Universidade Federal do Espírito Santo Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Janaína dos Santos Vazzoler

Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia

Vitória 2015 JANAÍNA DOS SANTOS VAZZOLER

Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Construção Civil.

Vitória 2015 Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Setorial Tecnológica, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Vazzoler, Janaína dos Santos, 1984-

V393i Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia / Janaína dos Santos Vazzoler. – 2015.
 146 f. : il.

Orientador: Geilma Lima Vieira.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

 Rochas ornamentais. 2 Resíduos industriais. 3. Pozolanas. 4. Cimento portland. 5. Microscópio eletrônico. 6. Raios X – Difração. I. Vieira, Geilma Lima. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 624

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

INVESTIGAÇÃO DE POTENCIALIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO PARA PRODUÇÃO DE PASTA CIMENTÍCIA

Janaína dos Santos Vazzoler

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de Construção Civil.

Aprovada no dia 25 de setembro de 2015 por:

Profa. Dra. Geilma Lima Vieira Doutora em Engenharia Civil Orientadora - UFES

Profa. Dra. Jamilla Emi Sudo Lutif Teixeira Doutora em Engenharia Civil Membro Interno - UFES

Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim Doutora em Engenharia Civil Membro Externo - UFRGS

Vitória - ES, setembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Leomar e Djalma pelo apoio e incentivo. Ao meu companheiro Felipe, que esteve sempre presente e disposto a ajudar. À minha irmã Luanda e ao meu cunhado Cleber, pelo carinho.

Obrigada à minha orientadora Geilma Vieira, pelas valiosas conversas e pela confiança inesgotável. Às professoras do Departamento de Engenharia Civil Sayonara Pinheiro e Fernanda Calenzani, pelo apoio nos momentos difíceis. Aos professores Fernando Avancini e João Luiz Calmon, pela amizade e pelos valiosos conselhos. Ao professor do Departamento de Física Alfredo Cunha, pela ajuda e treinamento. Ao professor do Departamento de Engenharia Civil da UFMG Aldo Giuntini, pela atenção e pelas informações importantes para a elaboração deste trabalho. À professora do curso de Metalurgia do IFES Cristiane Tenan dos Santos, pela disponibilidade e amizade, e ao professor do Departamento de Química da UFES Reginaldo "Belô", pela amizade, pelos conselhos e pelas risadas.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração, que proporcionaram espaço físico e intelectual para que fosse possível o desenvolvimento desta pesquisa. Obrigada, professora Marta Monteiro, professor Miguel Angelo, professor Antônio César Bozzi. Agradeço aos servidores da UFES e terceirizados, que ajudaram no desenvolvimento desta pesquisa, direta ou indiretamente. Obrigada, Giovana Meira, Mariluce Gomes, Christiano Oliveira, Maria José dos Santos, Paulo César Martins, Sidney Barbara, Ingrid Scardua e Yukio Nishida.

Ao corpo técnico administrativo e terceirizados do LEMAC, pelo ambiente amigável. Obrigada, Denise Nascimento, Ivanilda da Cruz, Antonio Mario Loriato, Carlos Izoton, Henrique Rodrigues, Márcio Loss e Sebastião Queiroz.

Obrigada aos colegas de mestrado, que não deixaram a peteca cair: Bernardo Zandomenico, Dielly Montarroyos e Flávia Moura. Obrigada ao aluno de graduação em engenharia civil Caio Scalser, às alunas de graduação em engenharia civil Isis Cler e Brunella Campanharo, e ao aluno de graduação em física Rodolfo Tartaglia, que me ajudaram nesta jornada.

Agradeço de coração às minhas amigas e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado, dando-me força e incentivo. Obrigada, Bianca Rafaela Morales, Camila Nicoli, Felipe Maia, Gisele Fidelis, João Vitor Costa, Karen Teao, Karen Vescovi, Karla Schneider, Larissa Lyrio, Liticia Chimuaga, Marina Bernabé, Mateus Dietrich, Paula Mayer, Rodrigo Altoé, Silvia Frechiani, Vanessa Yumi Sato, Vitor Batisti e Yustane Paula Dietrich, pelos momentos agradáveis entre os de desespero.

Agradeço às minhas amigas e amigos musicais, que estiveram sempre dispostos a ajudar: Amanda Guimarães, maestro Célio de Paula, Danusa Rosa, Kely Limão, Mariana Sathler e Nery Neto. Agradeço especialmente às amigas e aos amigos da Banda Sabará: Anselmo Soeiro, Camila Borgo, Enzo Coppi, Fábio Corrêa, Isabela Seccato, Paulo Vitor Calmon e Ramon Martins, que, por mais longe que estejam, permanecem presentes.

Aos familiares e parentes Leandra e Yara, que puderam compreender minha ausência por causa dos estudos. Obrigada, Rosinha, Penha, tia Lady, tia Nega, minha avó Jenny, Guida, Paulo Barbosa, Gina Miguel, pelo carinho.

A todas as pessoas que me deram suporte e me ajudaram direta ou indiretamente neste caminho que escolhi, muito obrigada!

VAZZOLER, Janaína dos Santos. INVESTIGAÇÃO DE POTENCIALIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO PARA PRODUÇÃO DE PASTA CIMENTÍCIA. 2015. 145 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

RESUMO

Esta dissertação investiga a potencialidade de utilização do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico como adição mineral de características pozolânicas em pastas cimentícias. O resíduo foi moído e peneirado após o tratamento térmico a 1.200 °C, passando a denominar-se RBROTT. O RBROTT foi avaliado seguindo parâmetros estipulados pela NBR 12.653 (ABNT, 2014) e utilizado para a produção de pastas cimentícias em diferentes percentuais. Foram analisados a composição química do RBROTT por fluorescência de raios X, sua mineralogia por difração de raios X, sua microestrutura por imagens originadas por microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de raios X acoplado, sua superfície específica pelo método de Blaine, sua finura por meio das peneiras de 75 μ m e 45 μ m e seu índice de atividade pozolânica com a cal, com o cimento Portland, pelo método de Luxán e pelo método de Fratini. As pastas cimentícias produzidas foram submetidas a análises microestruturais a partir de imagens capturadas com auxílio de microscópio eletrônico de varredura. Os resultados indicam que o RBROTT possui capacidade pozolânica quando utilizado na produção de pastas cimentícias, sendo capaz de proporcionar ao produto final uma microestrutura mais densa, devido às reações pozolânicas e ao efeito fíler. O RBROTT foi utilizado como adição mineral em 5% e 10%, e os melhores desempenhos foram obtidos com a adição de 5% de RBROTT em relação à massa de cimento Portland em pastas cimentícias.

Palavras-chave: Resíduo. Resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais. Pozolanas. Atividade pozolânica. Difração de raios X. Microscópio eletrônico de varredura. Pasta cimentícia. Cimento Portland.

VAZZOLER, Janaína dos Santos. INVESTIGATION OF THE POZZOLANIC POTENTIAL OF THE ORNAMENTAL STONE WASTE AFTER THERMAL TREATMENT AS CEMENT PASTE ADDITIVE. 2015. 145 f. Dissertation (Master in Civil Engineering). Postgraduate Programa in Civil Engineering, Federal University of Espírito Santo, Vitória, 2015.

ABSTRACT

This work investigates the potential use of ornamental stone waste after thermal treatment as pozzolanic admixture in cement pastes. The ornamental stone waste was ground and sieved after thermal treatment at 1.200 °C, being henceforth named OSWTT. The OSWTT was evaluated according to parameters specified by NBR 12.653 (ABNT, 2014) and used, in different dosages, for the production of cement pastes. The OSWTT was analysed in the following manner: chemical composition, by X-ray fluorescence; mineralogy, by X-ray diffraction; microstructure, by scanning electron microscope with attached energy dispersive X-ray; specific surface, using the method of Blaine; fineness, with 75 µm and 45 µm sieves; and pozzolanicity, by calculating the pozzolanic activity index in mixtures with hydrated lime and in mixtures with Portland cement, by the method of Fratini and by the method of Luxán. The microstructure of the cement pastes was analysed using images captured by the scanning electron microscope. The results indicate that the OSWTT possesses pozzolanical capacity when utilized in the production of cement pastes, being capable of generating in the final product a denser microstructure because of the pozzolanic reactions and of the filler effect. The OSWTT was used in 5% and 10% as additive and the best performance was obtained with the addition of 5% with respect to the mass of Portland cement of OSWTT in cement pastes.

Palavras-chave: Industrial wastes. Ornamental stone waste. Pozzolan. Pozzolanic activity. X-ray difraction. Scanning electron microscope. Cement paste. Portland cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estágios da hidratação do C ₃ S relacionados à taxa de liberação de calor
Figura 2 - Influência da finura na resistência à compressão de pastas cimentícias31
Figura 3 - Influência da finura do cimento na geração de calor de pastas cimentícias
Figure 4 Aprocentação dos crietois do monosculfato hidrotado o otringita 25
Figura 4 - Apresentação dos cristais de monossultato nicitatado e etimigita
rigura 5 - inituencia da relação aluminato-sultato na tase aquosa sobre as
Características da pega de pastas de cimento Portiano
Figura 6 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo I
Figura 7 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo II40
Figura 8 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo III40
Figura 9 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo IV41
Figura 10 - Micrografia representando os cristais hexagonais da portlandita em pasta
cimentícia42
Figura 11 - Micrografia representando cristais de etringita em forma de agulhas42
Figura 12 - Micrografia de cristais de monossulfato hidratado43
Figura 13 - Esquema representativo do efeito da adição mineral na espessura da
camada hidratada nas partículas de cimento Portland45
Figura 14 - Teares utilizados no corte de blocos de rochas ornamentais: a) tear
tradicional; b) tear de fio diamantado53
Figura 15 - Filtro-prensa
Figura 16 - a) RBRO após destorroamento e b) o mesmo RBRO ensacado e
identificado
Figura 17 - Difratograma de raios X do RBRO sem tratamento térmico aplicado59
Figura 18 - Difratograma de raios X do RBRO após tratamento térmico aplicado59
Figura 19 - a) Pigmento avermelhado produzido a partir do tratamento térmico do
resíduo de corte de granito. b) Comparação visual de argamassa produzida com e
sem a utilização do pigmento produzido60
Figura 20 - Esquema geral do programa experimental
Figura 21 - Fluxograma do programa experimental
Figura 22 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do CPV-ARI
Figura 23 - Ensaio de massa específica do RBROTT75

Figura 24 - Determinação da finura do RBROTT a) pelo método de Blanie, b) pela
peneira nº200, c) pela peneira nº 32576
Figura 25 - Difratograma de raios X do LebPetro76
Figura 26 - MEV do Laboratório de Plasma Térmico (a) e do Laboratório de
Caracterização de Superfícies dos Materiais (b)78
Figura 27 - a) Balança utilizada para pesagem dos materiais e b) misturador utilizado
para a preparação das pastas de cimento81
Figura 28 - a) Pasta de cimento colocada na forma de silicone coberta com filme
plástico e b) corpos de prova desmoldados em câmara úmida82
Figura 29 - Corpos de prova submersos em solução de acetona
Figura 30 - Corpos de prova produzidos86
Figura 31 - a) RBRO destorroado antes de aquecido e b) RBRO após tratamento
térmico a 1.200 °C
Figura 32 - Aspecto vítreo do RBRO após tratamento térmico a 1.200 °C89
Figura 33 - RBROTT após moído e peneirado90
Figura 34 - Difratograma de raios X do RBROTT92
Figura 35 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do RBROTT93
Figura 36 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do RBROTT94
Figura 37 - Gráfico com resultado do ensaio de Fratini
Figura 38 - MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes102
Figura 39 - MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes com
visualização de cristais hexagonais de CH103
Figura 40 - Agulhas de etringita encontradas em imagens de MEV do T_{Ref} aos três
dias de idade com ampliação de 4 mil vezes103
Figura 41 - Aglomerados de etringita encontrados em imagens de MEV do T_{Ref} aos
três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes104
Figura 42 - MEV do T ₅ aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes105
Figura 43 - MEV do T $_5$ aos três dias de idade com ampliação de 6 mil vezes105
Figura 44 - MEV do T_{10} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes106
Figura 45 - MEV do T_{10} aos três dias com ampliação de 2 mil vezes107
Figura 46 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes108
Figura 47 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 4,5 mil vezes com
visualização de C-S-H do tipo II109
Figura 48 - MEV do T_{Ref} aos 7 dias de idade com ampliação de 10 mil vezes109

