seja,

todos os três cimentos foram caracterizados como cimentos Portland compostos com materiais pozzolânicos (CP II-Z), conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018). Essa avaliação é importante para esta pesquisa, pois indica a possibilidade de altos teores de substituição do clínquer por adições minerais com características adequadas à norma brasileira.

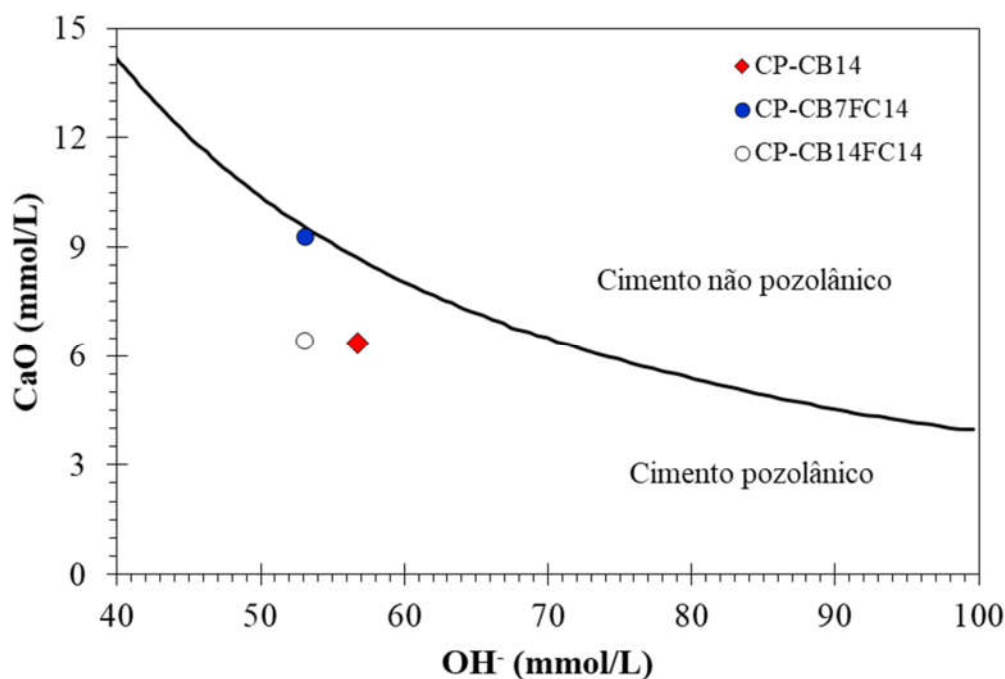


Figura 46: Resultados do ensaio de Fratini para os cimentos CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14.

4.3 Aplicação em pastas

Os resultados e discussões levantados acerca da aplicação dos cimentos em pastas são relatados a seguir. Ressalta-se que foram avaliadas as características reológicas e a hidratação inicial, comparando o desempenho da pasta de referência ao das pastas produzidas com os cimentos compostos deste estudo.

4.3.1 Influência do tipo de cimento nas características reológicas das pastas

A Tabela 12 apresenta as médias de área de espalhamento do ensaio de miniabatimento das pastas produzidas com os cimentos dessa pesquisa. Vale lembrar que os teores de superplastificante e a relação a/c foi mantida constante em todas as pastas, de modo que os resultados representam a influência isolada da substituição de clínquer pelas adições minerais na consistência das diferentes misturas.

Tabela 12: Resultados médios de área de espalhamento (Kantro) das pastas, em cm².

Pasta	Área de espalhamento
P-REF	55,09
P-CB14	21,24
P-FC14	47,48
P-CB7FC14	26,19
P-CB14FC14	19,63

Percebe-se que a incorporação das adições, principalmente da CBCA, causou a diminuição do espalhamento das pastas, tanto na mistura binária quanto nas ternárias. Isso acontece em virtude do menor tamanho de partículas e da elevada superfície específica da cinza, que aumenta a demanda d'água (GANESAN *et al.*, 2007). Esse efeito não foi muito expressivo na mistura binária com FC (P-FC14) mesmo com a elevada finura do cimento, o que se deve ao efeito lubrificante proporcionado por este material (NEVILLE, 2016; BENTZ *et al.*, 2017). De acordo com Bentz *et al.* (2017), a presença de calcita na solução com íons hidroxila pode gerar um meio de repulsão eletrostática entre partículas e, assim, aumentar a fluidez da suspensão.

A ação conjunta das adições também afetou a consistência das misturas ternárias, sendo que o menor espalhamento foi observado para a P-CB14FC14 devido aos maiores teores de adições e a maior finura Blaine do cimento CP-CB14FC14, em relação ao cimento de referência. Embora o CP-CB7FC14 tenha apresentado maior superfície específica que o CP-CB14, a pasta com a mistura ternária apresentou maior espalhamento do que a pasta com a mistura binária, o que se deve aos teores mais elevados de FC no cimento.

Para minimizar o prejuízo à trabalhabilidade das misturas cimentícias, seria necessário aumentar os teores de superplastificante de forma específica para cada pasta, mantendo o espalhamento fixo, por exemplo. No entanto, nesta pesquisa o objetivo foi comparar os efeitos das adições em separado, por isso esse ajuste de dosagem não foi realizado.

A Figura 47 mostra os resultados experimentais obtidos com o viscosímetro Brookfield DV-3T como uma relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para cada pasta. O ajuste dos resultados pelo modelo de Bingham se mostrou adequado para todas as misturas, apresentando uma excelente correlação entre os valores obtidos ($R^2 > 0,99$). Analisando os resultados, nota-se que as pastas com cimentos compostos apresentaram diferentes comportamentos reológicos

comparados à de referência. Essa diferença fica mais evidente na análise dos parâmetros reológicos (τ_0 e μ) apresentados na Tabela 13, obtidos pela média de dois ensaios por pasta.

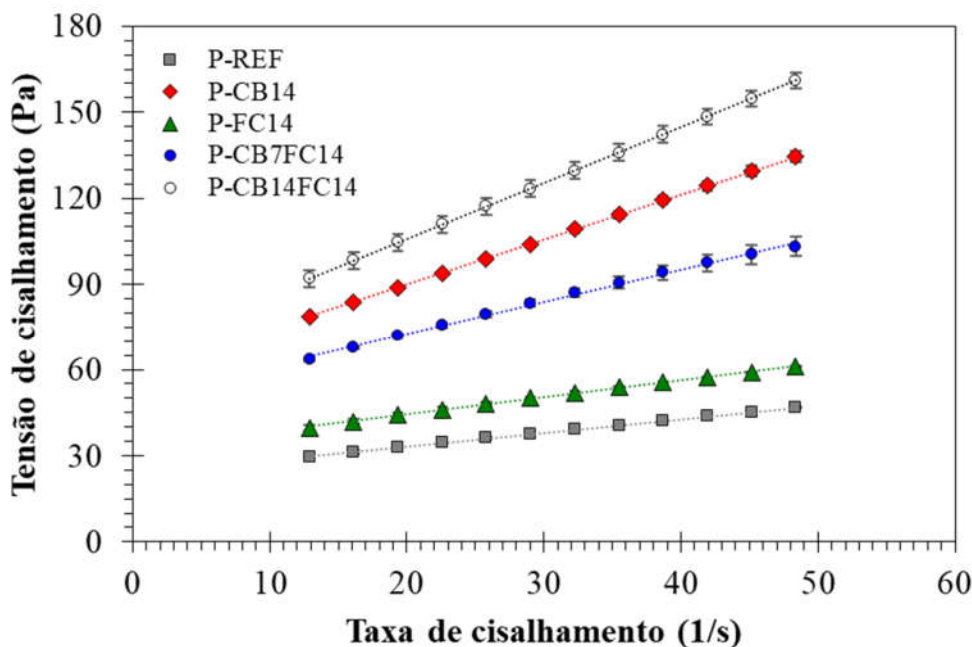


Figura 47: Resultados experimentais do ensaio de reologia obtidos com o viscosímetro Brookfield para as pastas dessa pesquisa.

Tabela 13: Parâmetros reológicos de Bingham das pastas.

Pasta	τ_0 (Pa)	μ (Pa.s)	R ²
P-REF	23,69	0,48	0,9997
P-CB14	58,42	1,57	0,9990
P-FC14	32,48	0,59	0,9988
P-CB7FC14	49,89	1,13	0,9971
P-CB14FC14	67,01	1,94	0,9996

Pode-se afirmar que as duas adições influenciaram as propriedades reológicas das pastas, aumentando tanto a tensão de escoamento quanto a viscosidade plástica do fluido. Isso pode ser explicado pela maior finura Blaine dos cimentos compostos comparados ao de referência. Contudo, esse efeito foi menos expressivo com a adição de FC em comparação à CBCA, o que corroborou os resultados de área de espalhamento. A pasta P-FC14 apresentou parâmetros reológicos menores que as misturas com cinza e próximos ao cimento de referência, o que pode ser explicado pela lubrificação de partículas proporcionada pela adição de FC à mistura. A própria

morfologia das partículas de fíler calcário, de formato mais regular, contribui para a reologia dos sistemas cimentícios. Contudo, esse efeito não foi suficiente para reduzir os parâmetros reológicos abaixo da pasta P-REF devido, provavelmente, à elevada finura do cimento CP-FC14, que é resultado da moagem ultrafina do FC. Em relação à referência, a mistura binária com FC apresentou um aumento de 37% na tensão de escoamento e de 23% na viscosidade plástica.

O aumento dos parâmetros reológicos foi mais expressivo com a presença de CBCA devido à elevada superfície específica da cinza, ou seja, a adição de CBCA aumentou significativamente o τ_0 e a μ das pastas P-CB14, P-CB7FC14 e P-CB14FC14, aumentos acima de 100% em comparação à referência, reduzindo a trabalhabilidade dos sistemas cimentícios. Nas misturas ternárias, o aumento dos parâmetros reológicos foi maior quanto maior o teor de cinza utilizado, ou seja, a pasta P-CB7FC14 apresentou menores valores de τ_0 e μ do que a P-CB14FC14 devido ao efeito lubrificante intensificado pelos maiores teores de FC em relação à CBCA no cimento CP-CB7FC14. Resultados similares foram observados em pastas com a adição de cinza da casca do arroz (CELIK e CANAKCI, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2016a) e em misturas do tipo LC³ (MUZENDA *et al.*, 2020). Cabe ressaltar que o aumento na viscosidade plástica não é um fator negativo para as misturas cimentícias, uma vez que permite a aplicação destes cimentos em misturas mais fluidas evitando a segregação de partículas, como em concretos autoadensáveis e pastas para poços de petróleo.

Assim como nesta pesquisa, Jiménez-Quero *et al.* (2013) também relataram o aumento expressivo nas propriedades reológicas de sistemas cimentícios com CBCA, que foi atribuído à presença de partículas alongadas e angulares na cinza. Por sua vez, Cordeiro *et al.* (2008b) modificaram as dosagens de superplastificante em concretos com adição de cinza do bagaço, mantendo fixo o abatimento do tronco de cone das misturas. Com isso, os autores relataram o aumento da viscosidade plástica das amostras com cinza, porém, houve uma diminuição considerável nos valores de tensão de escoamento, que ocorreu pela melhor dispersão de partículas proporcionada pelo aditivo. Dessa forma, entende-se que a correta dosagem de superplastificante pode melhorar o comportamento reológico e a trabalhabilidade de misturas com adições minerais. Segundo Cordeiro *et al.* (2008b), a cinza residual do bagaço apresenta desempenho reológico superior a outras adições minerais que aumentam consideravelmente a demanda de água, como sílica ativa, cinza de casca

de arroz e metacaulim. Essa melhora de comportamento pode ser atribuída à morfologia das partículas de formato regular, o que pode reduzir o intertravamento das partículas e o atrito interno.

Os resultados obtidos para tensão de escoamento das pastas foram relacionados com os valores de espalhamento do ensaio de miniabatimento, como mostra a Figura 48. Entende-se que a substituição de clínquer pelas adições reduziu a área de espalhamento à medida que a tensão de escoamento das pastas aumentou, o que provocou a perda de trabalhabilidade das misturas. A boa correlação entre esses fatores ($R^2 = 96\%$) indica que o ensaio de Kanro, embora não descreva por completo o comportamento reológico de sistemas cimentícios, pode ser empregado para correções de consistência de pastas, dada a simplicidade e facilidade de execução deste ensaio. De fato, inúmeros trabalhos têm utilizado o ensaio de Kanro na dosagem de pastas com trabalhabilidade adequada (ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019; BARBOSA e CORDEIRO, 2021).

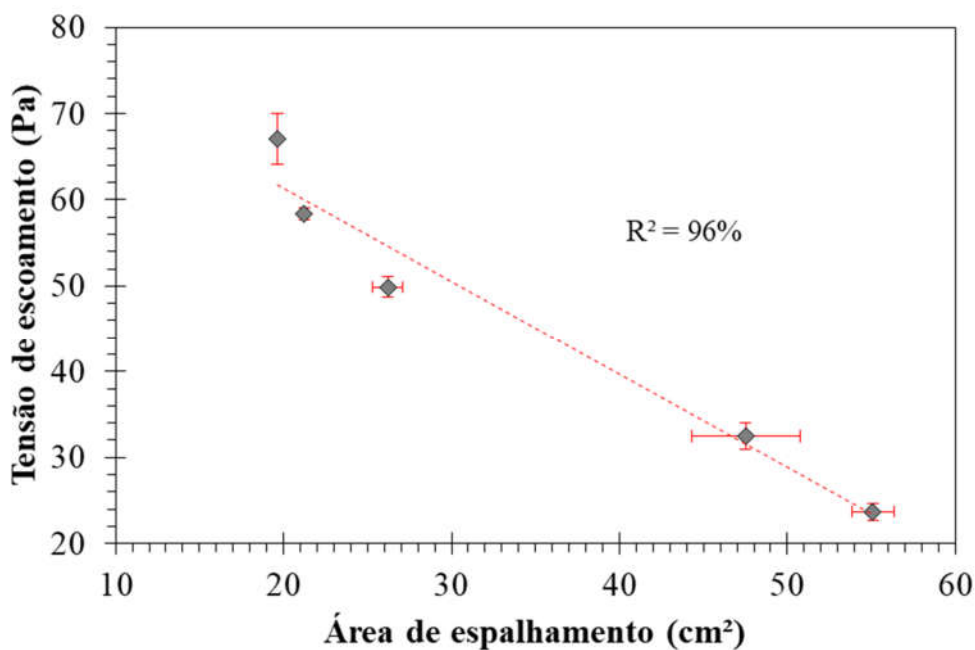


Figura 48: Relação entre a tensão de escoamento e a área de espalhamento das amostras.