Figura 49 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes com visualização de cristal hexagonal de hidróxido de cálcio110 Figura 50 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 15 mil vezes com formação de etringita e C-S-H do tipo I110 Figura 51 - MEV do T₅ aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes111 Figura 52 - MEV do T₅ aos sete dias de idade com ampliação de 2 mil vezes112 Figura 53 - MEV do T₅ aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes com visualização de CSH do tipo II.....112 Figura 54 - MEV do T₁₀ aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes113 Figura 55 - MEV do T₁₀ aos sete dias de idade com ampliação de 3,5 mil vezes com visualização de cristais de C-S-H.....114 Figura 56 - MEV do T₁₀ aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes114 Figura 57 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes......115 Figura 58 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes......116 Figura 59 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias com ampliação de 6 mil vezes com visualização de cristais de etringita e C-S-H.....116 Figura 60 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias de idade com ampliação de 3,5 mil vezes com visualização de etringita117 Figura 62 - MEV do T₅ aos 28 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes119 Figura 63 - MEV do T₅ aos 28 dias com ampliação de 6 mil vezes......119 Figura 64 - MEV do T₁₀ aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes......120 Figura 65 - MEV do T₁₀ aos 28 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes......121 Figura 66 - MEV do T₁₀ aos 28 dias de idade com ampliação de 4 mil vezes......121 Figura 67 - MEV do T_{Ref} aos 91 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes......122 Figura 68 - MEV do T_{Ref} aos 91 dias de idade com ampliação de 4 mil vezes......123 Figura 69 - MEV do T₅ aos 91 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes124 Figura 70 - MEV do T₅ aos 91 dias de idade com ampliação de 6 mil vezes124 Figura 71 - MEV do T₁₀ aos 91 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes......125 Figura 72 - MEV do T₁₀ aos 91 dias de idade com ampliação de 6 mil vezes......126 Figura 73 - DRX comparativo dos traços aos três dias de idade......127 Figura 74 - DRX do T₅ aos três dias de idade128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de cimento Portland e suas respectivas composições	26
Tabela 2 - Exigências químicas para cada tipo de cimento	27
Tabela 3 - Características do RBRO determinadas em outras pesquisas	55
Tabela 4 - Composição química do RBRO	56
Tabela 5 - Requisitos químicos	62
Tabela 6 - Requisitos físicos	63
Tabela 7 - Níveis para os fatores de produção das pastas cimentícias	69
Tabela 8 - Caracterização do cimento CPV ARI	72
Tabela 9 - Requisitos químicos	78
Tabela 10 - Requisitos físicos	78
Tabela 11 - Avaliação da atividade pozolânica a partir da variação de co	ondutividade
elétrica	80
Tabela 12 - Quantidade de corpos de prova produzidos para cada traço	e idade de
análise	85
Tabela 13 - Nomenclatura dos corpos de prova	85
Tabela 14 - Consumo de materiais por traço	86
Tabela 15 - Consumo dos materiais	87
Tabela 16 - Caracterização física do RBROTT	90
Tabela 17 - Finura do RBROTT em comparação com os limites	de finura
estabelecidos pela ABNT para cimentos Portland	91
Tabela 18 - Classificação da pozolanicidade de um determinado m	aterial pelo
método de Luxán	95
Tabela 19 - Resultados de condutividade elétrica com RBROTT pelo	método de
Luxán	95
Tabela 20 - Resultados obtidos no ensaio de IAP – cal	96
Tabela 21 - Índice de Atividade Pozolânica com a cal para materiais varia	dos96
Tabela 22 - Resistências à compressão dos corpos de prova produ	uzidos para
avaliação de desempenho do RBROTT com cimento Portland	97
Tabela 23 - Resultado do ensaio de Fratini ao oitavo dia	98
Tabela 24 - Composição química do RBROTT	100
Tabela 25 - Análise química por EDS do ponto A da Figura 58	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição do cimento Portland e abreviações27
Quadro 2 - Principais compostos do cimento Portland28
Quadro 3 - Principais compostos das reações de hidratação do cimento Portland39
Quadro 4 - Estudos de valorização do resíduo do beneficiamento de rochas
ornamentais57
Quadro 5 - Variáveis de resposta em cada etapa do programa experimental67
Quadro 6 - Variáveis de controle em cada etapa do programa experimental68
Quadro 7 - Variáveis experimentais da Etapa II69
Quadro 8 - Grupos dos traços das pastas cimentícias produzidas70
Quadro 9 - Métodos de ensaio para caracterização física

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABIROCHAS Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
- CP V ARI Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- Cps Corpos de prova
- DRX Difração de raios X
- EDS Energia dispersiva de raios X
- IAP Índice de Atividade Pozolânica
- IEMA Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
- LEMAC Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção
- LPT Laboratório de Plasma Térmico
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- RBRO Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais
- RBROTT Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais Termicamente Tratado
- C-S-H Silicato de cálcio hidratado
- CH Ca(OH)₂ Hidróxido de cálcio (Portlandita)
- C₃S 3CaO.SiO₂ Silicato tricálcico
- C₂S 2CaO.SiO₂ Silicato dicálcico
- C₃A 3CaO.Al₂O₃ Aluminato tricálcico
- $C_4AF 4CaO.AI_2O_3.Fe_2O_3 Ferroaluminato tetracálcico$

1	INTRODUÇÃO	.17
1.1	JUSTIFICATIVA	.21
1.2	HIPÓTESE	.22
1.3	OBJETIVOS	.22
1.3.	1 Objetivos específicos	.23
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	.23
2	CIMENTO PORTLAND	.25
2.1	REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	.28
2.1.	1 Silicatos	.32
2.1.	2 Aluminatos	.34
2.1.	3 Calor de hidratação	.37
2.1.	4 Os compostos formados pela hidratação do cimento Portland	.38
3	ADIÇÕES MINERAIS	.44
3.1	POZOLANAS	.46
3.1.	1 Estudos sobre reações pozolânicas	.48
3.1.	2 O efeito pozolânico em matrizes cimentícias	.51
3.2	RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS (RBRO)	.52
3.3	LITERATURA SOBRE POZOLANAS: CONSIDERAÇÕES FINAIS	.63
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	.64
4.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL	.64
4.1.	1 Variáveis	.67
4.1.	2 Etapa I: produção e caracterização do Resíduo do Beneficiamento de Rocha	IS
Orn	amentais após Tratamento Térmico – RBROTT	.69
4.1.	3 Etapa II: produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição)
em	diferentes porcentagens de RBROTT	.70
4.2	MATERIAIS	.71
4.2.	1 Resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais – RBRO	.71
4.2.	2 Cimento	.71
4.2.	3 Água	.73
4.3	MÉTODOS	.73

SUMÁRIO

4.3.	1 Produção do RBROTT	74
4.3.2	2 Caracterização dos materiais	74
4.3.3	3 Produção dos corpos de prova	80
4.3.4	4 Caracterização microestrutural das pastas cimentícias	83
4.3.	5 Caracterização mineralógica das pastas cimentícias	84
4.4	MATRIZ EXPERIMENTAL	84
4.5	CONSUMO DE MATERIAIS	86
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.1	ETAPA I – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RBROTT	88
5.1.	1 Produção do RBROTT	88
5.1.2	2 Caracterização física do RBROTT	90
5.1.3	3 Caracterização mineralógica do RBROTT	92
5.1.4	4 Caracterização microestrutural	93
5.1.	5 Avaliação da atividade pozolânica do RBROTT	94
5.1.0	6 Composição química – FRX	99
5.2	ETAPA II – AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND	
PRC	DDUZIDAS COM ADIÇÃO DE RBROTT	101
5.2.	1 Análise da microestrutura dos corpos de prova por MEV e composiçã	io química
por	EDS	
5.2.2	2 Caracterização mineralógica das pastas cimentícias	126
6	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
6.1	CONCLUSÃO GERAL	129
6.2	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	129
6.2.	1 Quanto à etapa I	130
6.2.2	2 Quanto à etapa II	131
6.3	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	131
REF	ERÊNCIAS	133

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma clara preocupação de setores da sociedade no que diz respeito à esfera ambiental. Tal preocupação gera sobre as indústrias uma cobrança cada vez mais forte para que o desenvolvimento de suas atividades ocorra de forma ambientalmente sustentável. Tal cobrança desemboca em ações dos governos e legislativos federais, estaduais e municipais, que editam normas, decretos, guias e leis. Em 2002 foi publicada, por exemplo, a Resolução CONAMA nº 307, que estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos sólidos da construção civil. Também focalizada na gestão de resíduos sólidos, mas de forma mais ampla e abrangente, em 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Essa normatização influiu diretamente nos processos de descarte dos resíduos em muitas indústrias, inclusive de rochas ornamentais no estado do Espírito Santo, devido principalmente à Instrução Normativa nº 19/2005 do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), estado do Espírito Santo, que dispõe sobre a definição dos processos de licenciamento das atividades de beneficiamento de rochas ornamentais.

A regulamentação da gestão dos resíduos afeta diretamente a indústria de rochas ornamentais, já que esse setor tem a capacidade de gerar resíduos desde a fase de extração até a de beneficiamento das rochas. Durante a extração dos blocos, pedaços de rocha e blocos com fissuras são descartados, gerando o resíduo de lavra. Já na beneficiadora, os blocos são serrados para adquirirem dimensões estabelecidas. Nesta fase é gerado um resíduo, formado pelos pedaços que são retirados para que os blocos fiquem nas dimensões padronizadas (GONÇALVES, 2000).

Após a etapa de ajuste de dimensões, os blocos passam para a fase de desdobramento, que consiste em serrá-los em chapas. Para o corte em chapas pode ser utilizado o tear tradicional, que possui lâminas metálicas, ou teares multifios de fios diamantados. Durante o corte é aspergida água nos blocos para proporcionar resfriamento e lubrificação das lâminas, e, no caso de utilização do tear tradicional, além da água, é empregada certa quantidade de cal e granalha de ferro. Essa água, ou mistura de água, cal e granalha, mistura-se ao pó da rocha serrada e

gera um resíduo com características de lama. Após a serragem, as placas são polidas, utilizando-se aspersão de água para remoção de resíduos sobre a placa e resfriamento dos rebolos abrasivos, gerando o resíduo do processo de acabamento. O resíduo gerado no desdobramento e polimento é denominado pelo IEMA de "lama do beneficiamento de rochas ornamentais" – LBRO.

Antes das exigências impostas pela Instrução Normativa nº 019/2005 (ESPÍRITO SANTO, 2005), as empresas envolvidas nos processos de beneficiamento de rochas ornamentais comumente descartavam a lama oriunda do beneficiamento dessas rochas depositando-a em tanques de acúmulo diretamente no solo do pátio da própria empresa (BABISK *et al.*, 2009b). Atualmente, no Espírito Santo, a lama descartada pelo processo de beneficiamento é comumente encaminhada a lagoas ou tanques de sedimentação, permitindo o reaproveitamento da água. A parte sólida, ainda com alguma umidade, é enviada para descarte em aterros industriais ou, como fazem algumas empresas, antes do envio do material para o descarte em aterros, esse material ainda passa pelo filtro-prensa, que permite a reutilização de uma parcela maior da água contida no material (SOARES, 2014).

O volume total de resíduos gerados na indústria de rochas ornamentais é significativo, principalmente no estado do Espírito Santo, que é grande produtor de rochas ornamentais, com um total de 3,72 milhões de toneladas produzidas em 2012 (MONTANI, 2013), equivalentes a 40% da produção total do país naquele ano, e com uma exportação de 1.512.687,78 toneladas, também em 2012, representando uma participação de 67,62% no total exportado pelo Brasil em 2012 (ABIROCHAS, 2013). Trata-se de um estado de grande importância nacional no setor, e, segundo Almeida, Branco e Santos (2005), a quantidade de resíduo gerado depende da tecnologia aplicada, e a quantidade de LBRO pode chegar a 40% do volume da rocha acabada. Gonçalves (2000) aponta que, apenas na fase do beneficiamento, a indústria de rochas ornamentais gera uma quantidade de resíduos na ordem de 25% a 30% do volume do bloco, o que totalizaria, somente no ano de 2012, uma quantidade de resíduos do beneficiamento na ordem de 1,12 milhões de toneladas no Espírito Santo. Estima-se, assim, que em 2012, considerando-se apenas a fase de beneficiamento, foram geradas 93 mil toneladas de resíduos por mês no estado do Espírito Santo.

Essa grande quantidade de resíduos, gerada apenas na fase de beneficiamento das rochas ornamentais, encorajou vários autores a estudar a possibilidade de benefícios desse resíduo em vários tipos de produtos, incluindo concretos, argamassas e placas cerâmicas, entre outros. Entre esses autores citem-se Calmon et al. (1997a), com o estudo da substituição de diferentes percentuais da cal em argamassa de assentamento pelo resíduo seco destorroado do corte de granito; Torres et al. (2004), que apresentam uma seleção de proporção ótima de substituição do feldspato pela lama do corte de rochas ornamentais para a fabricação de placas cerâmicas, visando à máxima incorporação da lama que atenda aos requisitos normativos e comerciais de placas cerâmicas; Segadães, Carvalho e Acchar (2005), que avaliam o efeito do uso do resíduo do corte de mármore e granito como adição na produção de massa cerâmica vermelha, e Bacarji et al. (2013), que analisam propriedades físicas e mecânicas de concretos produzidos com substituição do cimento pelo resíduo do corte de mármore e granito e avaliam a possibilidade ou não de haver atividade pozolânica nos concretos produzidos.

A atividade pozolânica se dá pela reação de um determinado material, que, adicionado a matrizes cimentícias na presença de água, forma alguns compostos naturalmente resultantes do processo de hidratação do cimento Portland. Esse material é chamado pozolana e é um material silicoso ou sílico-aluminoso (MEHTA & MONTEIRO, 2008; NBR 12.653, 2014).

O cimento Portland é um material fino, composto por diferentes combinações de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e outros componentes em menor quantidade. Esses compostos, quando em contato com a água, geram produtos que possuem características cimentantes, transformando, com o passar do tempo, a mistura da água com cimento Portland em um material rígido. O tempo de endurecimento dessa mistura dependerá dos percentuais de cada elemento que compõe o cimento, do tamanho de suas partículas e, entre outros fatores, da estrutura cristalina desses compostos.

Sendo o cimento Portland uma mistura de vários compostos, as reações químicas que ocorrem ao ser ele colocado em contato com a água não são facilmente identificadas, podendo ser analisados de imediato apenas os aspectos

macroscópicos da pasta cimentícia, já que várias reações podem ocorrer simultaneamente. Além disso, outras reações dependem do desenvolvimento de outras combinações entre os compostos. Este é o caso das reações pozolânicas.

Os principais compostos formados pela hidratação do cimento Portland são o silicato de cálcio hidratado, o hidróxido de cálcio, a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Na presença de água, uma pozolana é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio, que é resultante da hidratação do cimento Portland, e de formar uma quantidade de silicato de cálcio hidratado a mais. O silicato de cálcio hidratado possui papel fundamental no processo de enrijecimento de matrizes cimentícias e costuma ser abordado como principal composto formado pela hidratação do cimento Portland. Devido a essa característica da reação pozolânica, observa-se em produtos cimentícios produzidos com uma quantidade estipulada de pozolana uma microestrutura mais densa em idades mais avançadas. As reações pozolânicas, no entanto, ocorrem de forma mais lenta do que as principais reações de hidratação do cimento Portland.

Os trabalhos citados anteriormente, tais como Calmon *et al.* (1997a), Torres *et al.* (2004), Segadães, Carvalho e Acchar (2005) e Bacarji *et al.* (2013), oferecem conclusões positivas quanto ao uso do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de concretos, argamassas e materiais cerâmicos, indicando, dessa maneira, que há solução para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte desse resíduo, bastando utilizá-lo, por exemplo, como adição mineral e substituição de agregado, entre outras soluções na indústria da construção civil.

Existem lacunas, entretanto, no emprego do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais, após algum tipo de tratamento térmico, como material pozolânico. Sabe-se que esse resíduo, se utilizado em matrizes cimentícias sem qualquer tipo de tratamento térmico, não apresenta características pozolânicas, como demonstrado por Almeida *et al.* (2007); Rocha, Cordeiro e Toledo Filho (2013); Moura e Leite (2011) e Ural, Karakurt e Cömert (2014).

1.1 JUSTIFICATIVA

A participação no faturamento de exportações do Brasil no ano de 2012 pela indústria de rochas ornamentais foi de 0,44%, e a participação no saldo da balança comercial foi de 5,14% para o mesmo ano (ABIROCHAS, 2013). No Espírito Santo, a indústria de rochas ornamentais responde por cerca de 10% do PIB estadual e pela geração de aproximadamente 130 mil empregos (SARDOU FILHO *et al.*, 2013), sendo uma atividade de importância econômica para o estado. Essa atividade, porém, representa um desafio ao desenvolvimento sustentável, visto que se trata de atividade de exploração de recursos naturais com grande volume de geração de resíduos.

Procurando minimizar os efeitos dessa grande produção de resíduos, a indústria da construção civil, que tem capacidade de reutilizar resíduos gerados em outras indústrias além dos gerados por ela própria, desenvolve-se cada vez mais nas áreas que envolvem a reutilização do que seria descartado permanentemente. E, para que seja possível um desenvolvimento positivo dos processos de produção na construção civil, que seja capaz de tirar proveito do material descartado pela indústria de rochas ornamentais, torna-se fundamental buscar a viabilidade de utilização dos resíduos gerados por esta última.

Dentre algumas pesquisas que buscam a viabilidade técnica de utilização dos resíduos originados durante o processo de beneficiamento de rochas ornamentais, citem-se Al-Akhras, Ababneh e Alaraji (2010), que empregaram o resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico de 700 °C como substituto do agregado miúdo para produção de argamassas. Os autores encontraram resultados satisfatórios, indicando a viabilidade técnica de utilização desse resíduo como substituto parcial do agregado miúdo, mostrando, inclusive, uma microestrutura mais densa de argamassas quando produzidas com 10% de substituição do agregado miúdo pelo resíduo, se comparada à das argamassas sem substituição.

Já Uliana (2014) aplicou um tratamento térmico de 1.200 °C ao resíduo, modificando a estrutura cristalina deste, e o material termicamente modificado foi utilizado como substituição parcial do cimento Portland para produção de argamassas em diferentes percentuais. A autora indicou que a utilização do material termicamente tratado como substituição do cimento Portland é tecnicamente viável, e a substituição em 5% mostrou-se ideal no tocante às características analisadas na pesquisa.

Segundo os autores anteriormente citados, é possível utilizar esse resíduo na produção de matrizes cimentícias, mas ainda não existe conhecimento profundo sobre esse resíduo quando tratado termicamente para tal finalidade. O estudo desse material é ainda incipiente, mas pode vir a torná-lo viável no futuro.

Neste trabalho pretende-se contribuir com o estudo do comportamento de pastas cimentícias produzidas com resíduo de rochas ornamentais e aumentar o conhecimento a respeito do comportamento do resíduo de rochas ornamentais utilizado como adição em pastas cimentícias. Com essa finalidade, este estudo visa observar a morfologia, por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), de produtos hidratados de pastas cimentícias produzidas com diferentes percentuais de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais sem granalha após tratamento térmico (RBROTT); investigar se há formação de estrutura amorfa no resíduo devido ao tratamento térmico que possa indicar reatividade pozolânica, e verificar se a adição do RBROTT em pasta cimentícia aumenta o grau de amorfismo das pastas.

1.2 HIPÓTESE

A hipótese deste trabalho é a de que a utilização do RBROTT como adição em pastas cimentícias irá proporcionar às pastas endurecidas uma microestrutura mais densa do que a de pastas produzidas sem a adição do RBRO, devido à ocorrência de possíveis reações pozolânicas.

1.3 OBJETIVOS

Mensurar a potencialidade pozolânica do RBROTT para utilização em pastas cimentícias, observando a ocorrência ou não de reações pozolânicas, e avaliar se há refinamento da microestrutura das pastas produzidas com a adição do RBROTT.

1.3.1 Objetivos específicos

- Avaliar formação de material amorfo originado do tratamento térmico do RBRO, utilizando o método de difração de raios X;
- Analisar aspectos referentes à composição química do RBROTT;
- Verificar se o RBROTT atende aos requisitos de norma brasileira para materiais pozolânicos a serem utilizados com cimento Portland;
- Observar em imagens de microscopia eletrônica de varredura a formação de compostos da hidratação do cimento Portland em pastas produzidas com e sem a adição do RBROTT;
- Avaliar de forma qualitativa a estrutura cristalina do CH nas pastas produzidas com RBROT, utilizando MEV;
- Avaliar o efeito da idade na formação de produtos de hidratação do cimento Portland em pastas cimentícias produzidas com adição de RBROTT.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, além das referências bibliográficas. Será apresentado a seguir o conteúdo resumido de cada capítulo desta pesquisa.

O Capítulo 1 é uma introdução ao tema, explicitando a problemática, justificativa do tema e os objetivos a serem alcançados com o desenvolvimento desta pesquisa.

O Capítulo 2 discorre sobre o cimento Portland, sua produção, composição química, características físicas, mecanismos de hidratação e os principais produtos originados de sua hidratação.

O Capítulo 3 expõe conceitos e definições das adições minerais, enfatizando as adições pozolânicas e o resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais, explicitando as consequências da utilização desses materiais em produtos cimentícios de acordo com pesquisas já realizadas.

O Capítulo 4 apresenta os métodos, ensaios, equipamentos e materiais utilizados para alcançar os objetivos traçados para esta pesquisa, mostrando a forma como é

obtido o resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais. Foram apresentadas também as variáveis das etapas deste trabalho.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios efetuados em cada etapa da pesquisa, discutidos com base em revisão bibliográfica.

Já o Capítulo 6 é constituído das principais conclusões inferidas a partir dos resultados apresentados. São indicadas no Capítulo 6 também algumas sugestões para trabalhos futuros.

Ao final são apresentadas as referências normativas e bibliográficas que alicerçaram a elaboração desta pesquisa.

2 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido a partir da mistura de clínquer com sulfato de cálcio, finamente moído. O sulfato de cálcio comumente utilizado é a gipsita, mas pode ser parcialmente ou completamente substituído por outras formas de sulfato de cálcio. O clínquer é, resumidamente, um produto da calcinação de uma mistura de calcário, sílica, pequenas porções de alumina e de óxido de ferro que após o aquecimento a 1.450 °C, adquire aspecto granular.

O processo de fabricação do cimento Portland pode ocorrer por via úmida ou por via seca. Em ambos os casos é necessário que haja boa moagem e homogeneização das matérias-primas antes do tratamento térmico, para facilitar a formação dos compostos desejados para o clínquer do cimento Portland. No processo de via úmida essa moagem e homogeneização, como o nome sugere, utiliza água, formando um material com característica de lama. Essa água deve, no entanto, ser retirada antes da clinquerização, exigindo, dessa maneira, quantidade maior de energia a ser aplicada no processo. Em razão dessa característica do processo por via úmida e do constante aperfeiçoamento das tecnologias aplicadas na fabricação do cimento Portland, o processo por via seca é atualmente o modelo utilizado (NEWMAN & CHOO, 2003; SHEN *et al.*, 2015).

São definidos diferentes tipos de cimento Portland a partir da combinação dos materiais utilizados para a produção dele. No Brasil existem vários tipos de cimento; o primeiro a ser lançado no mercado brasileiro foi o CP I, um tipo de cimento Portland comum que não recebe adição alguma em sua produção além da gipsita, que é usada como retardador de pega. Com o tempo outros tipos de cimento foram sendo desenvolvidos, e o CP I foi utilizado como referência para análise de desempenho desses novos materiais. Atualmente são os cimentos Portland compostos os mais encontrados no mercado nacional. A utilização de cimento Portland de alto-forno e cimento Portland pozolânico surgiu como uma alternativa técnica e economicamente viável para a diminuição do consumo de energia e redução das emissões de CO₂ relacionadas ao processo de fabricação do cimento. São apresentados na Tabela 1 os tipos de cimento Portland normatizados no Brasil e suas referidas composições.