4.3.2 Influência do tipo de cimento na hidratação de pastas

Na Figura 49 estão apresentadas as curvas de fluxo de calor por grama de cimento de cada uma das pastas estudadas. As curvas foram plotadas em função da massa de cimento, permitindo a avaliação dos diferentes tipos de cimento na hidratação. Vale destacar que todas as misturas produzidas com os cimentos

compostos apresentaram o mesmo comportamento global da pasta de referência, com os quatro estágios característicos da hidratação cimentícia: pré-indução, dormência, aceleração e desaceleração. Todavia, o primeiro estágio (pré-indução) não foi avaliado neste trabalho, uma vez que a mistura da pasta foi iniciada fora do calorímetro e esse estágio começa, imediatamente, com o contato do cimento com a água (ODLER, 1998; BULLARD *et al.*, 2011). A Tabela 14 apresenta os intervalos de liberação de calor durante os períodos de dormência e aceleração, bem como os valores de fluxo máximo de calor e calor total acumulado ao final de 72 horas de ensaio.

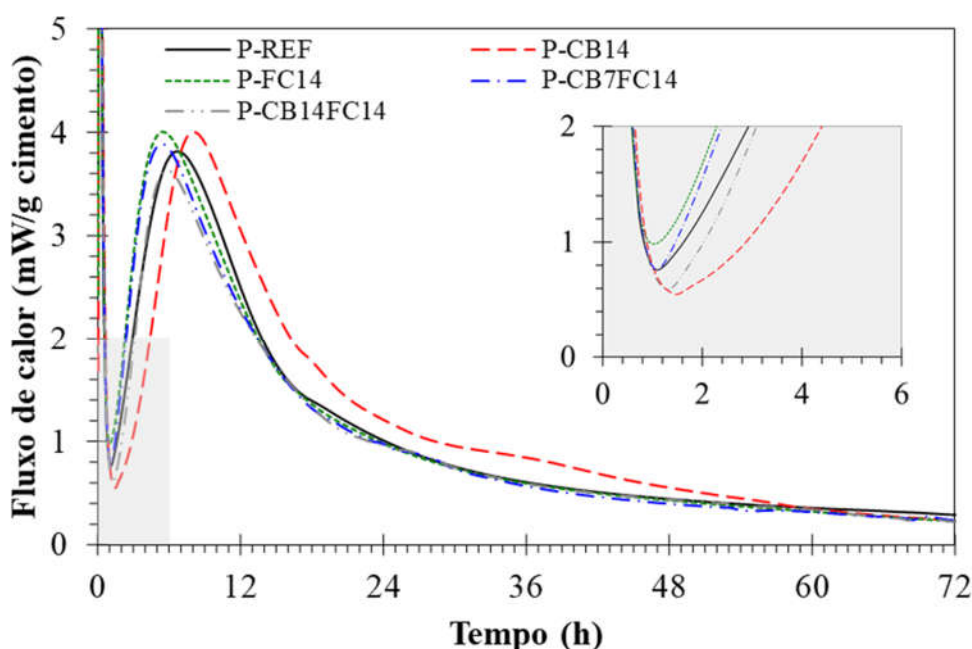


Figura 49: Curvas de fluxo de calor das pastas produzidas com os cimentos.

Tabela 14: Intervalos de liberação de calor, fluxo máximo e calor acumulado total das pastas.

Pasta	Período de dormência (h:min)			Período de aceleração (h:min)			Fluxo máximo (mW/g)	Calor acumulado total (J/g)
	Início	Fim	Duração	Início	Fim	Duração		
P-REF	00:48	01:27	00:39	01:27	06:44	05:17	3,82	283,1
P-CB14	00:55	02:37	01:42	02:37	08:04	05:27	4,00	306,7
P-FC14	00:45	01:24	00:39	01:24	05:26	04:02	4,00	280,7
P-CB7FC14	00:49	01:19	00:30	01:19	05:25	04:06	3,89	273,1
P-CB14FC14	00:54	01:44	00:50	01:44	05:55	04:11	3,63	265,9

Comparando o comportamento das pastas com cimentos compostos por misturas binárias com a de referência, efeitos opostos foram observados. O FC acelerou a hidratação da pasta P-FC14, antecipando os períodos de dormência e de

aceleração. O mesmo efeito foi observado por outros autores (ANTONI *et al.*, 2012; BENTZ *et al.*, 2017; KRISHNAN *et al.*, 2019; MILLÁN-CORRALES *et al.*, 2020), que justificaram esse comportamento pela oferta de pontos adicionais para nucleação e precipitação de hidratos da reação proporcionados pelo fíler. Embora a duração do período de dormência tenha sido o mesmo para essa pasta e a de referência (39 min), a duração do período de aceleração foi reduzido em 1 h e 15 min com a adição do FC, ou seja, a reação principal do C_3S aconteceu mais rapidamente devido aos efeitos de nucleação proporcionados pela adição mineral.

Por sua vez, a CBCA provocou o prolongamento do período de dormência da pasta P-CB14, retardando a hidratação cimentícia. O fim desse período e início da aceleração se deu cerca de 1 h e 10 min após a pasta de referência, sendo que a duração desse último estágio foi prolongada em 10 minutos, comparada à P-REF, retardando a hidratação em cerca de 1 h e 20 min, quase o mesmo tempo da aceleração gerada pelo fíler. Esse efeito da cinza pode ser relacionado à presença significativa de contaminantes, como K_2O e SO_3 (ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019). Esses resultados corroboram os de tempos de pega dos cimentos, discutidos anteriormente (item 4.2).

As misturas ternárias (P-CB7FC14 e P-CB14FC14) exibiram o comportamento de fluxo de calor intermediário em relação às binárias, ou seja, pode-se afirmar que existe uma combinação dos efeitos das duas adições na hidratação das pastas cimentícias, o que justifica o uso em conjunto da CBCA e do FC. Observa-se, ainda, um aumento no fluxo de calor do pico de hidratação do C_3S (fluxo máximo de calor) nas misturas binárias e na P-CB7FC14, o que se deve à nucleação heterogênea proporcionada pelas partículas mais finas e de elevada superfície específica das adições minerais (BENTZ *et al.*, 2017). O mesmo não aconteceu na P-CB14FC14 em virtude do menor teor de clínquer do cimento CP-CB14FC14, ou seja, o efeito de diluição causado pela incorporação de 28% das adições minerais foi mais pronunciado do que o efeito de nucleação proporcionado pelas partículas finas desses materiais.

A Figura 50 mostra as curvas de calor acumulado das pastas de cada mistura. Os resultados mostram que o calor acumulado das misturas ternárias foi menor do que na pasta de referência, o que pode ser justificado pelo efeito de diluição proporcionado pelo aumento nos teores de adições minerais e, consequentemente, redução nos teores de clínquer nestes cimentos (LAWRENCE *et al.*, 2003). Neste caso, chama a atenção a quantidade total de calor liberado pela pasta P-CB14 (306,7

J/g), superior ao observado para a pasta de referência (283,1 J/g), mesmo com a substituição parcial do clínquer e com o retardo inicial da hidratação observado anteriormente. Isso se deve as reações de natureza pozolânica proporcionadas pela CBCA, bem como ao efeito de nucleação em virtude da alta superfície específica do material. Este comportamento indica a possibilidade de se elevar os teores de CBCA em cimentos compostos sem que as reações de hidratação sejam prejudicadas, desde que outras propriedades sejam devidamente analisadas, tais como reologia e resistência, por exemplo.

Por outro lado, a pasta P-FC14 (280,7 J/g) apresentou um comportamento muito similar ao observado para a P-REF. Isso indica que a nucleação proporcionada pelo FC contribuiu no processo de hidratação da pasta, mesmo contendo menor teor de clínquer que a referência. Pode-se dizer que a presença de filer calcário compensou o efeito de diluição para a mistura binária em virtude da nucleação proporcionada pelas partículas de pequena granulometria da adição. Pode-se afirmar, ainda, que a diferença de calor acumulado entre as duas misturas binárias se deve aos efeitos químicos proporcionados pela CBCA, uma vez que o efeito de diluição nas pastas P-CB14 e P-FC14 foi o mesmo, dada a mesma porcentagem de substituição do clínquer (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

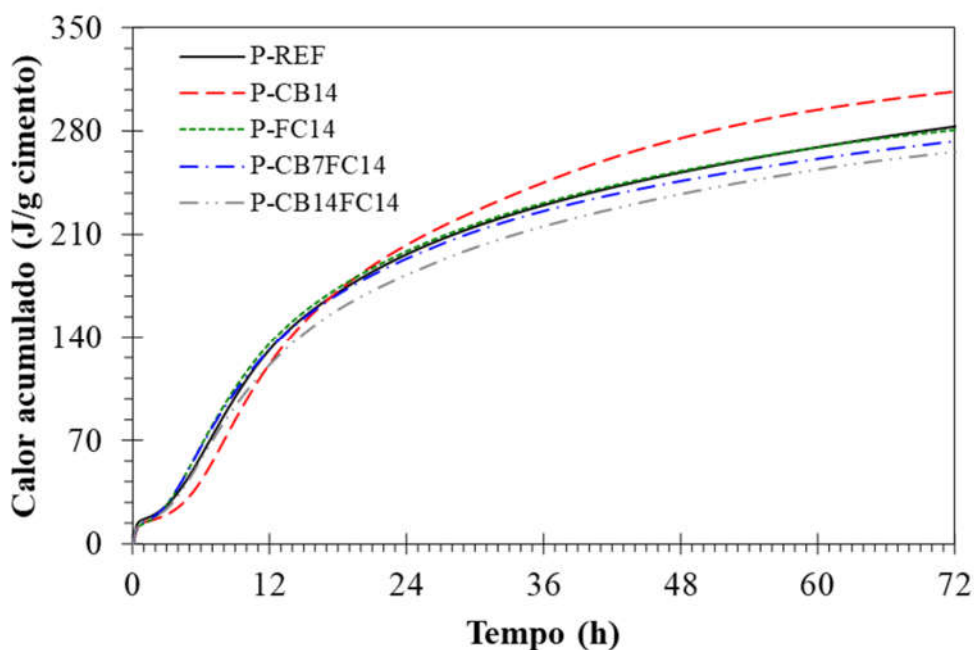


Figura 50: Curvas de calor acumulado das pastas produzidas com os cimentos.

Na Figura 51 estão representadas as curvas com os valores médios do ensaio de retração química. Os resultados apresentam a razão entre a leitura do volume das pipetas (em ml) pela massa de cimento utilizado em cada pasta.

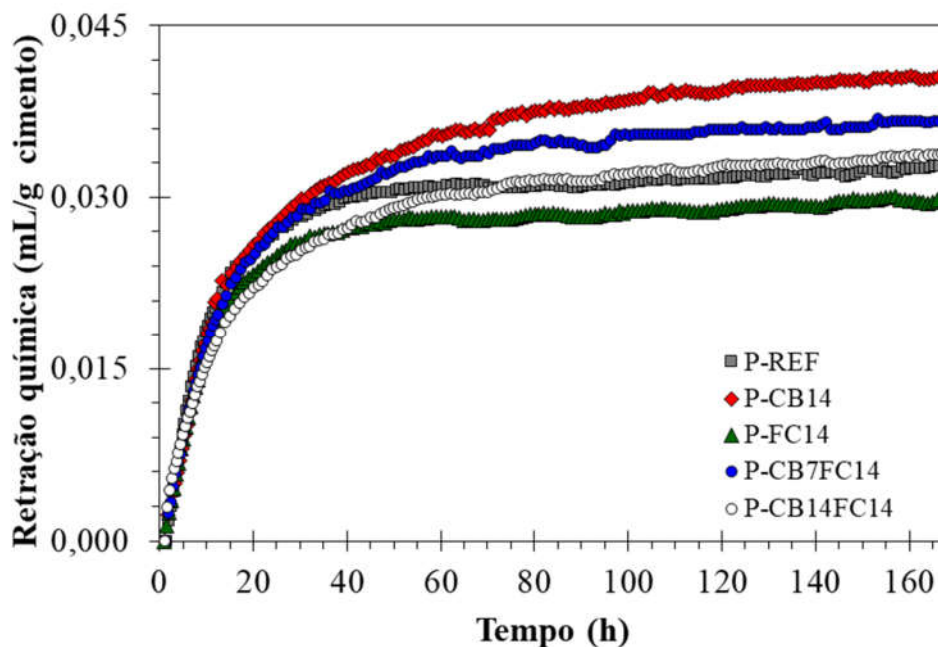


Figura 51: Curvas de retração química das pastas produzidas com os cimentos.

Nota-se que as pastas com as misturas binárias (P-C14 e P-F14) apresentaram comportamentos distintos quando comparadas à P-REF. Enquanto a mistura com FC mostrou menor retração química, devido ao efeito de diluição e seu caráter praticamente inerte, a pasta com CBCA exibiu maior retração ao final do ensaio em virtude dos efeitos químicos associados às reações pozolânicas e nucleação heterogênea (CORDEIRO e KURTIS, 2017; BARBOSA e CORDEIRO, 2021). Esses resultados corroboram os de calorimetria, e também estão relacionados à superfície específica dos cimentos. Dessa forma, pode-se afirmar que os teores de sílica amorfa e a elevada superfície específica da cinza contribuíram para a hidratação dos sistemas cimentícios, uma vez que a maior retração química está relacionada à maior formação de produtos hidratados, que ocupam um menor espaço na matriz cimentícia que os reagentes. Resultados similares foram encontrados por Barbosa e Cordeiro (2021), que avaliaram a retração química de pastas com quartzo ultrafino (material inerte), cinza da casca do arroz (de elevada reatividade) e diferentes cinzas do bagaço (com composições mais e menos reativas). Nesse caso, o FC se comportou como material inerte e CBCA como material reativo.

As misturas ternárias exibiram comportamento intermediário em relação às binárias e acima da pasta de referência ao final dos 7 dias. Contudo, a P-CB7FC14 apresentou retração química maior que a P-CB14FC14, embora a última tenha maior teor de CBCA na composição. Isso se deve, novamente, ao efeito de diluição, ou seja, aos menores teores de clínquer na última pasta em comparação com a primeira, o que reduziu a quantidade de produtos hidratados. Além disso, estudos mostram que a retração das pastas cimentícias tende a aumentar com o teor de álcalis devido à maior pressão efetiva, que é potencializada por esses álcalis na matriz cimentícia (JAWED e SKALNY, 1978; SANT *et al.*, 2012). Isso significa que, embora os resultados de calorimetria indiquem a menor liberação de calor destas misturas ternárias, os valores superiores de retração em comparação à referência podem estar atrelados à maior presença de álcalis, como aponta o equivalente alcalino dos cimentos CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14.

4.4 Aplicação em argamassas

A avaliação do desempenho e durabilidade das argamassas produzidas com os cimentos deste estudo é descrita a seguir. Os resultados foram tratados estatisticamente para embasamento das discussões levantadas.

4.4.1 Influência do tipo de cimento no desempenho de argamassas

Na Tabela 15 estão apresentados os valores de índice de consistência das argamassas produzidas com os diferentes cimentos desse estudo. O teor de superplastificante foi o mesmo em todas as misturas e as alterações no espalhamento foram atribuídas às diferentes composições dos cimentos estudados.

Tabela 15: Valores de índice de consistência das diferentes argamassas.

Argamassa	Índice de consistência (mm)
A-REF	185
A-CB14	175
A-FC14	185
A-CB7FC14	175
A-CB14FC14	165

Dessa forma, ao comparar o resultado da argamassa A-REF aos resultados das argamassas com cimentos de misturas binárias (A-CB14 e A-FC14), nota-se que

a CBCA reduziu o espalhamento das argamassas devido à sua elevada superfície específica. Esse resultado corrobora os obtidos para as pastas no ensaio de miniabatimento de tronco de cone (item 4.3.1). Por sua vez, o FC não prejudicou a consistência das argamassas, mantendo o mesmo espalhamento, embora os parâmetros reológicos das pastas tenham sofrido um sensível aumento, como visto anteriormente (item 4.3.1). A melhora na trabalhabilidade e redução na demanda por água em misturas cimentícias com calcário foram relatadas nas pesquisas de Irassar *et al.* (2011) e Bentz *et al.* (2017), que justificaram os resultados pela melhor lubrificação de partículas fornecida pela adição mineral e por sua morfologia mais regular.

De forma geral, percebe-se que os resultados de consistência das argamassas estão coerentes com os resultados de finura Blaine dos cimentos, apresentados anteriormente (item 4.2). A única exceção observada foi o espalhamento da A-FC14 que não foi reduzido mesmo com a mistura contendo um cimento com finura maior que o cimento de referência.

Com relação às argamassas contendo os cimentos com misturas ternárias, houve redução da consistência comparada à referência. De fato, os cimentos CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14 apresentaram maior finura dentre todos cimentos produzidos, o que afetou a consistência das argamassas. Contudo, cabe destacar que a adição do FC contribuiu para manter a consistência da mistura A-CB7FC14 igual a A-CB14, mesmo com o cimento ternário apresentando maior finura que o cimento binário com CBCA. Ainda assim, o efeito da CBCA sobressaiu ao efeito do FC na consistência da mistura A-CB14FC14, que apresentou menor índice de consistência entre todas as argamassas devido ao maior teor de cinza e a elevada superfície específica do cimento.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial das argamassas produzidas estão apresentados na Figura 52. O gráfico exhibe os valores médios de três corpos de prova para as três idades estudadas (7, 28 e 84 dias) e os valores de desvio-padrão. As análises de variância estão apresentadas nas Tabelas 16 a 18, onde foram constatadas diferenças significativas entre os cimentos para cada idade estudada.

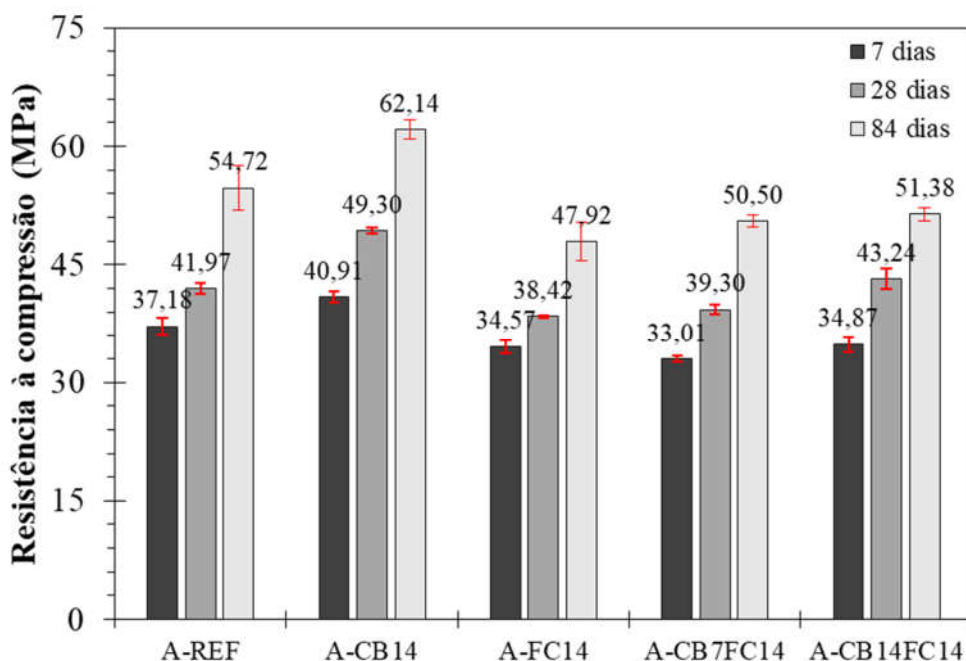


Figura 52: Resistência à compressão das argamassas aos 7, 28 e 84 dias de idade.

Tabela 16: ANOVA para resistência à compressão aos 7 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	28,29	41,97	3,48	Significativo
Resíduo	10	0,67			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Tabela 17: ANOVA para resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	55,46	105,95	3,48	Significativo
Resíduo	10	0,52			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Tabela 18: ANOVA para resistência à compressão aos 84 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	90,46	28,01	3,48	Significativo
Resíduo	10	3,23			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

A mistura A-CB14 alcançou resultados significativamente superiores aos da referência (A-REF) desde os 7 dias, ou seja, o efeito de diluição foi menos significativo do que reações de natureza pozolânica e nucleação heterogênea proporcionadas pela cinza (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2018). A mistura binária com CBCA manteve-se com a maior resistência entre todas as argamassas, e com diferença significativa para as demais, em todas as idades estudadas. Além dos efeitos pozolânicos associados à adição da CBCA, a elevada superfície específica do cimento CP-CB14 também favoreceu o bom desempenho mecânico da mistura (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Desempenhos superiores à referência a partir dos 7 dias de idade foram observados em outras pesquisas com cinza do bagaço, mostrando que os efeitos da cinza são benéficos ao ganho de resistência desde as primeiras idades do composto cimentício (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2019; BARBOSA e CORDEIRO, 2021).

Contudo, avaliando a argamassa A-FC14, a adição de FC não se mostrou benéfica ao desempenho mecânico dos sistemas cimentícios. Essa mistura apresentou resistência à compressão significativamente inferior ao observado para a referência em todas as idades estudadas e ficou com o menor desempenho dentre todos os cimentos a partir dos 28 dias. Isso ocorreu em virtude do efeito de diluição, como destacado em outros trabalhos (TSIVILIS *et al.*, 2000; ANTONI *et al.*, 2012; SENHADJI *et al.*, 2014; MILLÁN-CORRALES *et al.*, 2020). Dessa forma, entende-se que o efeito fíler isoladamente não traz benefícios mecânicos aos sistemas cimentícios.

As misturas ternárias, de forma geral, apresentaram comportamento intermediário em relação às binárias. Os teores mais elevados de substituição do clínquer prejudicaram significativamente o desempenho dessas argamassas aos 7 dias, em relação à A-REF. Contudo, houve um ganho significativo de resistência ao longo do tempo, o que está relacionado com a presença de material pozolânico nos cimentos com misturas ternárias. Com isso, a argamassa A-CB14FC14 ultrapassou a resistência da A-REF aos 28 dias, porém, não houve diferença significativa entre elas nessa idade. Todavia, aos 84 dias, o desempenho desta mistura ternária foi significativamente menor que o da referência. A redução no ganho de desempenho da mistura A-CB14FC14 nas idades mais avançadas pode estar relacionada ao consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, uma vez que, por se tratar do cimento com maior teor substituição (28%), ou seja, menor teor de clínquer, a

disponibilidade de CH é menor e mais rapidamente pode ser esgotada, reduzindo a formação C-S-H com o tempo (ANTONI *et al.*, 2012). Além disso, Taylor (1997) afirma que o maior teor de álcalis no cimento tende a aumentar a resistência inicial de sistemas cimentícios, mas muitas vezes diminui a resistência em idades mais avançadas. Dessa forma, os teores mais elevados de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ no CP-CB14FC14 podem ter reduzido o ganho de resistência à longo prazo.

Por sua vez, a mistura A-CB7FC14 apresentou resistência à compressão significativamente menor que a A-REF em todas as idades estudadas. Também houve diferença significativa entre as misturas ternárias aos 7 e 28 dias, o que pode ser justificado pelo menor teor de CBCA na argamassa A-CB7FC14 em relação à A-CB14FC14. Dessa forma, o efeito do FC sobressaiu nessa mistura nas idades iniciais, não havendo diferença significativa entre o desempenho das argamassas A-CB7FC14 e A-FC14 aos 7 e 28 dias. Contudo, o efeito pozolânico da CBCA foi evidente no ganho de resistência dessa mistura ternária aos 84 dias, que se igualou estatisticamente à outra mistura ternária com maior teor de cinza.

Nesta pesquisa, os teores de substituição de clínquer foram limitados pela NBR 16697 (ABNT, 2018). Contudo, os resultados de resistência à compressão obtidos indicaram que a CBCA e o FC apresentaram um bom potencial para aplicação na produção de cimentos compostos, com possibilidade de avaliação de maiores teores de substituição do clínquer para otimizar os efeitos das adições minerais. Dessa forma, quantidades maiores de CBCA poderiam beneficiar o desempenho à longo prazo pela maior disponibilidade de íons cálcio provenientes da dissolução parcial do FC (THONGSANITGARN *et al.*, 2014b).

Os resultados do ensaio de absorção de água por imersão foram utilizados para analisar a influência dos cimentos na absorção, no índice de vazios e na massa específica das argamassas produzidas. As médias dos resultados obtidos aos 28 dias de idade estão apresentados na Tabela 19, onde é possível observar um leve aumento em todas as três propriedades nas argamassas com cimentos compostos em comparação à de referência. O ensaio também foi refeito aos 84 dias para comparação dos resultados e avaliação dos efeitos das adições à longo prazo. Conforme a Tabela 20, houve uma diminuição nos valores de absorção, índice de vazios e massa específica para todas as argamassas em comparação com os resultados de 28 dias. Isso indica que mudanças significativas ocorreram na microestrutura dos materiais no decorrer da hidratação, mesmo após 28 dias de cura.

Tabela 19: Resultados de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica no estado endurecido das argamassas aos 28 dias.

Argamassa	Absorção por Imersão (%)	Índice de Vazios (%)	Massa Específica no Estado Endurecido (kg/m ³)
A-REF	5,69	12,14	2426
A-CB14	6,28	13,62	2509
A-FC14	6,25	13,37	2469
A-CB7FC14	7,15	15,14	2496
A-CB14FC14	6,34	13,72	2507

Tabela 20: Resultados de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica no estado endurecido das argamassas aos 84 dias.

Argamassa	Absorção por Imersão (%)	Índice de Vazios (%)	Massa Específica no Estado Endurecido (kg/m ³)
A-REF	5,34	11,38	2404
A-CB14	5,01	10,94	2454
A-FC14	5,71	12,25	2445
A-CB7FC14	6,04	12,86	2444
A-CB14FC14	5,18	11,29	2459

Na Figura 53 é ilustrado um gráfico com os resultados de absorção de água, que foram submetidos à análise de variância, conforme as Tabelas 21 e 22.