		Composição (% em massa)				
Tipo de cimento Portland	Sigla	Clínquer + gesso	Escória granulada de alto- forno (sigla E)	Material pozolânico (sigla Z)	Material carbonático (sigla F)	Norma brasileira
Comum	CP I CP I-S	100 99-95		- 1-5		NBR 5732
Composto	CP II-E CP II-Z CP II-F	94-56 94-76 94-90	6-34 - -	- 6-14 -	0-10 0-10 6-10	NBR 11578
Alto-forno	CP III	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V- ARI	100-95	-	-	0-5	NBR 5733
Branco estrutural	CPB-25 CPB-32 CPB-40	100-75	-	-	0-25	NBR
Branco não estrutural	СРВ	74-50	-	-	26-50	12909

Tabela 1 - Tipos de cimento Portland e suas respectivas composições

	Fonte:	Produção	da	autora.
--	--------	----------	----	---------

A composição química do cimento Portland é normalmente expressa em termos de óxidos, e, para expressar esses óxidos e os compostos do cimento, é comum a utilização de abreviações, como as que seguem no Quadro 1. Outros compostos em menor quantidade podem ser encontrados como impurezas, como o óxido de sódio (Na₂O), o óxido de potássio (K₂O), o óxido de titânio (TiO₂) e outras substâncias de menor importância (BAUER, 2011). A Tabela 2 traz as exigências normativas quanto à composição química dos tipos de cimento Portland. Tais exigências encontram-se nas normas apresentadas na Tabela 1 para cada tipo de cimento Portland.

Óxido	Abreviação	Composto	Abreviação
CaO	С	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C_2S
Al ₂ O ₃	А	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	М	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	$C_4A_3\overline{S}$
SO ₃	Ī	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	$C_3S_2H_3$
H ₂ O	Н	CaSO ₄ .2H ₂ O	CSH ₂

Quadro 1 - Composição do cimento Portland e abreviações

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

Tabela 2 - Exigências químicas para cada tipo de cimento

Tipo de cimento Portland	Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CP I CP I-S	≤ 1,0 ≤ 5,0	≤ 2,0 ≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0 ≤ 3,0	-
CP II-E CP II-Z CP II-F	≤ 2,5 ≤ 16,0 ≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-
CP III	≤ 1,5	≤ 4,5	-	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 1,0 ⁽¹⁾
CP IV ^{(2) (3)}	(4)	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	-
CP V-ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5 ≤ 4,5 ⁽⁵⁾	≤ 3,0	-

⁽¹⁾Ensaio facultativo.

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

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

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

⁽⁵⁾O teor de SO₃ igual a 3,5% aplica-se quando C₃A \leq 8,0; e 4,5%, quando C₃A \geq 8,0%.

Fonte: ABCP (2002).

Além da composição química dos cimentos Portland, outras características são comumente avaliadas, assim como a finura. A finura do cimento Portland está relacionada ao tamanho dos grãos do material e pode ser usualmente medida de duas maneiras: estabelecendo relação entre a massa de material retida em peneira de abertura de malha específica, e estabelecendo o valor de superfície específica. Essa característica exerce fator importante quanto à velocidade de hidratação do cimento Portland, influenciando na trabalhabilidade, no calor de hidratação liberado e na resistência nas primeiras idades de pastas, argamassas e concretos.

2.1 REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Com o intuito de observar os produtos das reações químicas nas pastas cimentícias produzidas com adição de resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais termicamente tratado, faz-se necessária a compreensão a respeito da composição do cimento e das reações que ocorrem durante a hidratação do cimento Portland.

Como exposto anteriormente, na produção do cimento Portland utiliza-se matériaprima que se constitui principalmente por calcário, sílica, alumina e óxido de ferro, que durante a produção do cimento combinam-se no forno e formam uma série de produtos mais complexos.

Os principais compostos do cimento Portland estão apresentados no Quadro 2, a seguir:

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Quadro 2 - Principais compostos do cimento Portland

Fonte: Neville (2013).

O silicato tricálcico (C₃S), ou alita, constitui de 50% a 70% do clínquer e reage relativamente rápido com água. É o constituinte mais importante para o desenvolvimento da resistência de pastas de cimento em idade inferior a 28 dias (TAYLOR, 1990). A taxa de evolução do calor durante a hidratação da alita está representada na Figura 1. O estágio 1 apresenta diminuição da dissolução; o estágio 2 representa o estágio de indução; o estágio 3, o período de aceleração; o estágio 4, o período de desaceleração, e o estágio 5 representa o período de hidratação lenta e contínua do C₃S (SCRIVENER & NONAT, 2011).



Figura 1 - Estágios da hidratação do C₃S relacionados à taxa de liberação de calor

Fonte: Scrivener e Nonat (2011).

De acordo com Taylor (1990), o silicato dicálcico (C₂S), também chamado belita, constitui de 15% a 30% do clínquer de cimento Portland. Sua reação com a água é lenta. Devido a isso, favorece pouco o desenvolvimento da resistência de pastas de cimento hidratadas nas primeiras idades. Entretanto, contribui substancialmente com o desenvolvimento dessa resistência em idades avançadas. Em torno de um ano, sob as mesmas condições, a resistência referente à alita e a relativa à belita são equivalentes.

O aluminato tricálcico (C₃A) é o principal aluminato do clínquer de cimento Portland. Segundo Taylor (1990), o C₃A representa de 5% a 10% do clínquer de cimento Portland e, por reagir rápido com água, pode causar indesejável rapidez no endurecimento de pastas hidratadas de cimento se não for adicionado um agente controlador. Apesar de o C₃A contribuir pouco ou não contribuir praticamente nada para a resistência do cimento após as primeiras idades, sua presença é benéfica para a produção do cimento, pois facilita a combinação do óxido de cálcio (C – CaO) com a sílica (S – SiO₂) (NEVILLE, 2013).

Taylor (1990) considera que de 5% a 15% do clínquer de cimento Portland é constituído de ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). A velocidade de reação do C₄AF com água aparenta ser variável, mas em geral reage inicialmente rápido e, em

idades mais avançadas, a uma velocidade intermediária entre a velocidade de reação da água com a alita e a da água com a belita.

O clínquer de cimento Portland contém pequena quantidade de álcalis e sulfatos. Entre os álcalis, dois de maior interesse são os óxidos de sódio e os de potássio (Na₂O e K₂O), que podem interagir com a sílica reativa de alguns tipos de minerais utilizados como agregados, causando a desintegração do concreto endurecido (NEVILLE, 2013; BERTOLINI, 2010; SOUZA & RIPPER, 1998; HEWLETT, 1988). Segundo Mehta e Monteiro (2008), os sulfatos em um forno de cimento geralmente têm origem no combustível. Algumas vezes, grande quantidade de sulfato na forma de gipsita (sulfato de cálcio hidratado) é propositadamente adicionada à farinha para baixar a temperatura de calcinação. Em excesso, o sulfato de cálcio pode causar expansão e consequente desagregação da pasta de cimento endurecida (NEVILLE, 2013, HEWLETT, 1988).

A reatividade dos compostos do cimento Portland com a água depende não somente de fatores como a dimensão das partículas, mas também da estrutura cristalina dos compostos. As imperfeições das estruturas cristalinas dos compostos do cimento Portland explicam a instabilidade deles em meio aquoso (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

É na superfície das partículas do cimento que começa o processo de hidratação; portanto, será a área superficial total do cimento que representará o material disponível para hidratação (ZHANG & NAPIER-MUNN, 1995). Sendo assim, a finura do cimento também afetará sua reatividade com a água, e o desenvolvimento mais rápido de resistência é observado em cimentos cuja finura é mais elevada (CELIK, 2009). A Figura 2 mostra a influência da finura do cimento na resistência à compressão, indicando que, quanto mais fino for o cimento, maior é a resistência à compressão da pasta cimentícia. A Figura 3 apresenta a influência da finura do cimento na geração de calor em pastas cimentícias com a relação água–cimento de 0,4, mostrando claramente que a geração de calor é maior em pastas produzidas com cimentos mais finos.



Figura 2 - Influência da finura na resistência à compressão de pastas cimentícias

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

Figura 3 - Influência da finura do cimento na geração de calor de pastas cimentícias



Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

A hidratação do cimento Portland pode ocorrer por processo de *dissolução*precipitação, que envolve a dissolução dos compostos anidros do cimento em seus constituintes iônicos em meio aquoso, formando hidratos em solução, e, devido a sua baixa solubilidade, acarreta eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. Sendo assim, o mecanismo de dissolução-precipitação promove a reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação do cimento (NEWMAN & CHOO, 2003). O outro mecanismo proposto chama-se *topoquímico*, ou *hidratação no estado sólido* do cimento, e as reações se processam diretamente na superfície dos compostos do cimento anidro sem que os compostos entrem em solução (RAMACHANDRAN & BEAUDOIN, 2001). Como há formação de sólido durante a precipitação, observa-se, em estudos de microscopia eletrônica de pastas de cimento, que o mecanismo de dissolução-precipitação é dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento e em estágios posteriores; quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação na partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido (COIMBRA, LIBARDI & MORELLI, 2004).

O cimento Portland é formado por uma mistura heterogênea de vários compostos o que torna o processo de hidratação do cimento um conjunto de reações simultâneas desses compostos anidros com a água. Dos compostos do cimento Portland sabese que nem todos se hidratam à mesma velocidade. Os aluminatos são conhecidos por se hidratarem a uma velocidade muito maior do que a que se verifica com os silicatos. As reações de hidratação envolvendo aluminatos determinam amplamente as características de enrijecimento e pega de uma pasta de cimento Portland, enquanto a taxa de desenvolvimento da resistência de pastas de cimento Portland é influenciada pelas reações de hidratação dos silicatos, que possuem menor habilidade de hidratação, comparada à dos aluminatos (HAN *et al.*, 2015).

As reações de hidratação dos silicatos e aluminatos serão discutidas separadamente, para obter um claro entendimento das alterações químicas e físicas que ocorrem durante a hidratação do cimento Portland.

2.1.1 Silicatos

A hidratação dos silicatos que compõem o cimento Portland produz silicatos de cálcio hidratados, que variam na composição química, morfologia e microestrutura (TAYLOR, RICHARDSON & BRYDSON, 2007).

É sabido que o silicato tricálcico (C_3S) se hidrata mais rápido do que o silicato dicálcico (C_2S). Taylor (1990) afirma que, utilizando métodos como difração de raios X, é possível observar que 70% do C_3S hidrata-se em 28 dias e virtualmente 100% em 1 ano. Como produto dessa reação, forma-se o composto microcristalino de

silicato de cálcio hidratado, que possui propriedades de um gel rígido e libera cal na forma cristalina de $Ca(OH)_2$. A reação de hidratação do C_2S se dá de maneira semelhante, porém com menor formação de hidróxido de cálcio (CH) e mais lentamente. Aproximadamente 30% do C_2S reage até 28 dias, e em 1 ano 90% terá reagido (TAYLOR, 1990).

A composição química dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento em hidratação varia com a relação água–cimento e de acordo com a temperatura e a idade de hidratação, tornando-se mais comum se referir a esses hidratos simplesmente como C-S-H, que é o nome genérico dado para qualquer silicato de cálcio hidratado amorfo ou com estrutura cristalina pobre. O termo *gel de C-S-H* às vezes é empregado para mostrar que o material formado é originado da pasta de cimento. Com a hidratação completa, a composição aproximada do material é $C_3S_2H_3$; essa composição é, então, usada para cálculos estequiométricos (DUAN *et al.*, 2015).

As reações aproximadas de hidratação dos silicatos são representadas a seguir pelas Equações 2.1 e 2.2:

$$2C_3S+6H \rightarrow C_3S_2H_3+3CH$$
 (2.1)

$$2C_2S+4H \rightarrow C_3S_2H_3+CH \tag{2.2}$$

Cálculos estequiométricos mostram que, para um consumo equivalente de água, a hidratação do C₃S produz uma quantidade menor de C-S-H em relação à hidratação do C₂S. Espera-se, portanto, que a resistência final do cimento Portland de alto teor de C₃S seja menor que a do cimento Portland de alto teor de C₂S.