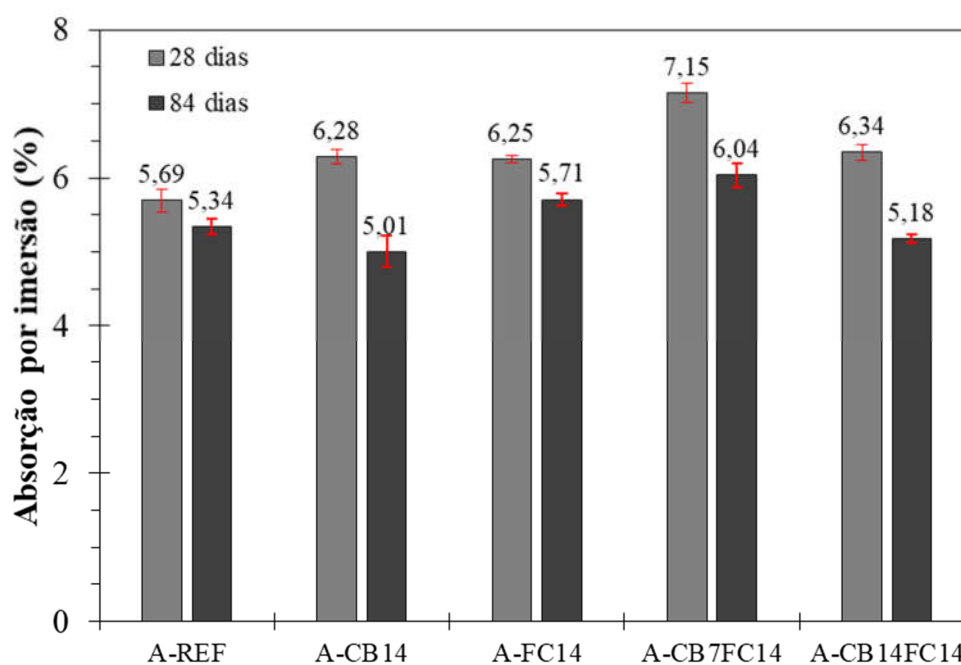


Figura 53: Absorção de água por imersão das argamassas.

Tabela 21: ANOVA para absorção de água por imersão aos 28 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	1,08	85,10	3,06	Significativo
Resíduo	15	0,01			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Tabela 22: ANOVA para absorção de água por imersão aos 84 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	0,70	38,19	3,06	Significativo
Resíduo	15	0,02			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

A mistura A-FC14 apresentou o menor aumento de absorção, sendo 10% maior que a A-REF aos 28 dias e apenas 7% de acréscimo aos 84 dias de idade. Mesmo com a baixa variação, houve diferença significativa entre as duas argamassas em ambas idades estudadas. Resultados similares foram encontrados por Souza *et al.* (2020), onde o aumento no teor de fíler calcário provocou o aumento da absorção de água. Segundo os autores, a adição de partículas finas de calcário aumentou a quantidade de poros de menor diâmetro, que estavam interconectados, o que gerou o aumento na absorção de água em comparação à referência.

Por sua vez, a mistura binária com CBCA apresentou comportamentos diferentes nas duas idades estudadas. Aos 28 dias, a mistura A-CB14 exibiu maior absorção de água que a A-REF, entretanto, aos 84 dias a mistura binária apresentou menor absorção que a argamassa de referência, com diferença significativa para ambas idades.

De acordo com Massazza (1998), a permeabilidade das pastas de cimento pozolânico é inicialmente superior à das pastas de cimento Portland comum, mas tende a diminuir com o aumento do tempo de cura ou com o aumento do teor de pozolana. O mesmo comportamento foi observado por Ganesan *et al.* (2007) para absorção de argamassas aos 28 e 90 dias de idade. Os autores justificaram aumento da absorção na primeira idade devido à natureza higroscópica da cinza, enquanto que a redução dessa propriedade em idades avançadas foi relacionada ao fechamento gradual dos poros com o aumento do tempo de cura e à ação pozolânica da cinza.

Esse efeito da CBCA também foi observado na mistura A-CB14FC14, cujo cimento tem maior teor de cinza em relação à outra mistura ternária. Nessa mistura, a absorção aos 28 dias foi significativamente superior à referência, mas não houve diferença significativa entre essa mistura e a A-CB14 e A-FC14. Aos 84 dias houve uma redução acentuada na absorção da A-CB14FC14, que se igualou estatisticamente à A-REF e à A-CB14. Essa redução está atrelada à diminuição da permeabilidade provocada pelas reações de natureza pozolânica da cinza que ocorrem em idades mais avançadas (TAYLOR, 1997; MASSAZZA, 1998).

Por outro lado, a outra mistura ternária exibiu os maiores valores de absorção de água nas duas idades estudadas, com diferença significativa para todas as outras misturas. Aos 28 dias, a A-CB7FC14 apresentou valores de absorção 25% maiores que a A-REF, enquanto que aos 84 dias esse acréscimo foi de 13%. A presença de CBCA reduziu consideravelmente a absorção na última idade, porém, não foi capaz de igualar aos valores da referência devido aos menores teores de cinza em relação à outra mistura ternária.

Da mesma forma, os resultados dos índices de vazios das argamassas foram avaliados, como mostra a Figura 54. Percebe-se que os gráficos de índice de vazios e de absorção de água apresentaram comportamento muito semelhante, inclusive a mesma ordem de resultados. De fato, os mesmos efeitos que alteram a absorção das argamassas também modificam o índice de vazios das mesmas.

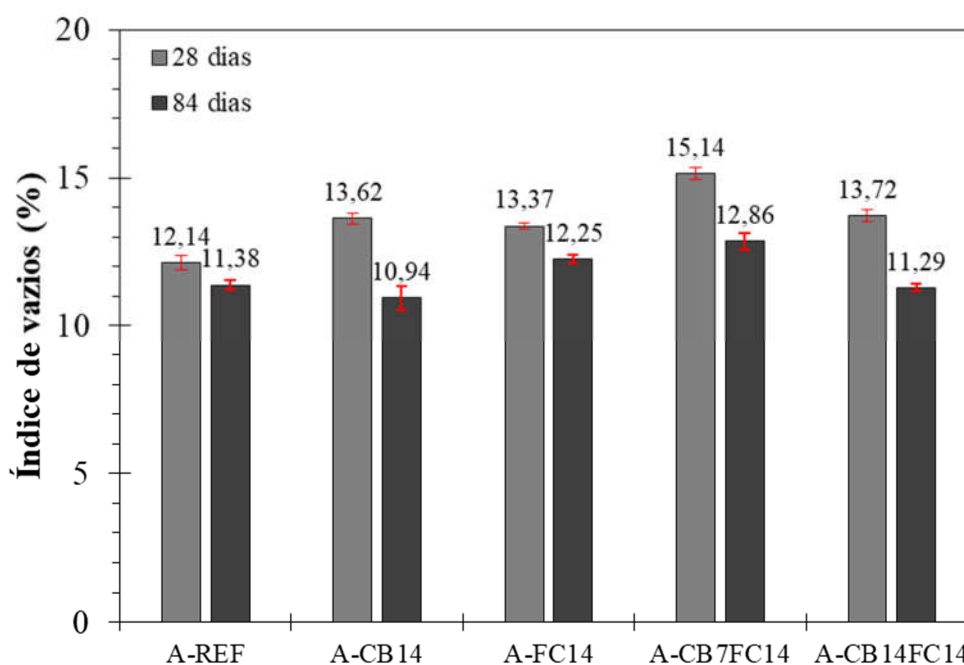


Figura 54: Índice de vazios das argamassas.

As análises estatísticas (ANOVA) dos resultados aos 28 e 84 dias estão apresentadas nas Tabelas 23 e 24, respectivamente. Ressalta-se que houve diferença significativa entre todas as argamassas de cimentos compostos em relação à de referência.

Assim como nas análises de absorção de água, a mistura A-FC14 apresentou menor aumento no índice de vazios em relação à A-REF, sendo essa diferença de 10% aos 28 dias e 8% aos 84 dias de idade. Destaca-se que não houve diferença significativa entre as duas misturas binárias (A-CB14 e A-FC14) aos 28 dias, mas sim aos 84 dias.

As misturas A-CB14 e A-CB14FC14 também apresentaram o mesmo comportamento da análise de absorção, com índice de vazios maior que a A-REF aos 28 dias e menor aos 84 dias, em virtude das reações pozolânicas da CBCA. Não foram constatadas diferenças significativas entre essas duas argamassas em ambas as idades estudadas.

Aos 84 dias também não houve diferença significativa entre a mistura A-CB14FC14 e a A-REF, contudo, foi observada diferença significativa entre a mistura binária com CBCA e a referência. Finalmente, a mistura A-CB7FC14 apresentou os maiores resultados de índice de vazios e com diferença significativa para as demais nas duas idades, sendo 25% superior à A-REF aos 28 dias e 13% aos 84 dias, assim como nas análises de absorção de água.

Tabela 23: ANOVA para índice de vazios aos 28 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	4,58	112,61	3,06	Significativo
Resíduo	15	0,04			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Tabela 24: ANOVA para índice de vazios aos 84 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	2,48	43,31	3,06	Significativo
Resíduo	15	0,06			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Os resultados de massa específica no estado endurecido estão apresentados na Figura 55. Observa-se que todas as argamassas com cimentos compostos apresentaram maiores valores de massa específica do que a referência, tanto aos 28 quanto aos 84 dias de idade.

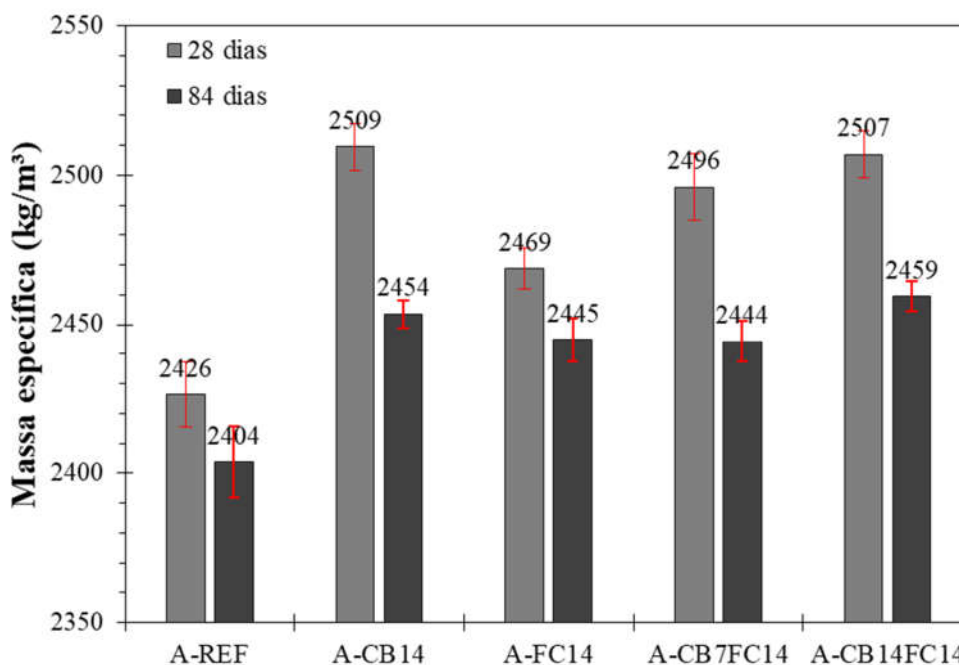


Figura 55: Massa específica no estado endurecido das argamassas.

Segundo a Análise de Variância (Tabelas 25 e 26) e comparação múltipla de médias pelo teste de Duncan, houve diferença significativa entre a mistura A-REF e todas as outras argamassas do estudo em ambas as idades. Todavia, houve queda nos valores de massa específica de todas as misturas aos 84 dias em relação aos 28, assim como para as propriedades de absorção e índice de vazios. Essas reduções foram mais perceptíveis nas misturas com cimentos pozolânicos (A-CB14, A-CB7FC14 e A-CB14FC14), o que também pode ser relacionado à atividade pozolânica e fechamento gradual dos poros com o aumento do tempo de cura.

Nota-se que a mistura A-CB14 apresentou maior massa específica aos 28 dias (2509 kg/m³), cerca de 3% superior à A-REF (2426 kg/m³), enquanto que aos 84 dias o maior resultado foi para a mistura A-CB14FC14 (2459 kg/m³), apenas 2% de acréscimo em relação à referência. Embora exista diferença significativa entre os resultados, houve baixa variação entre as misturas, sugerindo pouca influência dos cimentos compostos nessa propriedade. Ressalta-se que os valores obtidos, por volta de 2400 kg/m³, são usuais para materiais cimentícios em geral.

Destaca-se, ainda, que não foram constatadas diferenças significativas entre as argamassas com cimentos pozolânicos (A-CB14, A-CB7FC14 e A-CB14FC14) aos 28 dias de idade. Contudo, houve diferença significativa destas argamassas em relação à binária com FC (A-FC14), bem como para a A-REF.

Aos 84 dias, não foram observadas diferenças significativas entre as misturas com maior teor de CBCA (A-CB14 e A-CB14FC14), assim como para as argamassas com maior teor de FC (A-FC14 e A-CB7FC14), contudo, houve diferença significativa entre estes dois grupos.

Tabela 25: ANOVA para massa específica aos 28 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	4839	59	3,06	Significativo
Resíduo	15	82			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

Tabela 26: ANOVA para massa específica aos 84 dias de idade.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	1904	33	3,06	Significativo
Resíduo	15	58			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

4.4.2 Influência do tipo de cimento na durabilidade de argamassas

Na Figura 56 pode-se observar a variação de pH da solução ácida (1,5% H₂SO₄) ao longo dos 56 dias de exposição das argamassas. As quedas ríspidas de pH ocorreram em virtude das trocas de solução a cada 14 dias, quando a solução atingiu o limite estabelecido de pH (1,5). Vale lembrar que esse aumento no pH se deve à dissolução das espécies alcalinas presentes nas argamassas em meio ácido, especialmente a portlandita.