Além disso, se a durabilidade de uma pasta de cimento endurecida mantida em águas ácidas e sulfatadas é reduzida pela presença de hidróxido de cálcio (ARAUJO, RODRIGUES & FREITAS, 2000), pode-se esperar que o cimento com alta proporção de C₂S será mais durável nesse ambiente que o cimento com alta proporção de C₃S, visto que há maior produção de CH para a mesma quantidade de água na reação de hidratação do C₃S comparada à reação de hidratação do C₂S.

2.1.2 Aluminatos

No caso do aluminato tricálcico, a reação com água é imediata, e hidratos cristalinos, como C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 , formam-se rapidamente, com a liberação de uma grande quantidade de calor de hidratação. O cimento não poderia ser usado para a maioria das aplicações caso não fosse desacelerada a rápida hidratação de C_3A . Normalmente essa diminuição de velocidade na reação de hidratação do C_3A ocorre com a adição de gipsita ($C\overline{S}H_2$) (FAUCON *et al.*, 1997; KIRCHHEIM, 2008). Assim, na prática, são importantes não apenas as reações de C_3A , mas também as de hidratação do C_3A com a presença da gipsita.

É conveniente também discutir as reações de hidratação do C₃A juntamente com o ferroaluminato, já que, quando este último reage com a água na presença do sulfato, os produtos formados são estruturalmente similares aos formados mediante a hidratação do C₃A. O composto ferroaluminato desempenha um papel na pega inicial e nas reações de endurecimento da pasta de cimento Portland, que depende, principalmente, de sua composição química e da temperatura de formação. A reatividade da fase ferrita (C₄AF) é, geralmente, mais lenta do que a do aluminato tricálcico (HAN *et al.*, 2015)

As reações de hidratação dos aluminatos descritas se aplicam tanto à fase C_3A quanto à fase ferrita do cimento Portland, porém apenas o C_3A é aqui apresentado.

De acordo com a teoria apresentada por Minard *et al.* (2007), a explicação mais plausível para o retardo da taxa de reação do C₃A na presença do sulfato de cálcio é a adsorção dos íons de cálcio e/ou sulfato na superfície dos grãos do C₃A, bloqueando regiões de dissolução do C₃A. Nos primeiros segundos da hidratação do C₃A ocorre a dissolução desta fase, na presença ou não do sulfato de cálcio. Em seguida ocorre a precipitação de produtos cristalinos. A concentração de aluminato e íons de sulfato na solução determinará quais serão os produtos cristalinos da precipitação. Na presença do sulfato de cálcio hidratado o produto cristalino. Nas soluções saturadas com íons cálcio e hidroxila, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado se cristaliza, transformando-se em pequenas agulhas prismáticas. É também chamado de *alto-sulfato* ou, pela denominação mineralógica, *etringita.* O monossulfoaluminato de cálcio hidratado cristaliza-se, apresentando-se na forma de



Figura 4 - Apresentação dos cristais de monossulfato hidratado e etringita

Fonte: Mehta e Monteiro (2008).

A reação química referente à hidratação do aluminato tricálcico formando etringita pode ser expressa como apresentado pela Equação 2.3, a seguir:

$$[AIO_3]^- + 3[SO_4]^{2-} + 6[Ca]^{2+} + aq. \rightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32}$$
 (2.3)

Scrivener e Nonat (2011) afirmam que tanto o monossulfato quanto a etringita são formados no início do processo de hidratação da fase aluminato. Nos cimentos Portland de pega lenta, que contêm de 5% a 6% de gipsita, é a precipitação de etringita que contribui para o enrijecimento, a pega e o desenvolvimento da resistência inicial da pasta de cimento. Mehta e Monteiro (2008) ressaltam, entretanto, que, com o desenvolvimento das reações de hidratação do cimento Portland, após o sulfato ter sido consumido, a concentração de íons aluminato volta a se elevar, devido à nova hidratação de C₃A e C₄AF; a etringita se torna instável e é

gradualmente convertida para a fase monossulfato, que é um produto final da hidratação de cimentos Portland com mais de 5% de C_3A , como indicado pela Equação 2.4.

$$C_6 A \overline{S}_3 H_{32} + 2C_3 A + 22H \rightarrow 3C_4 A \overline{S} H_{18}$$
(2.4)

A relação aluminato-sulfato na fase aquosa de uma pasta de cimento Portland hidratada primariamente determina o comportamento de pega dessa pasta. Mehta e Monteiro (2008) apresentam diversos fenômenos de pega afetados pelo desequilíbrio na relação A/\overline{S} , como apresentado na Figura 5.
Reatividade do Disponibilidade		Idade da hidratação			
C ₃ A no clínquer	solução	< 10 min	10 - 45 min	1 - 2 horas	2 - 4 horas
CA Baixa	SO I Baixa	trabalhável	trabalhável	menos trabalhável	pega normal
CAS	SO II	trabalhável	menos trabalhável	pega normal	etringita nos poros
	Aita	Sand Sand	marke make	The share	
Alta	SO III Baixa	trabalhável	pega rápida		
CAS	SO IV Nenhuma ou muito baixa	pega instantânea	C ₄ AH ₁₉ C ₄ ASH ₁	e ₈ nos poros	
CAS	SO V Alta	falsa pega	Cristaliza de gipsit	ação de agulhas a nos poros	5

Figura 5 - Influência da relação aluminato-sulfato na fase aquosa sobre as características da pega de pastas de cimento Portland

Fonte: Locher, F.W; Richartz, W.; Sprung, S. Zement-Kalk Gips, n. 6, p. 271-277, 1980 apud Mehta e Monteiro (2008).

2.1.3 Calor de hidratação

Os compostos de cimento Portland são produtos de reações à alta temperatura e são compostos que não estão em equilíbrio, encontrando-se, assim, em estado de alta energia. Quando o cimento Portland é hidratado, os compostos reagem com água, adquirindo estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de energia em forma de calor, que depende de fatores tais como a composição do cimento, a relação água–cimento e a finura do material (SEDAGHAT, SHANAHAN e SAYED, 2015). Em outras palavras, as reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas.

A quantidade de calor liberada (em joules) por grama de cimento anidro até a hidratação completa a uma dada temperatura é definida como calor de hidratação (NEVILLE, 1997). A quantidade total de calor liberada durante a hidratação do cimento Portland e as taxas de liberação de calor de hidratação de compostos individuais podem ser usadas como índices de sua reatividade (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A hidratação do cimento Portland é um processo que gera uma quantidade de calor considerável, e a condutividade térmica da pasta cimentícia é relativamente baixa, causando um diferencial de temperatura entre a superfície da pasta e o interior da massa de cimento. Essa diferença pode causar fissuras indesejáveis devido aos esforços internos gerados (SWADDIWUDHIPONG, CHEN & SHANG, 2002). É possível reduzir o calor de hidratação e a velocidade de liberação de calor ao se lançar mão de adições minerais.

No momento em que o cimento é misturado com água, ocorre uma rápida evolução de calor, que dura alguns minutos. Isso se deve, provavelmente, ao calor de dissolução de aluminatos e sulfatos. Essa fase inicial de calor termina rapidamente quando a solubilidade dos aluminatos é reduzida com a presença do sulfato na solução. O próximo ciclo da evolução de calor representa o calor de formação da etringita.

Quando se trata de um cimento Portland típico, aproximadamente 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias, 70% nos sete primeiros dias e 90% em seis meses de hidratação (NEVILLE, 2013).

2.1.4 Os compostos formados pela hidratação do cimento Portland

Como apresentado anteriormente, o cimento Portland é composto por vários minerais. Devido a essa característica, a hidratação do cimento consiste em uma série de reações com a água, originadas desses minerais e do sulfato de cálcio, que podem ocorrer simultaneamente e sucessivamente em diferentes taxas, com uma reação influenciando outra. Os principais compostos do cimento Portland que participam das reações de hidratação anteriormente comentadas estão apresentados no Quadro 3.

Composto	Principais compostos formados após a hidratação	Velocidade de hidratação
C ₃ S	C-S-H e CH	Rápido
C_2S	C-S-H e CH	Lento
C ₃ A	Etringita e monossulfato	Rapidíssimo
C ₄ AF	Etringita e monossullfato	Variável

Quadro 3 - Principais compostos das reações de hidratação do cimento Portland

Fonte: Produção da autora.

Diamond (1976) indica que 70% de uma pasta de cimento Portland em idade avançada é composta de C-S-H, 20% de Ca(OH)₂ cristalino e pequenas proporções de etringita, monossulfato e outras substâncias em menor proporção. O C-S-H possui composição variável, apresenta relação Ca/Si tipicamente elevada (entre duas e três) e ainda, segundo Diamond (1976), sua morfologia pode ser classificada em pelo menos quatro tipos. O gel de C-S-H é um material de estrutura amorfa, e Gallucci, Zhang e Scrivener (2013) afirmam que a temperatura de cura de uma matriz cimentícia influencia diretamente na microestrutura observada dos cristais de C-S-H.

O C-S-H do tipo I possui aspecto de fibras alongadas. Seu comprimento varia entre 0,5 μ m e 2 μ m, enquanto sua espessura costuma ser inferior a 0,2 μ m. Suas bordas não são paralelas e frequentemente é encontrado em agrupamentos, como demonstrado na Figura 6 (DIAMOND & KJELLSEN, 2006).



Figura 6 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo I

Fonte: Diamond (1976).

O C-S-H do tipo II possui o aspecto de rede reticulada, como apresentado na Figura 7. Esse tipo encontra-se na maioria das pastas de cimento endurecidas (DIAMOND, 1976).

Figura 7 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo II





O C-S-H definido como tipo III apresenta-se com aparência de pequenos grãos ou partículas aplanadas, como indicado na Figura 8. Sua dimensão é inferior a 0,3 μm, sendo de difícil visualização de detalhes até mesmo com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (DIAMOND & LACHOWSKI, 1980).





O C-S-H do tipo IV é descrito por Diamond (1976) como produto de aparência irregular, com superfície de aspecto rugoso. Os grãos do C-S-H do tipo IV possuem dimensão de aproximadamente 0,1 μm apenas, como indicado na Figura 9.

Figura 9 - Micrografia de cristais de C-S-H do Tipo IV



Fonte: Diamond (1976).

Rayment e Majumdar (1982) dizem que o C-S-H do tipo IV é rico em Si e pobre em Al, enquanto o tipo I mostra tendência contrária. A quantidade de Ca contida no C-S-H varia inversamente com a relação água–cimento para os tipos de C-S-H avaliados. Isso ocorre, provavelmente, devido à quantidade de água ou de íons hidroxila presentes nos dois tipos de C-S-H.

O hidróxido de cálcio, também denominado mineralogicamente portlandita, é a fase mais solúvel da pasta de cimento hidratada. A presença da portlandita na pasta de cimento é responsável por manter o pH alcalino de matrizes cimentícias (OLLIVER & VICHOT, 2014). Sua cristalização se dá sob forma de cristais hexagonais, como apresentado na Figura 10.



Figura 10 - Micrografia representando os cristais hexagonais da portlandita em pasta cimentícia

Fonte: Ribeiro, Yuan e Morelli (2012).

A formação de etringita ocorre devido à adição da gipsita na fabricação do cimento. Sua estrutura cristalina apresenta-se em forma de agulhas, como indicado na Figura 11. Dependendo da relação SO_3-C_3A , no início da reação de hidratação do C_3A ocorre a formação do etringita, e, assim que a concentração de sulfato atinge valores inferiores a um determinado patamar, a etringita formada passa a reagir com o C_3A desencadeando também a formação de cristais de monossulfato (STARK & BOLLMANN, 1999), que possuem aspecto parecido ao de finas placas, como indicado na Figura 12.

Figura 11 - Micrografia representando cristais de etringita em forma de agulhas



Fonte: Liao, Wei e Li (2011).



Figura 12 - Micrografia de cristais de monossulfato hidratado

Fonte: Ma et al. (2011).

A estrutura dos hidratos formados depende de fatores tais como a composição do cimento, a relação água-cimento, a temperatura de hidratação e o tempo de hidratação do material.