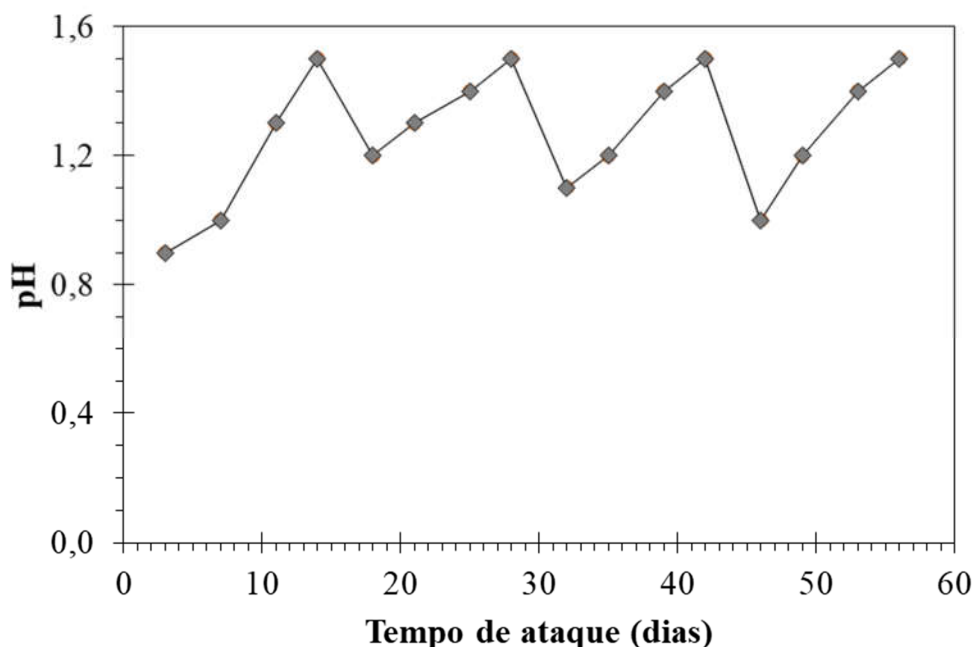


Figura 56: Variação de pH da solução durante o período de ataque ácido.

Como esperado, todos os corpos de prova degradaram no decorrer do ataque com ácido sulfúrico, como mostra a Figura 57. Essa degradação provocou perda de massa nas argamassas, sendo perceptível a redução geométrica dos corpos de prova. A deterioração das argamassas foi se tornando mais nítida com o avanço da idade e do tempo de exposição, sendo que a argamassa A-FC14 foi, visualmente, a menos afetada pelo ataque, enquanto que a A-CB14 se mostrou mais degradada.

Cabe lembrar que o ataque por ácido sulfúrico, em resumo, consome o hidróxido de cálcio da matriz cimentícia formando sulfato de cálcio, que é um composto expansivo. O sulfato de cálcio pode, ainda, reagir com os aluminatos do cimento e formar etringita, que também é expansiva. A formação desses produtos expansivos na argamassa endurecida causa degradação do composto cimentício. Além disso, a descalcificação do C-S-H pela exposição ácida provoca perda de resistência em sistemas cimentícios (BASSUONI e NEHDI, 2007; SENHADJI *et al.*, 2014; NEVILLE, 2016). O item 2.3 traz uma explicação mais ampla dos mecanismos do ataque por ácido sulfúrico.

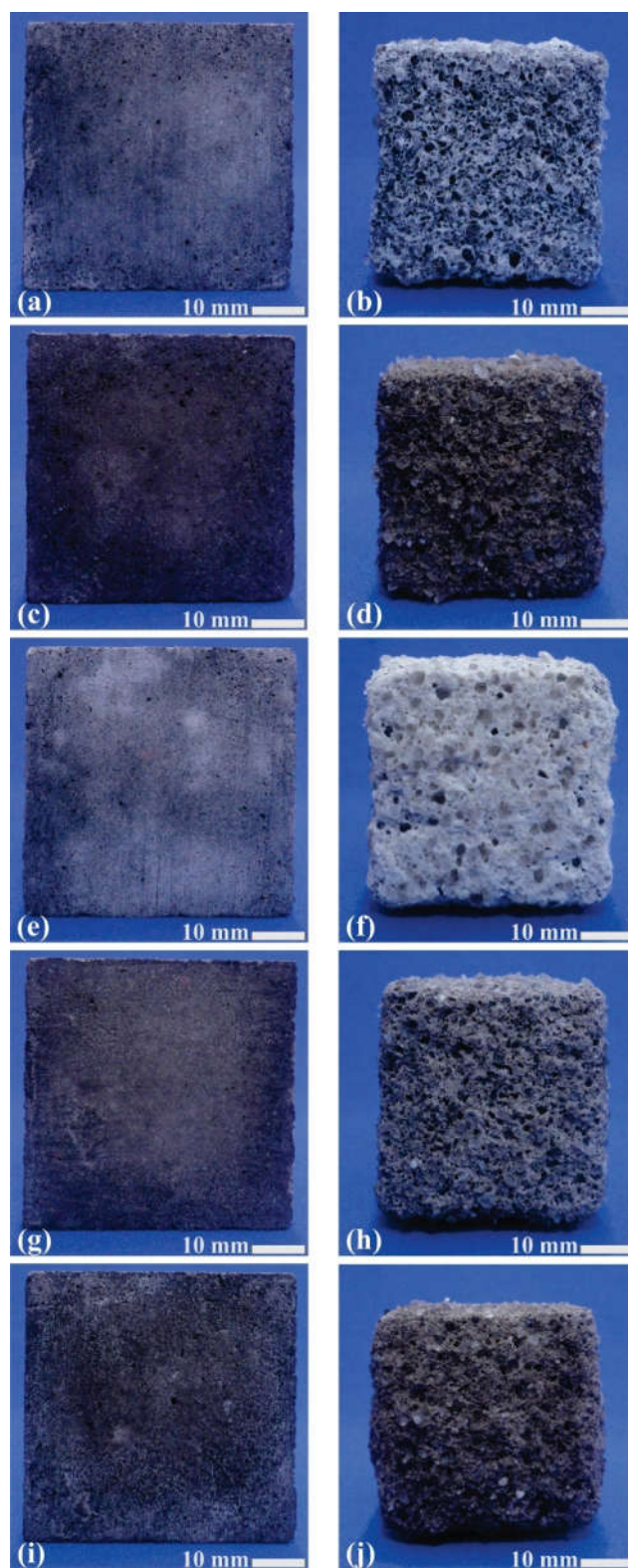


Figura 57: Corpos de prova cúbicos antes e após o ataque ácido: A-REF (a) (b), A-CB14 (c) (d), A-FC14 (e) (f), A-CB7FC14 (g) (h) e A-CB14FC14 (i) (j), respectivamente.

A Figura 58 mostra a variação percentual de massa dos corpos de prova durante o período de exposição ao ácido, aferida duas vezes por semana. Nota-se

que todas as argamassas apresentaram comportamento similar, com perdas graduais de massa sendo perceptíveis logo na primeira semana, sugerindo a degradação imediata de todas as argamassas em contato com a solução ácida de 1,5% de concentração de H_2SO_4 . Contudo, essa degradação foi mais acentuada a partir dos 14 dias de ataque.

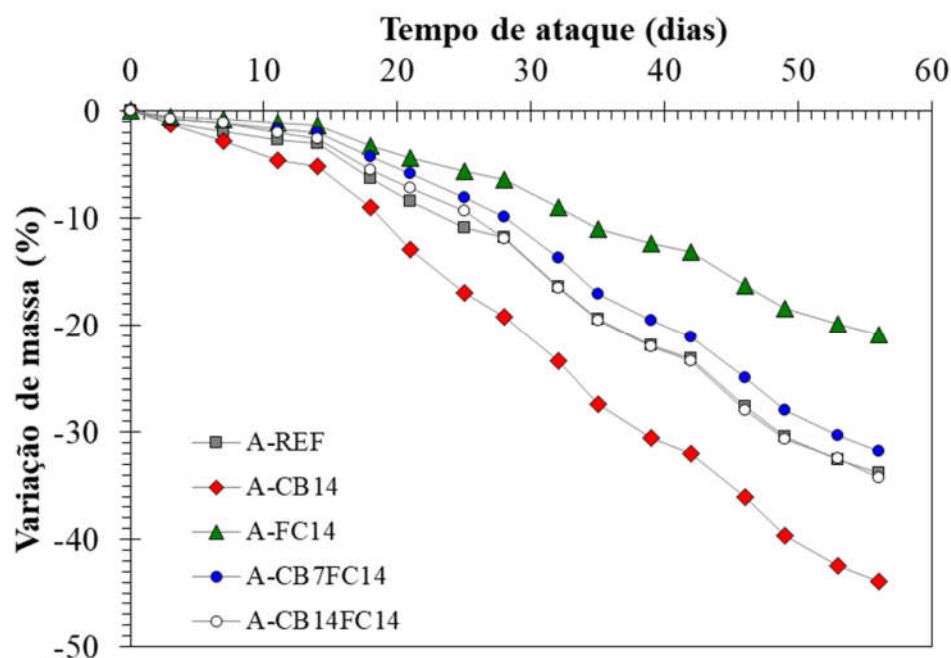


Figura 58: Variação de massa das argamassas durante o período de ataque ácido.

O consumo de portlandita pelas reações pozolânicas pode reduzir os danos do ataque ácido, uma vez que com a menor disponibilidade de CH , menos sulfato de cálcio é formado com a exposição da argamassa ao ácido sulfúrico (SENHADJI *et al.*, 2014; NEVILLE, 2016). Entretanto, a mistura A-CB14 apresentou maior degradação entre todas as argamassas do estudo, chegando ao final do ataque com 43,9% de perda de massa, enquanto a A-REF apresentou 33,8% de perda de massa. Esses resultados corroboram o observado na inspeção visual das argamassas. Segundo a Análise de Variância (Tabela 27), houve diferença significativa entre os resultados dessas duas argamassas, bem como da mistura binária com CBCA para todas outras argamassas do estudo. Esses resultados da mistura A-CB14 podem ser relacionados à análise feita por Senhadji *et al.* (2014) para argamassas com sílica ativa. Os autores relataram que, embora a resistência à compressão tenha aumentado e a porosidade das argamassas diminuído, as argamassas com sílica ativa apresentaram maior perda de massa que a referência ao final do ensaio. Isso indicou que a conversão de

hidróxido de cálcio em C-S-H não foi capaz de melhorar a resistência da argamassa ao ataque ácido. De fato, a boa resistência mecânica da A-CB14 (item 4.4.1) não foi capaz de melhorar seu desempenho frente ao ataque ácido em altas concentrações de H_2SO_4 . Cabe lembrar que, aos 28 dias, as argamassas com CBCA apresentaram maior absorção de água, indicando maior permeabilidade nessa idade, que foi quando o ataque teve início. Dessa forma, os corpos de prova ficaram mais suscetíveis à deterioração no início da exposição, aumentando a porosidade dessas argamassas, o que pode ter favorecido a perda de massa ao longo de todo período de ensaio.

Por sua vez, a mistura A-FC14 sofreu a menor variação de massa dentre as misturas estudadas, com perda de 20,9% aos 56 dias de exposição. Também houve diferença significativa entre essa mistura e todas as outras argamassas. Segundo Senhadji *et al.* (2014), o bom desempenho do fíler calcário ao ataque ácido pode ser atribuído à três fatores: a elevada finura do material comparado ao cimento de referência, capaz de preencher vazios e dificultar a penetração do ácido; a presença de $CaCO_3$ que pode ter aumentado a capacidade das argamassas de consumir ácido mais agressivo; e a própria diminuição no teor de portlandita devido a substituição parcial do cimento. O primeiro fator não condiz com os resultados dessa pesquisa, uma vez que a absorção de água da mistura A-FC14 foi superior à referência (item 4.4.1), indicando uma provável maior permeabilidade na argamassa com FC. Contudo, os outros dois fatores são justificativas aceitáveis para o bom desempenho da argamassa com FC frente ao ataque ácido.

As argamassas com as misturas ternárias e a A-REF apresentaram comportamentos próximos entre si e intermediários em relação às misturas binárias. Ao final do ataque, as perdas de massa foram de 33,8%, 31,8% e 34,3% para A-REF, A-CB7FC14 e A-CB14FC14, respectivamente. Não houve diferenças significativas entre os resultados das argamassas A-REF e A-CB14FC14 ao final do ataque. Contudo, a A-CB7FC14 apresentou diferenças significativas em relação à todas as outras argamassas do estudo. Com isso, pode-se afirmar que a adição de FC foi benéfica aos compostos cimentícios, comparando as perdas de massa dos cimentos com adição de FC ao de referência. Isso se deve à maior disponibilidade de Ca nos cimentos com calcário, o que pode permitir o maior consumo de ácido nessas argamassas. A CBCA, por sua vez, reduziu a disponibilidade de CH nas misturas ternárias a partir do consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, o que pode reduzir os danos do ataque ácido (NEVILLE, 2016).

Tabela 27: ANOVA para variação de massa aos 56 dias de ataque ácido.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	202,72	246,48	3,48	Significativo
Resíduo	10	0,82			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

A Figura 59 exibe a variação dimensional percentual dos corpos de prova submetidos ao ataque ácido. Percebe-se que todas as misturas apresentaram uma tendência de expansão ao longo do tempo, porém, as argamassas produzidas com os cimentos compostos exibiram menores expansões que a observada para a argamassa de referência. O mesmo comportamento foi observado por outros autores em avaliações de durabilidade ao ataque ácido de compostos cimentícios com adições minerais (TORII e KAWAMURA, 1994; PAIVA, 2016).

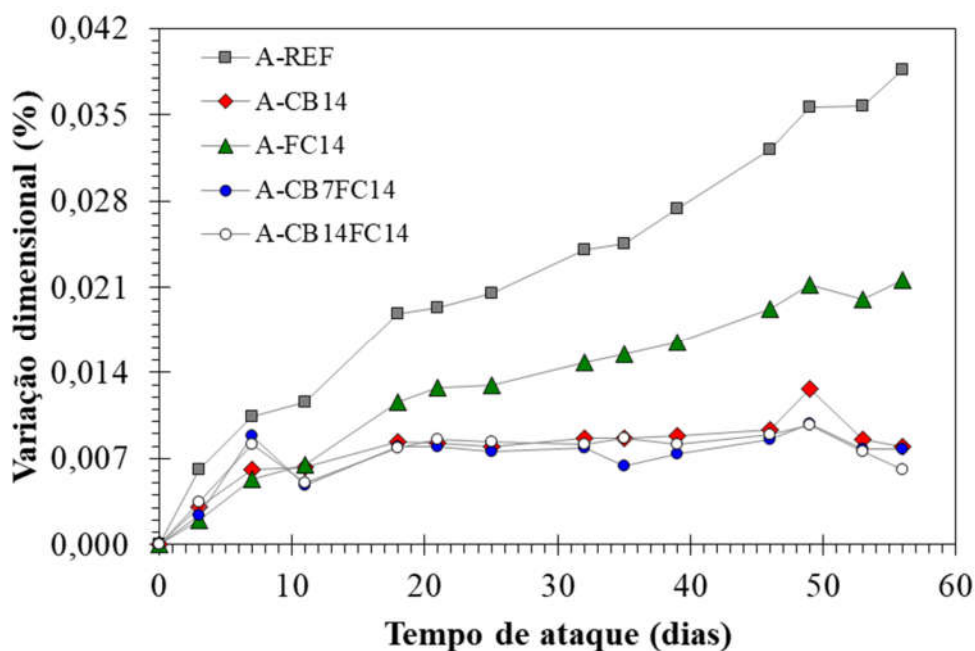


Figura 59: Variação dimensional das argamassas durante o período de ataque ácido.

Ao final dos 56 dias de exposição ao ácido sulfúrico, a argamassa A-REF apresentou 0,039% de expansão, com diferença significativa em relação às outras argamassas estudadas, conforme Análise de Variância (Tabela 28). Por sua vez, a mistura A-FC14 teve 0,022% de variação, abaixo da argamassa de referência, mas

acima das misturas com CBCA. Também houve diferenças significativas entre a mistura binária com FC e todas as outras argamassas.

Avaliando as misturas com CBCA, binária e ternárias, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados, os quais foram os menores entre as argamassas estudadas. Os valores obtidos para variação de comprimento foram de 0,008% para as argamassas A-CB14 e A-CB7FC14 e de 0,006% para a A-CB14FC14. Com isso, pode-se afirmar que as variações destas três misturas cimentícias foram insignificantes e podem ser desconsideradas, de acordo com a ASTM 1012 (2018). A Figura 60 mostra o aspecto visual dos corpos de prova prismáticos após 56 dias de exposição ao ataque. A degradação é perceptível em todas as argamassas, assim como diferenças de comprimento podem ser notadas entre as argamassas.

Tabela 28: ANOVA para variação dimensional aos 56 dias de ataque ácido.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	0,000580	174,41	3,48	Significativo
Resíduo	10	0,000003			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

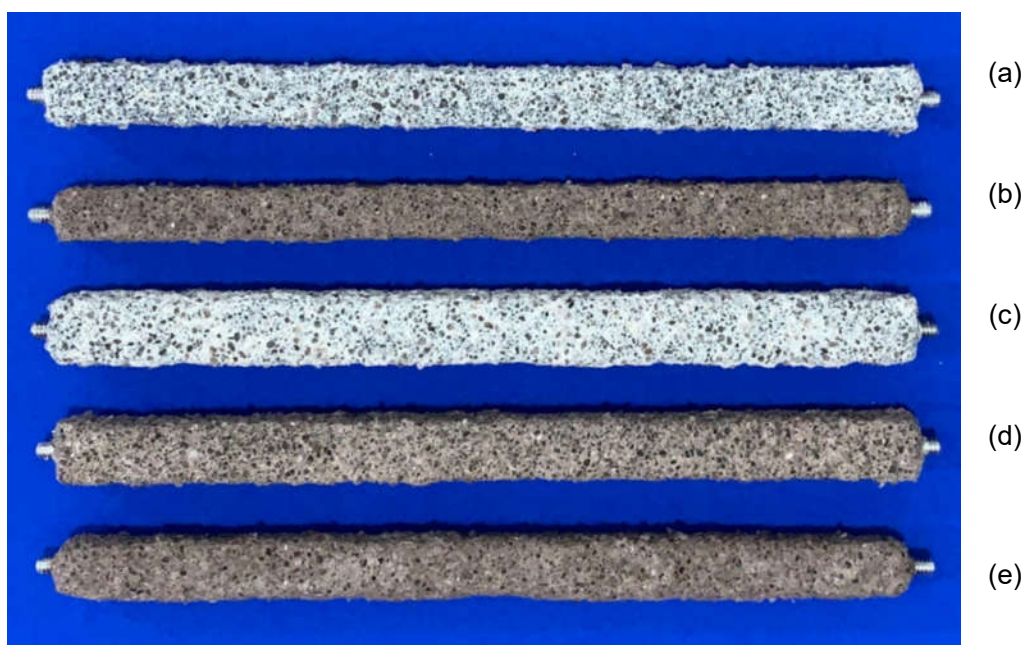


Figura 60: Corpos de prova prismáticos após o ataque em ácido sulfúrico por 56 dias: A-REF (a), A-CB14 (b), A-FC14 (c), A-CB7FC14 (d) e A-CB14FC14 (e).

Na Figura 61, observa-se a presença de uma camada degradada aderida à superfície dos corpos de prova, o que corrobora com o observado pela inspeção visual

das argamassas. Essa camada é rica em sulfato de cálcio, principal produto formado a partir da degradação da matriz cimentícia em ambientes atacados por H_2SO_4 (SENHADJI *et al.*, 2014; PAIVA, 2016). A Tabela 29 apresenta as espessuras médias dessa camada em cada argamassa. Percebe-se que os corpos de prova com cimentos compostos exibiram camadas degradadas mais espessas que a A-REF, principalmente nas argamassas com FC, binária e ternárias.

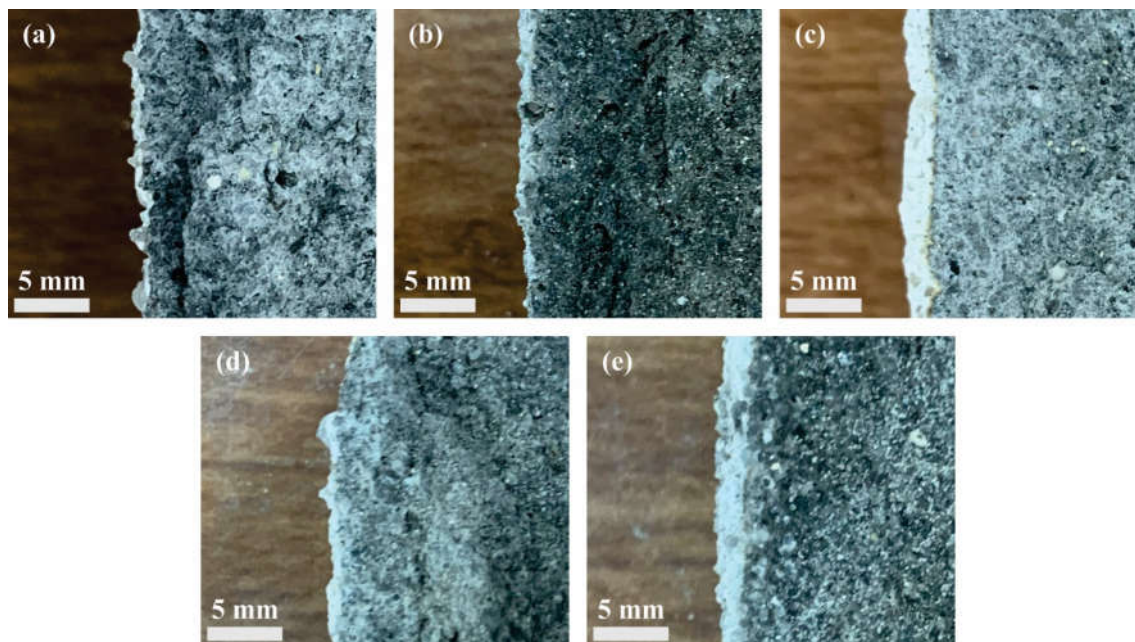


Figura 61: Camada degradada aderida à superfície dos corpos de prova após o ataque ácido: A-REF (a), A-CB14 (b), A-FC14 (c), A-CB7FC14 (d) e A-CB14FC14 (e).

Tabela 29: Espessura média da camada degradada dos corpos de prova.

Argamassa	Espessura média degradada (mm)
A-REF	0,619
A-CB14	0,817
A-FC14	1,666
A-CB7FC14	0,869
A-CB14FC14	1,724

A Figura 62 apresenta os resultados de absorção de água por imersão das argamassas após o ataque ácido comparadas às de mesma idade sem ataque. De maneira geral, houve um aumento na absorção de todas as argamassas depois da exposição ao H_2SO_4 , que se deve ao aumento de porosidade causado pela degradação dos corpos de prova. O mesmo foi observado por Paiva (2016) e Almeida (2020) em sistemas cimentícios com adição de cinza do bagaço da cana-de-açúcar, que indicaram essa ocorrência pela presença de uma camada corroída na superfície

dos corpos de prova formada, principalmente, por sulfato de cálcio, que pode aumentar a absorção das argamassas.

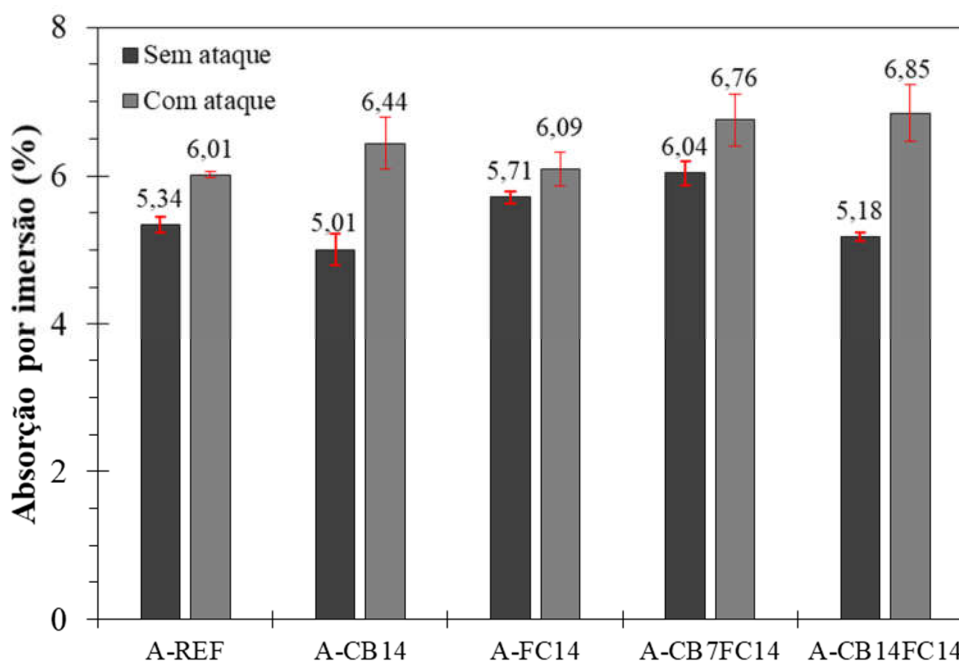


Figura 62: Absorção de água por imersão aos 84 dias das argamassas expostas ou não ao ataque ácido.

A argamassa A-FC14, que apresentou menor degradação visual e em relação à variação de massa, exibiu menor aumento de absorção após o ataque, que foi cerca de 7% em comparação às argamassas que não foram expostas ao ácido. Nesse caso, a baixa absorção pode ter favorecido a menor entrada de agentes agressivos, possibilitando o bom desempenho dessa argamassa quanto a variação de massa e comprimento. Os maiores aumentos na absorção foram observados para as misturas A-CB14FC14 (32%) e A-CB14 (29%), em virtude dos altos teores de cinza que proporcionaram maior degradação. Por sua vez, as argamassas A-REF e A-CB7FC14 apresentaram acréscimos de 12% na absorção em comparação com as argamassas de mesma idade que não sofreram ataque.

Após a exposição ácida, a argamassa de referência passou a apresentar menor absorção de água entre todas as misturas estudadas. Contudo, não foram observadas diferenças significativas (Tabela 30) entre essa argamassa e as misturas binárias com CBCA e FC (A-CB14 e A-FC14). As duas misturas ternárias (A-CB7FC14 e A-CB14FC14) também não apresentaram diferenças significativas entre os resultados

de absorção após o ataque. Essas argamassas exibiram os maiores valores de absorção depois da exposição.

Paiva (2016) também avaliou a degradação de sistemas cimentícios com cinza do bagaço expostos ao ataque por ácido sulfúrico. De acordo com o autor, a presença da camada degradada na superfície dos corpos de prova está relacionada ao aumento da absorção de água das argamassas. Na presente pesquisa, isso foi observado nas argamassas com CBCA comparadas à referência, principalmente nas misturas ternárias, onde houve um aumento considerável tanto da absorção de água quanto da espessura degradada em comparação à A-REF. Todavia, a mistura binária com FC (A-FC14) não seguiu o mesmo padrão. Neste caso, a argamassa apresentou elevada espessura degradada, mas a absorção foi baixa e não apresentou diferença significativa em comparação com a absorção da mistura de referência. A formação de sulfato de cálcio, neste caso, pode ter ocasionado uma densificação da camada degradada (SCHMIDT *et al.*, 2009).