3 ADIÇÕES MINERAIS

A utilização de adições minerais para produção de pastas cimentícias é prática comum na construção civil. Os principais tipos de cimento Portland comercializados no Brasil são fabricados já com a incorporação de adições minerais.

O uso das adições minerais na produção de argamassas e concretos pode apresentar diversas vantagens no tocante ao desempenho do material final, ao custo e aos aspectos relacionados à sustentabilidade da cadeia da construção civil (SILVA, 2010).

Sendo a utilização de materiais cimentícios na construção civil de grande importância, devido a sua disponibilidade, versatilidade e custo, a procura de novas técnicas de produção desses materiais e novas matérias-primas é essencial para o desenvolvimento de construções cada vez mais adequadas à realidade mundial.

As adições são materiais minerais, normalmente silicosos, moídos, utilizados na preparação de matrizes cimentícias a fim de modificar suas características físicas e mecânicas. Normalmente usam-se subprodutos industriais, que, além de benefícios referentes às propriedades das pastas, argamassas e concretos, geram benefícios ainda em relação a parâmetros que envolvem questões ambientais (BAUER, 2011; CHANDRA, 2001).

Para a produção de matrizes cimentícias com incorporação de adições minerais, estas podem ser utilizadas em substituição parcial do cimento Portland ou como adição em teores relativos à massa ou ao volume do cimento. A quantidade de adição utilizada varia bastante. Abukersh e Fairfield (2011) obtiveram resultados satisfatórios ao substituírem o cimento Portland em 30%, em massa, por pó de granito vermelho na produção de concretos estruturais. Elmoaty (2013) substituiu em até 15%, em massa, o cimento Portland por pó de granito e observou melhora nas propriedades mecânicas do concreto produzido quando utilizada uma porcentagem de 5% de substituição.

As modificações que ocorrem devido à utilização de adições minerais em matrizes cimentícias se dão originadas por efeitos físicos e químicos. Podem ser citados três efeitos físicos: diluição do cimento Portland, efeito fíler e nucleação (DESTEFANI & HOLANDA, 2011). A diluição é uma consequência da substituição de parte do cimento por uma mesma quantidade de material mineral. Se o material mineral utilizado não for capaz de reagir quimicamente na matriz cimentícia, a quantidade menor de cimento implicará diminuição na quantidade de produtos hidratados (LAWRENCE, CYR & RINGOT, 2003). O efeito fíler diz respeito à ação causada por uma adição mineral inerte finamente moída adicionada à matriz cimentícia. O fíler gera empacotamento granulométrico, colmatando poros (CARMO & PORTELLA, 2008). As partículas finas da adição servem como pontos de nucleação dentro de uma mistura cimentícia, podendo acelerar o processo de hidratação do cimento Portland pela diminuição da película hidratada formada em torno dos grãos de cimento, como indicado na Figura 13 (GONÇALVES, 2000; LAWRENCE, CYR & RINGOT, 2003, MORAES, 2001).

Figura 13 - Esquema representativo do efeito da adição mineral na espessura da camada hidratada nas partículas de cimento Portland



Fonte: Lawrence, Cyr e Ringot (2003).

Os efeitos químicos causados pelas adições minerais envolvem reações aglomerantes e pozolânicas. A partir da ação química que cada adição mineral é capaz de desenvolver, podem ser então classificadas as adições minerais em três grandes grupos: materiais cimentícios, materiais pozolânicos e materiais não reativos.

Dentre os materiais cimentícios utilizados como adição mineral tem-se a escória de alto-forno, que é formada na produção de ferro fundido (chamado também ferro gusa). Forma-se pela fusão das impurezas do minério de ferro com os fundentes (calcário e dolomita) adicionados no processo e com as cinzas do coque. As escórias de alto-forno são resfriadas de duas maneiras. Quando estas são resfriadas lentamente ao ar, os componentes minerais apresentam-se como melilitas cristalinas (solução sólida C₂AS-C₂MS₂), que não reagem com água em temperatura ambiente; quando moído em partículas muito finas, o material será pozolânico e pouco cimentante. Já no caso da escória líquida, ao ser esta resfriada bruscamente com jatos de água sob alta pressão, a maior parte do calcário, magnésio, sílica e alumina permanece em um estado não cristalino ou vítreo, tendo grande potencial hidráulico. O produto resfriado pela água fica em forma de pelotas e é chamado escória granulada, devido ao fato de as partículas terem dimensões de areia (SILVA, 2010).

Os materiais pozolânicos são aqueles que não são capazes produzir produtos cimentantes na presença apenas da água. É preciso que estejam presentes outros componentes para que os materiais pozolânicos sejam capazes de produzir materiais originados da hidratação do cimento Portland.

Serão abordadas a seguir as características e definição de materiais pozolânicos e na sequência serão elucidados alguns pontos referentes ao resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais e seu uso na produção de cimentos, argamassas e concretos.

3.1 POZOLANAS

Define-se pozolana como um material silicoso ou sílico-aluminoso que por si só possui pouca ou não possui nenhuma propriedade cimentante, mas que, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, que é um produto da reação de hidratação do cimento Portland a temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentantes (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica as pozolanas em três classes: **classe N** – pozolanas naturais e artificiais que obedecem aos requisitos químicos e físicos dispostos na própria norma; **classe C** – cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas que obedecem aos requisitos da norma; e **classe E** – pozolanas não contempladas na classe N nem na classe C, mas que também obedecem aos requisitos específicos da norma.

As pozolanas naturais são constituídas de terras diatomáceas e de todas as rochas portadoras de atividade pozolânica natural (MONTANHEIRO *et al.*, 2002). De acordo com Ollivier e Vichot (2014), são incluídas nesse primeiro grupo também as pozolanas que resultam de ativação térmica dessas rochas, porém a NBR 12.653 (ABNT, 2014) considera que as pozolanas que resultam da ativação térmica são pozolanas artificiais. As pozolanas naturais não contêm um único constituinte reativo, o que torna mais difícil sua classificação. No entanto, com base no constituinte reativo principal presente, classificam-se as pozolanas naturais em terras diatomáceas, vidros vulcânicos, tufos vulcânicos e argilas ou folhelhos calcinados.

As pozolanas artificiais são materiais de origem industrial, e, de acordo com a NBR 12.653 (ABNT, 2014), os materiais originados de tratamento térmico de rochas e argilas também são pozolanas artificiais. Neste caso, como citado anteriormente, as argilas e folhelhos e o diatomito, após tratamento térmico, são classificados como pozolanas artificiais. Dentre as pozolanas artificiais, as mais comuns são a cinza volante, a cinza de casca de arroz, a argila calcinada, o metacaulim e a sílica ativa.

A quantidade de material amorfo ou com estrutura molecular desordenada e o processo de moagem determinam a reatividade das pozolanas (HOFFMAN, 2006). O tratamento térmico aplicado em determinados materiais possibilita a transformação da estrutura molecular deles, aumentando ou produzindo características de material amorfo (HOANG, 2006) e, consequentemente, possibilitando a formação de material com características pozolânicas. Argilas e folhelhos, por exemplo, devem passar por tratamento térmico para que a estrutura cristalina dos minerais argilosos presentes seja destruída e apresente uma reatividade considerável com a cal (SNELLINGS, MERTENS & ELSEN, 2012).

Além da estrutura molecular do material, sua finura influencia sua potencialidade pozolânica. Toma-se como exemplo o metacaulim, que é um material amorfo cuja potencialidade pozolânica se dá pelo nível de desordem de sua estrutura cristalina e pela grande área específica (MEDEIROS *et al.*, 2015; SILVA, MOTA & GALVÃO, 2013).

3.1.1 Estudos sobre reações pozolânicas

As reações pozolânicas são aquelas que resultam da combinação de materiais silicosos ou sílico-aluminosos com hidróxido de cálcio em presença de água, formando compostos estáveis de poder aglomerante (OLIVEIRA & BARBOSA, 2006). Sendo assim, são reações pozolânicas aquelas que ocorrem entre o hidróxido de cálcio e as pozolanas citadas anteriormente. Segundo a NBR 12.653 (ABNT, 2014), atividade pozolânica é a capacidade que possui determinado material de reagir com o hidróxido de cálcio em presença de água e formar compostos com propriedades cimentícias.

Como referido no Capítulo 2, a hidratação do cimento Portland produz certa quantidade de hidróxido de cálcio. Na produção de pastas, argamassas e concretos pode ser utilizada quantidade suficiente de água para que todo o cimento seja hidratado e ainda assim restar certa quantidade de umidade no produto final, que ficará disponível para eventuais reações pozolânicas.

No tocante à principal reação de formação do C-S-H em pastas hidratadas de cimento Portland, existe diferença substancial entre a reação que se processa com adição de pozolana e a que ocorre sem adição de pozolana. A reação principal de formação de C-S-H em pastas hidratadas de cimento Portland sem adição de pozolana, como apresentado no capítulo anterior, é uma reação rápida; demonstrada a seguir pela Equação 3.1:

$$C_3S + H \rightarrow C-S-H + CH \tag{3.1}$$

Já a reação principal de formação de C-S-H em pastas hidratadas de cimento Portland causada pela adição de pozolana é lenta. Primeiro forma-se o hidróxido de cálcio pela hidratação do cimento Portland; em seguida inicia-se a reação pozolânica. A reação é mostrada a seguir pela Equação 3.2:

Pozolana + CH + H
$$\rightarrow$$
 C-S-H (3.2)

Há uma relação entre a atividade pozolânica de um material, sua composição e sua área específica. Leussa (2014) afirma ainda que a cristalinidade de um material influi diretamente na capacidade pozolânica dele. Como as características citadas se inter-relacionam durante as reações pozolânicas, a determinação da relação direta

de cada fator torna-se uma tarefa complexa (NEVILLE, 1997). Day e Shi (1994) indicam que a reatividade de uma pozolana depende de sua composição química, da composição mineral, da quantidade vítrea que a compõe e de sua finura.

Seguindo os princípios comentados, de acordo com a NBR 12.653 (ABNT, 2014), para que um material possa ser comercializado como pozolana, ele deve atender a requisitos químicos e físicos. Dentre os requisitos avalia-se a composição química do material, o teor de umidade, a perda ao fogo, os álcalis disponíveis em Na₂O, a quantidade de material retido na peneira 45 μ m, o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias de idade e o índice de atividade pozolânica com a cal.

O desempenho pozolânico de determinado material pode ser avaliado seguindo alguns métodos. A NBR 5.752 (ABNT, 2014) avalia o desempenho de uma argamassa produzida com substituição de parte do cimento Portland por material pozolânico comparado com o de uma argamassa de referência, sem substituição. A resistência à compressão da argamassa produzida com pozolana deve alcançar resistência mínima de 90% da resistência à compressão da argamassa de referência.

A avaliação quanto ao índice de atividade pozolânica com a cal é regida pela NBR 5.751 (ABNT, 2012) e, assim como o procedimento prescrito pela NBR 5.752 (ABNT, 2014), trata-se de um método indireto de avaliação do potencial reativo de determinado material. O índice de atividade pozolânica (IAP) com a cal é mensurado a partir do ensaio de resistência à compressão de corpos de prova moldados com cal e o dobro de seu volume de pozolana. A NBR 12.653 (ABNT, 2014) exige que o valor da resistência à compressão dos corpos de prova moldados para o ensaio de IAP com cal deve ser superior a 6 MPa. Medeiros *et al.* (2015), entretanto, avaliam que a metodologia indireta empregada pela NBR 5.751 (ABNT, 2012) para avaliação do potencial reativo não é adequada para avaliação de pozolanas de alta reatividade, devido ao esgotamento da reserva alcalina durante a realização do ensaio.

Quanto à finura, é sabido que esta influencia diretamente no potencial reativo do material pozolânico. Shi *et al.* (2005) demonstraram que, quanto mais fino o pó de vidro utilizado, maior a atividade pozolânica deste. Em estudo desenvolvido por

Anjos, Ferreira e Borja (2012), apesar de o material analisado não ter atingido resultado satisfatório no ensaio de IAP com cal, foi observado que o resíduo de biomassa de cana-de-açúcar estudado mostrou maior resistência à compressão quando utilizado com finura mais elevada. Devido a essa característica, a NBR 12.653 (ABNT, 2014) estabelece valor máximo retido em peneira de 45 μm de abertura de malha em 20%.