Tabela 30: ANOVA para absorção de água por imersão após 56 dias de ataque ácido.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	0,43	4,77	3,48	Significativo
Resíduo	15	0,09			
Total	19				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

A Figura 63 mostra os resultados de resistência à compressão das argamassas após o ataque ácido em comparação com as misturas de mesma idade que não foram submetidas à exposição ácida. Os valores foram calculados com a real seção transversal dos corpos de prova após o ataque, ou seja, levando em consideração a degradação da superfície. Como esperado, houve queda de desempenho em todas as argamassas após o ataque, em virtude da deterioração provocada pelo ácido sulfúrico. As perdas de resistência foram de 41%, 49% e 47% para as argamassas A-CB14, A-FC14 e A-CB14FC14, respectivamente, enquanto que para a A-REF e A-CB7FC14 essa queda foi de 31%, comparadas às resistências das argamassas sem exposição ao ácido.

Os resultados de resistência à compressão após o ataque foram submetidos a Análise de Variância, conforme a Tabela 31, que atestou diferenças significativas entre os valores. A comparação de médias pelo teste Duncan descartou diferenças

significativas entre os resultados das argamassas A-REF, A-CB14 e A-CB7FC14, bem como entre as argamassas A-FC14 e A-CB14FC14. Contudo, houve diferença significativa entre esses dois grupos. Com isso, a mistura binária com FC manteve-se com menor resistência, mesmo após o bom desempenho desta em relação às variações de massa e de comprimento, enquanto que a mistura binária com CBCA teve desempenho comparável à de referência após o ataque.

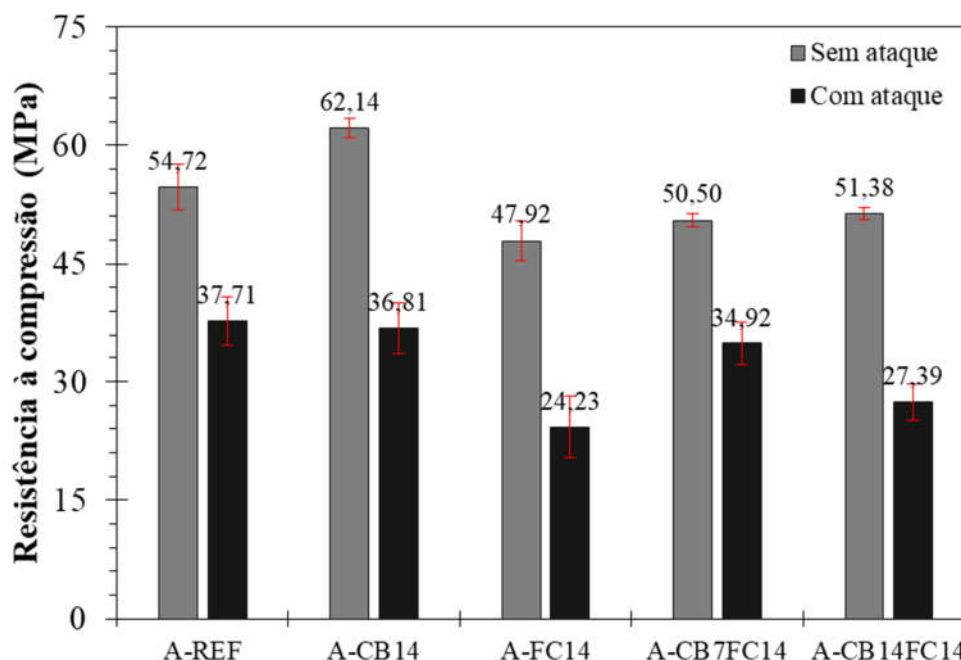


Figura 63: Resistência à compressão aos 84 dias das argamassas expostas ou não ao ataque ácido.

Tabela 31: ANOVA para resistência à compressão após 56 dias de ataque ácido.

Fator	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Teste
Tratamentos	4	109,30	11,19	3,48	Significativo
Resíduo	10	9,77			
Total	14				

GL = graus de liberdade; MQ = média quadrada; Fcalc = valor de F calculado; Ftab = valor de F tabelado ao nível de significância de 5%.

De forma geral, o desempenho das argamassas com cimentos compostos frente ao ataque ácido foi satisfatório em relação à referência, com exceção da alta perda de massa da mistura binária com CBCA e da baixa resistência à compressão após o ataque da mistura binária com FC. As misturas ternárias, especialmente, apresentaram bons resultados de durabilidade ao ataque por ácido sulfúrico. Os resultados apontaram baixa variação de massa e de comprimento e bom desempenho

mecânico após o ataque, principalmente a mistura A-CB7FC14 que não apresentou diferença significativa em relação à resistência da argamassa de referência. O bom desempenho dessa mistura ternária pode ser relacionado à combinação de efeitos das adições, uma vez que a presença de calcita favoreceu os bons resultados de variação de massa e comprimento enquanto que a CBCA trouxe benefícios mecânicos a essa argamassa. Isso indica que adição de FC e CBCA nos cimentos compostos foi positiva para o desempenho de durabilidade das argamassas.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.5 Conclusões

Com base nos resultados obtidos e nas discussões apresentadas na pesquisa, pode-se concluir que:

- A combinação de efeitos da cinza do bagaço e do fíler calcário foi positiva para produção de cimentos compostos com menores teores de clínquer, de modo que a cinza gerou benefícios à hidratação cimentícia e ganhos de resistência mecânica nas argamassas, enquanto que o fíler proporcionou baixas variações de massa e dimensional durante o período de exposição ao ácido sulfúrico e menores alterações reológicas nas pastas;
- Os processos de beneficiamento por fracionamento densimétrico, requeima autógena e moagem ultrafina da cinza do bagaço foram eficientes em reduzir os teores de contaminantes e produzir uma cinza pozzolânica de boa reatividade e parâmetros físicos e químicos adequados à aplicação em sistemas cimentícios, conforme a NBR 12653 (ABNT, 2015);
- A partir da moagem conjunta de clínquer e sulfato de cálcio e da adição de CBCA e FC em diferentes teores, foi possível produzir cimentos Portland compostos em escala laboratorial, que foram caracterizados e aplicados em pastas e argamassas;
- De acordo com o ensaio de Fratini e as proporções de materiais utilizados, os cimentos CP-CB14, CP-CB7FC14 e CP-CB14FC14 apresentaram boa pozzolanidade e puderam ser classificados como cimentos Portland compostos por materiais pozzolânicos (CP II-Z), conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018);
- A composição química, a perda ao fogo e os tempos de início e fim de pega de todos os cimentos produzidos estão de acordo com os requisitos impostos pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para cimentos Portland do tipo CP I, CP II-F e CP II-Z. Porém, as adições influenciaram a pega das misturas cimentícias, de forma que o FC acelerou a pega, reduzindo o tempo de fim de pega. A CBCA, por sua

vez, aumentou os tempos de início e fim de pega dos cimentos comparados ao cimento de referência;

- A finura Blaine de todos os cimentos compostos foi maior que do cimento de referência em virtude da elevada superfície específica das adições. Isso causou prejuízos à consistência de pastas (área de miniabatimento) e argamassas (índice de consistência) com esses cimentos. Contudo, esse efeito foi menos pronunciado com a adição de FC em virtude da lubrificação de partículas gerada por esse material;
- As propriedades reológicas das pastas foram alteradas com a incorporação das adições no cimento. Ambos materiais provocaram aumentos na tensão de escoamento e na viscosidade plástica das pastas com cimentos compostos em comparação à referência para uma mesma dosagem, o que se deve a maior finura dos cimentos com adições. Esses aumentos foram mais pronunciados nas misturas com CBCA devido à sua maior superfície específica, enquanto que o efeito lubrificante da adição de FC permitiu menores alterações reológicas. Ressalta-se que o aumento na viscosidade plástica dos sistemas cimentícios credencia estes cimentos a aplicações de maior fluidez, como em concretos autoadensáveis, reduzindo o risco de segregação;
- Os resultados de calorimetria isotérmica mostraram efeitos distintos causados pelas duas adições. O FC acelerou o processo de hidratação com a maior oferta de pontos para nucleação e precipitação de hidratos, reduzindo a duração do estágio de aceleração. Por sua vez, a CBCA retardou a hidratação cimentícia, prolongando os períodos de dormência e aceleração devido à presença de contaminantes na cinza (K_2O e SO_3). Todavia, o calor liberado pela mistura com CBCA (P-CB14) foi superior à dos outros cimentos, inclusive o de referência, o que indicou a possibilidade de aumento no teor de CBCA em cimentos compostos sem prejudicar as reações de hidratação. Além disso, como os teores de substituição nesta pasta e na com fíler (P-FC14) foram iguais, pode-se atribuir a diferença de calor liberado às reações pozolânicas geradas pela adição de CBCA. Com exceção da pasta P-CB14FC14, todas as misturas com cimentos compostos exibiram maior fluxo máximo de calor que a referência, indicando que os efeitos físicos e químicos das adições contribuíram para a hidratação cimentícia. Contudo, nas misturas ternárias o efeito de diluição foi mais pronunciado em virtude dos maiores teores de substituição do clínquer, o

que provocou a diminuição do calor acumulado e, no caso da P-CB14FC14, redução do fluxo máximo de calor;

- A análise de retração química também mostrou o comportamento distinto das duas adições. Enquanto a pasta com FC (P-FC14) apresentou menor retração química, devido ao efeito de diluição, a pasta com CBCA (P-CB14) exibiu maior retração química em virtude dos efeitos químicos associados às reações pozolânicas e nucleação heterogênea. Com isso, entende-se que os efeitos químicos da CBCA contribuem para a hidratação cimentícia com a maior formação de hidratos;
- O desempenho mecânico das argamassas produzidas com os cimentos da pesquisa também foi afetado de forma distinta pelas adições. O FC apresentou influência negativa na resistência à compressão devido ao efeito de diluição, sendo que a argamassa A-FC14 foi a de menor resistência a partir dos 28 dias de idade, sugerindo que o efeito fíler isoladamente não é benéfico ao desempenho mecânico de sistemas cimentícios. Por sua vez, a CBCA contribuiu para o ganho de resistência desde as primeiras idades, sendo que a argamassa A-CB14 teve resistência superior à A-REF desde os 7 dias, em virtude dos efeitos químicos de natureza pozolânica proporcionados pela cinza. A argamassa A-CB7FC14 apresentou resultados intermediários em relação às misturas binárias, acima da A-FC14 mas abaixo da A-REF e A-CB14, enquanto que a A-CB14FC14 teve desempenho comparável à referência aos 28 dias, indicando que o efeito conjunto das adições contribuiu para a resistência das argamassas;
- As adições de CBCA e FC também modificaram o desempenho frente a durabilidade ao ataque ácido das argamassas. A argamassa A-CB14 apresentou maior perda de massa, porém, a variação dimensional foi baixa e a resistência após o ataque foi comparável à resistência da referência. Por sua vez, a A-FC14 apresentou melhor desempenho em relação à variação de massa e também exibiu expansão menor que a referência, todavia, a resistência foi abaixo da A-REF. Uma combinação de efeitos das adições foi perceptível nas misturas ternárias, que apresentaram perda de massa muito próxima à referência, baixas variações dimensionais e resistência intermediária, sendo o desempenho mecânico da argamassa A-CB7FC14 comparável ao observado para a A-REF.

Com base nas discussões levantadas e nos resultados expostos nesta pesquisa, entende-se que é possível substituir até 28% do clínquer por cinza do bagaço e fíler calcário na produção de cimentos compostos e manter o bom desempenho conforme os requisitos impostos pela NBR 16697 (ABNT, 2018).

4.6 Sugestões para trabalhos futuros

Diversas características e propriedades de cimentos compostos com cinza do bagaço e fíler calcário foram investigadas neste trabalho. Contudo, outras análises poderiam ser realizadas para complementar os resultados obtidos e agregar mais conhecimentos e discussões acerca do tema. Com isso, sugere-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- Estudar outros teores de substituição de clínquer pela cinza do bagaço e fíler calcário, com avaliação de teores maiores que os estudados e produção cimentos com teores ainda menores de clínquer, de modo que um maior teor de cinza do bagaço pode melhorar o desempenho em idades mais avançadas e o fíler pode trazer efeitos positivos na reologia de sistemas cimentícios;
- Comparar os cimentos produzidos com cimentos CP II-Z e CP II-F comercializados no Brasil;
- Definir critérios de aceitação da cinza do bagaço para especificação da qualidade do material aplicável em sistemas cimentícios;
- Investigar a melhor granulometria das adições, especialmente do fíler calcário, para aplicação na produção de cimentos Portland com menor prejuízo à trabalhabilidade;
- Aplicar a fração de fundo da separação densimétrica da cinza como fíler ou agregado miúdo em sistemas cimentícios e estudar a reutilização da água do processo para outro fim, como água de amassamento, por exemplo;
- Avaliar qualitativa e quantitativamente as fases formadas na hidratação de cimentos compostos com cinza do bagaço e fíler calcário por meio de ensaio de difratometria de raios X e termogravimetria, por exemplo;
- Aplicar os cimentos compostos com cinza do bagaço e fíler calcário em concretos para avaliação de propriedades como reologia, retração autógena, fluência, resistência à compressão e módulo de elasticidade, entre outras;

- Estudar o consumo de ácido durante o ensaio de durabilidade através do ataque em separado de cada uma das misturas, o que pode explicar a quantidade de material que reagiu com a matriz e complementar os dados de variação de massa e comprimento;
- Analisar a durabilidade de sistemas cimentícios com esses cimentos compostos em outros meios agressivos, como em ataque por sulfatos, reação álcali-agregado, carbonatação, penetração de íons cloreto, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste**: ASTM C1608-17. 2017.
- _____. **Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50mm] cube specimens)**: ASTM C109-16A. 2016.
- _____. **Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer concretes**: ASTM C267-01. 2001.
- _____. **Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution**: ASTM C1012-18b. 2018.
- ALMEIDA, R. P. A. **Propriedades de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar produzidas com lixiviação com vinhoto, queima controlada e moagem ultrafina**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2020.
- ANDREÃO, P. V. **Hidratação de sistemas cimentícios com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar ultrafinas produzidas em queima conjugada e moagem controlada**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2018.
- ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L. Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials. **Green Materials**, v. 7, n. 2, p. 61–70, 2019.
- ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L. Beneficiation of Sugarcane Bagasse Ash: Pozzolanic Activity and Leaching Behavior. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 8, p. 4393–4402, 2020.
- ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.
- ASAGA, K.; ROY, D. M. Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress. **Cement and Concrete Research**, v. 10, p. 287–295, 1980.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**: NBR 9778. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**: NBR NM 18. Rio de Janeiro, 2012.

- _____. **Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias:** NBR 5752. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **Materiais pozolânicos - Requisitos:** NBR 12653. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine):** NBR 16372. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação:** NBR 7214. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico:** NBR 5753. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água:** NBR 6458. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica:** NBR 16605. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal:** NBR 16606. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega:** NBR 16607. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **Cimento Portland - Requisitos:** NBR 16697. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos:** NBR 7215. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. **Concreto — Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone:** NBR 16889. Rio de Janeiro, 2020.
- AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, n. August 2017, p. 124–135, 2018.
- 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, p. 77–88, 2015.
- BANFILL, P. F. G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v. 8, n. 1, p. 43–50, 1994.

- BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete - A review. In: **Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) Cement's Contribution to Development in the 21st Century**, Durban, South Africa, p. 50-62, 2003.
- BARBOSA, F. L. **Hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios com diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2018.
- BARBOSA, F. L.; CORDEIRO, G. C. Partial cement replacement by different sugar cane bagasse ashes: Hydration-related properties, compressive strength and autogenous shrinkage. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 8–11, 2021.
- BARROSO, T. R. **Estudo da Atividade Pozolânica e da Aplicação em Concreto de Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar com Diferentes Características Físico-Químicas**. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 2011.
- BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 7, p. 1070–1084, 2007.
- BENTZ, D. P.; ARDANI, A.; BARRETT, T.; JONES, S. Z.; LOOTENS, D.; PELTZ, M. A.; SATO, T.; STUTZMAN, P. E.; TANESI, J.; WEISS, W. J. Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 1–10, 2015.
- BENTZ, D. P.; FERRARIS, C. F.; JONES, S. Z.; LOOTENS, D.; ZUNINO, F. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 43–56, 2017.
- BLEZARD, R. G. The History of Calcareous Cements. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Elsevier Ltd., 1998. p. 1–23.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BULLARD, J. 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, n. 12, p. 1208–1223, 2011.
- CELIK, F.; CANAKCI, H. An investigation of rheological properties of cement-based grout mixed with rice husk ash (RHA). **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 187–194, 2015.
- CESNIK, R. Melhoria da cana-de-açúcar: marco sucro-alcooleiro no Brasil. **Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**, v. 86, p. 1–4, 2005.
- CHOUDHARY, J.; KUMAR, B.; GUPTA, A. Feasible utilization of waste limestone sludge as filler in bituminous concrete. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117781, 2020.

- CORDEIRO, G. C. **Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Minerais em Concreto**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006.
- 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, n. 5, p. 410–418, 2008a.
- 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 concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 2, p. 110–115, 2009a.
- 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 and Building Materials**, v. 29, p. 641–646, 2012.
- CORDEIRO, G. C.; LEMOS, M. N.; XAVIER, K. V.; LIMA, C. P. F. de. Production of agroindustrial ashes with pozzolanic activity via acid leaching, conjugated burning and ultrafine grinding. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 4, p. 189–203, 2020.
- CORDEIRO, G. C.; ANDREÃO, P. V.; TAVARES, L. M. Pozzolanic properties of ultrafine sugar cane bagasse ash produced by controlled burning. **Heliyon**, v. 5, p. 0–5, 2019.
- 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**, v. 22, n. 4, p. 1250–1257, 2018.
- CORDEIRO, G. C.; DE ALVARENGA, L. M. S. C.; ROCHA, C. A. A. Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 766–773, 2016a.
- CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41–49, 2017.
- 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, p. 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, p. 269–275, 2016b.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. D. M. R. Use of ultra-fine sugar cane bagasse ash as mineral admixture for concrete. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 5, p. 487–493, 2008b.

- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3301–3303, 2009b.
- CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, n. 2, p. 1–17, 1992.
- COSTA, E. B. da; NOBRE, T. R. S.; GUERREIRO, A. Q.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 2, p. 75–86, 2013.
- DANIELS, J.; ROACH, B. T. Taxonomy and evolution. In: **Developments in Crop Science**. Elsevier B.V., 1987. 11p. 7–84.
- DE PÁDUA, P. G. L.; CORDEIRO, G. C. Effect of K₂O content on properties of sugar cane bagasse ash-cement- based systems. **Advances in Cement Research**, 2021.
- DE SENSALÉ, G. R.; VIACAVA, I. R. A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 873–888, 2018.
- DHANDAPANI, Y.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M.; GETTU, R.; PILLAI, R. G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136–151, 2018.
- 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: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864–1871, 2010.
- FARES, G.; ALBAROUD, M. H.; KHAN, M. I. Fine limestone dust from ornamental stone factories: A potential filler for a high-performance cementitious matrix. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 428–438, 2019.
- FERRARIS, C. F., LOBO, C. L. Processing of HPC. **Concrete International**, v. 20, n. 4, p. 61-64, 1998.
- FERRARIS, C. F. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 104, n. 5, p. 461–478, 1999.
- FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.
- FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. São Paulo: FIESP/CIESP, 2001.
- FONSECA, T. V. **Avaliação de concretos autoadensáveis com baixos consumos de cimento incorporando metacaulim, pozolana da casca do arroz, fíler**

calcário e adição de cal hidratada. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

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

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 515–524, 2007.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489–1498, 2004.

GUTBERLET, T.; HILBIG, H.; BEDDOE, R. E. Acid attack on hydrated cement - Effect of mineral acids on the degradation process. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 35–43, 2015.

HERSCHEL, W. H. BULKLEY, R. Measurement of consistency as applied to rubberbenzene solutions, **ASTM Proc.** **26**, p. 621–633, 1926.

IRASSAR, E. F.; VIOLINI, D.; RAHHAL, V. F.; MILANESI, C.; TREZZA, M. A.; BONAVETTI, V. L. Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 192–200, 2011.

IRASSAR, E. F.; GONZÁLEZ, M.; RAHHAL, V. Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 361–368, 2000.

JACKSON, P. J. Portland Cement: Classification and Manufacture. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 1998. p. 25–94.

JAWED, I.; SKALNY, J. Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 1, p. 37–51, jan. 1978.

JIMÉNEZ-QUERO, V. G.; LEÓN-MARTÍNEZ, F. M.; MONTES-GARCÍA, P.; GAONA-TIBURCIO, C.; CHACÓN-NAVA, J. G. Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 691–701, 2013.

JOSHAGHANI, A.; MOEINI, M. A. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 818–831, 2017.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257–273, 2019.

KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste

- a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, p. 95–102, 1980.
- KHAN, H. A.; CASTEL, A.; KHAN, M. S. H.; MAHMOOD, A. H. Durability of calcium aluminate and sulphate resistant Portland cement based mortars in aggressive sewer environment and sulphuric acid. **Cement and Concrete Research**, v. 124, 2019.
- KHAN, M. N. N.; JAMIL, M.; KARIM, M. R.; ZAIN, M. F. M.; KAISH, A. B. M. A. Filler effect of pozzolanic materials on the strength and microstructure development of mortar. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 21, n. 1, p. 274–284, 2017.
- KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 64–72, 2019.
- 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, p. 1939–1947, 2003.
- LIU, H.; KUO, C. Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. **Materials Letters**, v. 26, n. 3, p. 171–175, 1996.
- LOMBOY, G. R.; WANG, X.; WANG, K. Rheological behavior and formwork pressure of SCC, SFSCC, and NC mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 54, p. 110–116, 2014.
- MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. 1 ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.
- MARTIRENA, F.; MONZÓ, J. Vegetable ashes as supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 57–64, 2018.
- MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Elsevier Ltd., 1998. p. 471–635.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.
- MIKANOVIC, N.; JOLICOEUR, C. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 907–919, 2008.
- MILLÁN-CORRALES, G.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. R.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Replacing fly ash with limestone dust in hybrid cements. **Construction and Building Materials**, v. 243, p. 1–9, 2020.
- MONTENY, J.; DE BELIE, N.; VINCKE, E.; VERSTRAETE, W.; TAERWE, L. Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1359–1365, 2001.
- MORAES, J. C. B.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.;

- BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Increasing the sustainability of alkali-activated binders: The use of sugar cane straw ash (SCSA). **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 148–154, 2016.
- MORAIS, L. K.; CURSI, D. E.; SANTOS, J. M.; SAMPAIO, M.; CÂMARA, T. M. M.; SILVA, P. A.; BARBOSA, G. V.; HOFFMANN, H. P.; CHAPOLA, R. G.; FERNANDES JÚNIOR, A. R.; GAZAFFI, R. **Melhoramento Genético da Cana-de-Açúcar**. Aracaju: Embrapa, 2015.
- MOREIRA, C.; REGO, J. H. S. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC3. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020.
- MUZENDA, T. R.; HOU, P.; KAWASHIMA, S.; SUI, T.; CHENG, X. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103516, 2020.
- NEHDI, M. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1663–1669, 2000.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. . **Concrete Technology**. 2nd ed ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.
- NIJLAND, T. G.; LARBI, J. A. Microscopic examination of deteriorated concrete. **Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures: Deterioration Processes and Standard Test Methods**, p. 137–179, 2010.
- ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 1998. p. 241–297.
- OEY, T.; KUMAR, A.; BULLARD, J. W.; NEITHALATH, N.; SANT, G. The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 6, p. 1978–1990, 2013.
- PAIVA, O. A. **Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2016.
- PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 842–849, 2005.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; DÍAZ-PINZÓN, L.; ORDÓNEZ, 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. 3, p. 321–325, 2002.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L. Bagasse ash. In: **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. Elsevier Ltd, 2018. p. 559–598.
- PHAM, V. T.; MENG, P.; BUI, P. T.; OGAWA, Y.; KAWAI, K. Effects of Shirasu natural

- pozzolan and limestone powder on the strength and aggressive chemical resistance of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117679, 2020.
- QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C 3A-gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012.
- RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (CSH) gel in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 1, p. 131–138, 1993.
- SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114–1122, 2010.
- SANT, G.; KUMAR, A.; PATAPY, C.; LE SAOUT, G.; SCRIVENER, K. The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1447–1455, 2012.
- SCHMIDT, T.; LOTHENBACH, B.; ROMER, M.; NEUENSCHWANDER, J.; SCRIVENER, K. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, p. 1111–1121, 2009.
- SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 49–56, 2018.
- SCRIVENER, K.; OUZIA, A.; JUILLAND, P.; KUNHI MOHAMED, A. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105823, 2019.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.
- SEGURA, J.; APONTE, D.; PELÀ, L.; ROCA, P. Influence of recycled limestone filler additions on the mechanical behaviour of commercial premixed hydraulic lime based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117722, 2020.
- SENHADJI, Y.; ESCADEILLAS, G.; MOULI, M.; KHELAFI, H.; BENOSMAN. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder Technology**, v. 254, p. 314–323, 2014.
- SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105799, 2019.
- SOUZA, A. T.; BARBOSA, T. F.; RICCIO, L. A.; SANTOS, W. J. Dos. Effect of limestone powder substitution on mechanical properties and durability of slender precast components of structural mortar. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 847–856, 2020.
- STRUBLE, L. J.; JI, X. Rheology. In: **Handbook of Analytical Techniques in**

- Concrete Science and Technology**. William Andrew, 2001. p. 333–367.
- SUGITA, S.; HOHKOHO, A.; HACHINOHE-SHI, O. N.; Japan, A. **Method of producing active rice husk ash**. United States Patent US 5329867 A, 1994.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. New York: Thomas Telford, 1997.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- THONGSANITGARN, P.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A.; POON, C. S. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 410–417, 2014a.
- THONGSANITGARN, P.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A. Hydration and compressive strength of blended cement containing fly ash and limestone as cement replacement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, n. 12, p. 2–6, 2014b.
- TIRONI, A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Blended cements with limestone filler and kaolinitic calcined clay: Filler and pozzolanic effects. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, p. 1–8, 2017.
- TORII, K.; KAWAMURA, M. Effects of Fly Ash and Silica Fume on the Resistance. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 2, p. 361–370, 1994.
- TSIVILIS, S.; BATIS, G.; CHANIOTAKIS, E.; GRIGORIADIS, G.; THEODOSSIS, D. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1679–1683, 2000.
- UN ENVIRONMENT, .; SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 2018.
- UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <www.unica.com.br>. Acesso em: outubro de 2019.
- VIEIRA, A. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; CORDEIRO, G. C. Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117553, 2020.
- VIKAN, H.; JUSTNES, H.; WINNEFELD, F.; FIGI, R. Correlating cement characteristics with rheology of paste. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1502–1511, 2007.
- WORRELL, E.; PRICE, L.; MARTIN, N.; HENDRIKS, C.; MEIDA, L. O. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annu. Rev. Energy Environ.**, v.

26, p. 303–329, 2001.

YAHIA, A.; MANTELLATO, S.; FLATT, R. J. **Concrete rheology: A basis for understanding chemical admixtures**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

YOUNES, M. M.; ABDEL-RAHMAN, H. A.; KHATTAB, M. M. Utilization of rice husk ash and waste glass in the production of ternary blended cement mortar composites. **Journal of Building Engineering**, v. 20, p. 42–50, 2018.

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.

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 152–156, 2019.

ZHANG, J.; ZHOU, M.; WALSH, J.; ZHU, L.; CHEN, Y.; MING, R. Sugarcane Genetics and Genomics. In: **Sugarcane: Physiology, Biochemistry, and Functional Biology**. 1. ed. John Wiley & Sons, Inc, 2014. p. 623–643.