Existem ainda ensaios não indicados pela NBR 12.653 comumente utilizados na avaliação de pozolanicidade dos materiais. Tais como os ensaios de Chapelle modificado, regido pela NBR 15.895 (ABNT, 2010), Luxán e Fratini.

O tratamento aplicado ao material pode evidenciar suas características pozolânicas, ou até mesmo transformá-lo em pozolana. O tratamento térmico é um procedimento tecnicamente viável quando se trata de destacar as potencialidades pozolânicas de um material silicoso. O processo térmico é capaz de induzir uma reorganização da estrutura cristalina do material, que, dependendo da taxa de resfriamento, entre outros fatores, pode ser transformada em uma estrutura amorfa, com alta capacidade pozolânica. Shi e Day (2001) observaram a influência de métodos capazes de desencadear a capacidade pozolânica de cinzas vulcânicas, e o tratamento térmico mostrou-se eficiente.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), existem três aspectos da reação pozolânica que são importantes para análise técnica do uso de materiais pozolânico. O **primeiro aspecto** refere-se à velocidade de reação na formação de produtos cimentantes. Como essa reação é lenta, as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência também são lentas. O **segundo aspecto** é referente ao consumo de hidróxido de cálcio da reação pozolânica, ao invés da produção desse hidróxido, como ocorre na reação de hidratação do cimento Portland. Esse consumo de hidróxido de cálcio tem um papel importante na durabilidade da pasta hidratada perante ambientes ácidos. O **terceiro aspecto** é referente à distribuição do tamanho dos poros nos cimentos hidratados com adição de pozolana. Estudos sobre essa distribuição mostram que os produtos da reação pozolânica são muito eficientes em preencher espaços capilares, melhorando, assim, a resistência e aumentando a impermeabilidade do sistema.

3.1.2 O efeito pozolânico em matrizes cimentícias

As propriedades de pastas de cimento hidratado com adição de pozolana variam de acordo com as características físico-químicas da pozolana utilizada, das condições de cura e das proporções da produção da pasta. Kabay *et al.* (2015) observaram, por exemplo, que para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral, corpos de prova produzidos com a substituição do cimento Portland por 10% de cinza volante obtiveram valores de resistência aos 90 dias comparáveis aos obtidos em corpos de prova produzidos com substituição do cimento Portland por 5% de uma pozolana natural misturada a 5% de cinza volante aos 28 dias.

Com o uso de adições pozolânicas para a produção de matrizes cimentícias, a porcentagem de água requerida pela argamassa pode aumentar consideravelmente. Isso ocorre devido à elevada finura do material adicionado, exigindo, em alguns casos, o uso de aditivos plastificantes e superplastificantes (BARATA e DAL MOLIN, 2002).

Em trabalho utilizando cinza da casca de arroz (CCA), foi observado por Bezerra *et al.* (2011) que a quantidade de água empregada para a produção das argamassas teve um aumento significativo, proporcional à quantidade adicionada de CCA, para que fosse mantida a consistência do material.

Como resultado da finura elevada dos materiais pozolânicos, observa-se diminuição no volume e no tamanho de vazios contidos em pastas de cimento no estado fresco, o que acarreta menor exsudação e segregação, melhorando a coesão e a plasticidade da pasta (AÏTCIN, 2000).

Devido à natureza das reações pozolânicas, a produção de pastas cimentícias com adição de pozolana costuma apresentar menor calor de hidratação, minimizando a diferença de temperatura entre a mistura de cimento e o ambiente, o que confere ao material final risco menor de fissuração nas primeiras idades. Costuma apresentar também um desenvolvimento da resistência mais lento do que o das pastas cimentícias produzidas sem a adição de pozolanas (FREITAS, 2001).

A pozolana adicionada é capaz de proporcionar ao produto final redução da porosidade, o que torna o material final menos suscetível à penetração de agentes nocivos. Outro fator que torna matrizes cimentícias produzidas com pozolanas mais

propensas a persistir diante de ambientes ácidos é o efeito combinado dessa maior impermeabilidade e da redução do teor de hidróxido de cálcio da pasta de cimento hidratada (CERVO, 2001).

Farias, Toledo Filho e Lima (2010) observaram que a adição de até 33% de argila calcinada como material pozolânico em argamassas ampliou o módulo de ruptura à flexão do material final. Esse aumento, segundo os autores, está relacionado diretamente à formação de novos compostos hidratados resultantes da substituição do hidróxido de cálcio livre por compostos mais resistentes.

Com relação à expansão deletéria associada à reação álcali-agregado, a utilização de pozolanas em teores adequados pode reduzir e até mesmo controlar esse tipo de expansão (MUNHOZ, 2007; SOUZA & RIPPER, 1998).

Mehta e Monteiro (2008) indicam que os mecanismos em virtude dos quais a reação pozolânica exerce efeito benéfico nas propriedades de concretos independem do procedimento a ser aplicado, entre as seguintes alternativas: adicionar o material pozolânico ao concreto em forma de adição mineral ou utilizá-lo como componente do cimento Portland. Observa-se que os prováveis benefícios de engenharia a serem obtidos com o uso de adições minerais no concreto incluem melhor resistência à fissuração térmica, devido ao baixo calor de hidratação; aumento da resistência final e impermeabilidade, em consequência do refinamento dos poros; fortalecimento da zona de transição na interface; e uma durabilidade muito maior no que diz respeito ao ataque por sulfato e à expansão pela reação álcali-agregado.

3.2 RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS (RBRO)

Originado pelos processos de desdobramento dos blocos em placas e de tratamento de superfícies de rochas ornamentais, o RBRO pode ou não conter traços de granalha, dependendo do tipo de tear utilizado durante o processo de desdobramento. O desdobramento das rochas, que consiste no processo de corte em placas semiacabadas a partir de blocos, é a primeira etapa do beneficiamento das rochas ornamentais. As placas semiacabadas são cortadas em espessuras que variam de 1 cm a 3 cm com o auxílio de máquinas de corte chamadas teares. Os teares podem ser divididos em dois tipos: os de lâminas metálicas, chamados teares tradicionais, e os de fios diamantados, também chamados multifios. Caso o corte seja efetuado com utilização de teares tradicionais (Figura 14a), o RBRO conterá granalha de aço. Isso porque durante o corte em placas é aspergida sobre os blocos em corte uma mistura de água, cal e granalha de aço, que serve para resfriar e lubrificar as lâminas, além de auxiliar no próprio corte dos blocos em teares de fios diamantados (Figura 14b) constitui-se apenas de água e pó de rocha.

Figura 14 - Teares utilizados no corte de blocos de rochas ornamentais: a) tear tradicional; b) tear de fio diamantado



Fonte: a) Barros et al. (2006); b) Soares (2014).

Os teares de lâminas metálicas estão aos poucos sendo substituídos pelos teares de fios diamantados. Os teares tradicionais são equipamentos robustos que possuem lâminas de aço carbono de alta dureza e resistência mecânica. Essas lâminas são dispostas paralelamente umas às outras em quadro que realiza movimento pendular sobre o bloco que será cortado. Os teares multifios, em geral, possuem maior produtividade, e sua utilização não exige o uso de polpa abrasiva. Esse tipo de tear possui colunas de apoio ao conjunto de fios laterais à base de colocação dos blocos. Os fios fazem movimentos verticais e horizontais, e durante o corte é aspergida água para resfriamento dos fios e bloco e para diminuição de aspersão de pó de rocha.

O resíduo em forma de lama gerado no processo de corte dos blocos é coletado por canaletas e tubulações e é encaminhado a poços de coleta presentes na própria beneficiadora. Algumas empresas adotam ainda sistema de filtro-prensa, como indicado na Figura 15, que possibilita o reaproveitamento de parte da água utilizada no processo de corte de rochas.



Figura 15 - Filtro-prensa

Fonte: Soares (2014).

Após a secagem parcial do resíduo, a destinação deste é responsabilidade da empresa, que comumente o dispõe em aterros industriais, acarretando custo considerável de seu transporte às serrarias, que nem sempre estão dispostas a arcar com esses custos.

Concluída a etapa de corte dos blocos em chapas, estas são lavadas para que lhes seja retirado o excesso de material pulverulento aderido à sua superfície e então aplica-se o tratamento na superfície das chapas, que consiste em levigamento, polimento e lustro. O levigamento proporciona às chapas superfícies planas e paralelas por meio de desbaste grosseiro. O polimento utiliza desbaste fino para gerar uma superfície lisa na chapa e aplicação de resina capaz de selar os poros e permitir o acabamento final. O lustro é o processo responsável pelo brilho final da superfície da chapa.

O resíduo gerado no processo de polimento da superfície das chapas é também acumulado com o resíduo do corte do bloco, o que confere ao resíduo final traços de resina e das lixas de polimento.

Na Figura 16a apresenta-se o resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais sem granalha, originado do beneficiamento de rochas ornamentais em serraria localizada no município de Serra/ES, após secagem, destorroamento e

homogeneização, enquanto na Figura 16b é apresentado o mesmo resíduo, após quarteamento, devidamente armazenado, ensacado e identificado.



Figura 16 - a) RBRO após destorroamento e b) o mesmo RBRO ensacado e identificado

```
Fonte: Acervo do LEMAC.
```

Algumas características do RBRO foram determinadas para o desenvolvimento de outros trabalhos, entre eles citem-se os realizados por Dietrich (2015), Sato (2015), Soares (2014) e Uliana (2014). A Tabela 3 mostra um apanhado geral dessas características, e a Tabela 4 apresenta a composição química do resíduo, em porcentagens mínimas e máximas, determinada pelas autoras citadas, por Coelho *et al.* (2007), Vieira *et al.* (2004) e Calmon *et al.* (1997b). Observa-se que os resíduos utilizados nos trabalhos citados não têm a mesma proporção de composição química, porém, é possível notar que nos casos citados o dióxido de silício (SiO₂) é o composto que se encontra em maior quantidade, seguido pelo óxido de alumínio (Al₂O₃).

Tabela 3 - Características do RBRO) determinadas	em outras	pesquisas
------------------------------------	----------------	-----------	-----------

Propriedade	RBRO
Massa específica (g/cm ³)	2,525
Finura pelo método de Blaine (cm²/g)	6179,3
Finura pela peneira 200 (%)	3,08
Finura pela peneira 325 (%)	7,00

Fonte: Adaptação de Dietrich (2015); Sato (2015); Soares (2014); e Uliana (2014).

Composto químico	Valor mínimo encontrado (%)	Valor máximo encontrado (%)
SiO ₂ (%)	59,95	67,14
Al ₂ O ₃ (%)	13,5	16,52
Fe ₂ O ₃ (%)	3,79	9,91
K ₂ O (%)	3,83	5,18
CaO (%)	1,91	6,95
Na ₂ O (%)	2,93	3,5
MgO (%)	0,73	1,39
TiO ₂ (%)	0,16	0,73
Perda ao fogo – PF (%)	0,50	3,5

Tabela 4 - Composição química do RBRO

Fonte: Adaptação de Dietrich (2015); Sato (2015); Soares (2014); Uliana (2014); Coelho *et al.* (2007); Vieira *et al.* (2004); e Calmon *et al.* (1997b).

Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), a lama originada no desdobramento com utilização de teares tradicionais se enquadra na classificação de resíduos sólidos de origem industrial não perigosos (Classe II), podendo ser classificada ainda como inerte (Classe II B) ou não inerte (Classe II A). Segundo Gonçalves (2000) e Manhães e Holanda (2008), o RBRO pode ser classificado como Classe II A, não perigoso, não inerte.

A utilização desse resíduo tem se mostrado tecnologicamente viável na construção civil. Os estudos sobre essa utilização têm sido ampliados ao longo dos anos. As características físicas e químicas do RBRO e sua disponibilidade incitam novas pesquisas visando a sua incorporação em materiais cerâmicos, cimentícios e à diminuição do impacto ambiental causado por seu descarte. Alguns estudos sobre a utilização e valorização do RBRO na construção civil são apresentados no Quadro 4. Muitas pesquisas já foram feitas ao longo dos anos visando à utilização desse resíduo para a produção de materiais de construção, porém apenas algumas delas que estudam esse resíduo para a produção de concretos, argamassas e cimentos são apresentadas a seguir.

Referência	Materiais produzidos com RBRO
Argamassas	
Ramos <i>et al.</i> (2013)	Argamassas com substituição parcial do cimento por resíduo de granito
Al-Akhras, Ababneh, Alaraji (2010)	Argamassa com substituição parcial do agregado miúdo por RBRO calcinado a 700°C
Coelho <i>et al.</i> (2007)	Argamassa de assentamento com substituição parcial da argila pelo RBRO
Calmon <i>et al.</i> (1997a)	Argamassas de assentamento com substituição parcial da cal pelo RBRO
Bahiense (2007)	Argamassas com substituição do agregado pelo RBRO e com adição de fíler de RBRO
Uliana (2014)	Argamassas com substituição parcial do cimento pelo RBRO e RBRO termicamente tratado
Mármol <i>et al.</i> (2010)	Argamassa de assentamento com substituição parcial do cimento por resíduo de granito (RG) ou adição de RG; argamassa de revestimento com adição de RG como pigmento
Reis e Tristão (2011)	Argamassa com substituição parcial do agregado miúdo
Concretos	
Bacarji <i>et al.</i> (2013)	Concreto com substituição parcial do cimento por RBRO
Destefani e Holanda (2011)	Concreto com adição de RBRO como fíler
Rana, Kalla e Csetenyi (2015)	Concreto com substituição parcial do cimento por resíduo do corte de mármore
Tennich, Kallel e Ouezdou (2015)	Adição de resíduo do corte de mármore para produção de concreto autoadensável
Calmon <i>et al.</i> (2007)	Concreto com substituição parcial do cimento por RBRO
Gomes e Bacarji (2009)	Concreto com substituição parcial do agregado miúdo
Valdez <i>et al.</i> (2011)	Concreto autoadensável com adição de RBRO como fíler
Almeida, Branco e Santos (2007)	Concreto com substituição parcial do agregado miúdo pelo RBRO
Gonçalves (2000)	Concreto com adição de RBRO
Cimentos	
Arrivabene <i>et al.</i> (2012)	Cimento produzido com adição de resíduo de granito
Aliabdo, Elmoaty e Auda (2014)	Cimento produzido com adição de resíduo de mármore
Aruntas <i>et el.</i> (2010)	Cimento com substituição parcial do clínquer por resíduo de mármore
Kirgiz (2015)	Cimento produzido com adição de resíduo de mármore

Quadro 4 - Estudos de valorização do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais

Fonte: Produção da autora.

Ramos *et al.* (2013) analisaram argamassas produzidas com substituição parcial do cimento Portland por resíduo do corte de granito em relação à resistência à compressão e à durabilidade dessas argamassas. O resíduo foi avaliado em

diferentes níveis de finura. Seus resultados mostraram que a substituição em até 38% de cimento por resíduo de granito suficientemente moído produziu matrizes mais densas, reduzindo a expansão álcali-sílica e aumentando a resistência a cloretos em mais de 60% se comparadas com matrizes sem substituição. Já em relação à resistência à compressão, a substituição do cimento Portland pelo resíduo em 10% causou uma diminuição de aproximadamente 10% dessa resistência, enquanto a resistência à compressão da argamassa com 5% de substituição foi muito próxima àquela atingida pela argamassa de controle.

Uliana (2014) avaliou a potencialidade de substituição parcial do cimento Portland (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) na produção de argamassas por material produzido do tratamento térmico aplicado. Foi avaliada a potencialidade pozolânica do resíduo preparado por Uliana (2014) a partir do método de Luxán, medição da variação da condutividade elétrica, para cada tipo de tratamento térmico aplicado: temperatura máxima de 1.200 °C com resfriamento lento; temperatura máxima aplicada de 1.300 °C com resfriamento rápido, temperatura máxima aplicada de 1.400 °C com resfriamento rápido; temperatura máxima aplicada de 1.500 °C com resfriamento rápido. O ensaio de Luxán indicou que o resíduo termicamente tratado apresentou variação na condutividade elétrica consistentemente superior ao resíduo sem tratamento térmico. Entre os tratamentos aplicados, os resultados para os tratamentos a 1.200 °C e a 1.500 °C indicaram material de pozolanicidade moderada, enquanto os tratamentos térmicos a 1.300 °C e 1.400 °C não forneceram resultados que indicassem material pozolânico. A partir da análise de difratogramas de raios-X, observou-se que houve tendência de desorganização da rede cristalina com aparecimento de halo amorfo, mesmo com a ocorrência dos picos cristalinos relativos ao dióxido de silício na forma de quartzo, visto que essa fase é estável, e sua temperatura de fusão é maior do que a temperatura dos tratamentos aplicados. Uliana (2014) avaliou o efeito de diferentes tratamentos térmicos aplicados para produção de material com propriedades vítreas e observou o efeito da utilização do material termicamente tratado em argamassas no estado fresco e endurecido.

Apesar de a temperatura máxima aplicada ao RBRO não ser suficiente para fundir o dióxido de silício presente na amostra, Uliana (2014) obteve material com estrutura menos cristalina, como mostrado na Figura 17 e na Figura 18 pelo difratograma de

raios X da amostra antes e depois do tratamento térmico aplicado em sua pesquisa. Uliana (2014) mostrou ainda que no tratamento a 1.200 °C, apesar de o resfriamento do material ser longo e não brusco, características de amorfismo foram identificadas, provavelmente devido à alta viscosidade do material aquecido, que dificultou a reorganização da estrutura cristalina deste.



Figura 17 - Difratograma de raios X do RBRO sem tratamento térmico aplicado

Fonte: Uliana (2014).



Figura 18 - Difratograma de raios X do RBRO após tratamento térmico aplicado

Fonte: Uliana (2014).

Mármol *et al.* (2010) transformaram o resíduo do corte em tear tradicional de granito em pigmento avermelhado realizando tratamento térmico em temperatura entre 700 °C e 900 °C. O produto final foi utilizado tanto como adição como substituto parcial do cimento Portland. Quando utilizado como substituto parcial em até 10%, não ocorreu redução significativa da resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias de idade, quando comparado com a argamassa de controle. Já a substituição de 20% do cimento Portland pelo resíduo proporcionou uma redução significativa na resistência à compressão da argamassa. Utilizado como adição de até 5%, o resíduo possibilitou aumento na resistência à compressão das argamassas produzidas. Foi aventada por Mármol *et al.* (2010) a possibilidade de utilização desse resíduo como pozolana. Como pigmento o resíduo tratado também apresentou resultados satisfatórios. A Figura 19a apresenta imagem do aspecto do resíduo de granito após o tratamento térmico. A coloração avermelhada se deve principalmente à quantidade de óxido de ferro presente, originado pela adição de granalha de ferro durante o corte do bloco de granito em tear tradicional. A Figura 19b apresenta uma comparação no aspecto final da argamassa colorida entre o pigmento produzido (prisma superior) e a argamassa produzida sem o pigmento.

Figura 19 - a) Pigmento avermelhado produzido a partir do tratamento térmico do resíduo de corte de granito. b) Comparação visual de argamassa produzida com e sem a utilização do pigmento produzido





Bacarji *et al.* (2013) analisaram o desempenho mecânico de concretos produzidos com substituição parcial do cimento por resíduo do corte de rochas ornamentais proveniente de três serrarias diferentes. Os resultados referentes ao ensaio de resistência à compressão dos concretos indicaram que a substituição do cimento Portland pelo resíduo em 5% é uma solução promissora, pois a resistência à compressão aos 28 dias dos concretos produzidos diminuiu de forma não substancial.

Rana, Kalla e Csetenyi (2015) utilizaram o resíduo do corte de mármore como substituto parcial do cimento Portland em até 25% para a produção de concretos. Foram avaliados parâmetros de resistência e durabilidade. Quanto à resistência à

compressão, foi observado que a substituição em até 10% resultou em pequena redução de resistência. Quando os valores de substituição superaram os 10%, a redução na resistência à compressão atingiu valores significativos. A mesma tendência foi observada no ensaio de resistência à tração por flexão. Em ensaios para avaliação de corrosão de armaduras, os concretos produzidos com 5% de substituição obtiveram os melhores resultados, não apresentando corrosão alguma para o ensaio aplicado. Além disso, as amostras produzidas com substituição de 5% do cimento pelo resíduo obtiveram os menores índices de porosidade.

Tennich, Kallel e Ouezdou (2015) estudaram a influência do resíduo do corte de mármore como adição mineral na produção de concreto autoadensável. Os ensaios de resistência à compressão e de tração por flexão mostraram que a utilização do resíduo do corte de mármore como adição mineral em até aproximadamente 60% causou maior resistência dos concretos produzidos tanto à compressão quanto à tração por flexão. Foi concluído também que a substituição da adição de fíler calcário por resíduo de granito em concretos autoadensáveis é uma alternativa tecnicamente viável, visto que a trabalhabilidade não foi substancialmente afetada.

Kirgiz (2015) utilizou resíduo de mármore juntamente com fragmentos de blocos cerâmicos para produção de cimento. Kirgiz (2015) observou que a composição química do resíduo de mármore está dentro dos limites exigidos por norma para emprego na fabricação de cimentos como matéria-prima. Foi observado também que o resíduo de mármore utilizado não possui propriedades pozolânicas antes do processo de fabricação do cimento. A pesquisa de Kirgiz (2015) revelou que o resíduo de mármore pode ser adicionado à farinha de clínquer na fabricação de cimentos sem adicionar quantidade a mais de energia na produção destes se comparados com cimentos Portland usuais.

A partir dos estudos acima mencionados é possível avaliar que a utilização do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais possui características que o torna tecnicamente viável na produção de argamassas, concretos e cimentos, agindo nas matrizes cimentícias como fíler.

Ao aplicar um tratamento térmico no RBRO, Uliana (2014); Al-Akhras, Ababneh e Alaraji (2010), e Mármol *et al.* (2010) observaram um comportamento que indicou a

possibilidade de ocorrência de reações químicas originadas do resíduo termicamente tratado.

O tratamento térmico possibilita reorganizar a estrutura cristalina do material e o RBRO, que se compõe principalmente de dióxido de silício (ULIANA, 2014; CALMON *et al.*, 1997b, Li *et al.*, 2013), após tratamento térmico, torna-se um material ainda rico em sílica. Uliana (2014) observou que o tratamento térmico que foi aplicado ao seu resíduo modificou a estrutura cristalina do material, formando halo amorfo, observado em difração de Raios X; e em corpos de prova com idade de 91 dias foi possível observar preenchimento dos poros por produtos das reações pozolânicas. Em sua pesquisa Uliana (2014) vislumbrou a possibilidade de utilização do RBROTT, com e sem granalha, como pozolana para produção de argamassas.

Para o emprego do RBRO como material pozolânico, este deve atender aos requisitos da NBR 12.653: Materiais pozolânicos – Requisitos (ABNT, 2014). Essa norma indica os requisitos que deve cumprir um material pozolânico destinado ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Tais requisitos são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Segundo essa mesma norma, caso identificado como pozolana, define-se o RBRO após tratamento térmico como pozolana artificial, visto que é produto proveniente de tratamento térmico. E sua classificação também seria classe N, que, segundo a NBR 12.653 (ABNT, 2014), contempla as pozolanas naturais e as artificiais que obedecem aos requisitos dessa norma.

Propriedade	Classe N de material pozolânico		
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (%)	≥ 70		
SO ₃	≤ 4		
Teor de umidade	≤ 3		
Perda ao fogo	<u>≤</u> 10		
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5		

Tabela 5 - F	Requisitos	químicos
--------------	------------	----------

Fonte: NBR 12.653 (ABNT, 2014).

Propriedade	Classe N de material pozolânico
Material retido na peneira 45 µm (%)	< 20
IAP – cimento (%)	≥ 90
IAP – cal (MPa)	≥ 6

Tabela 6 - Requisitos físicos

Fonte: NBR 12.653 (ABNT, 2014).

3.3 LITERATURA SOBRE POZOLANAS: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das informações coletadas e apresentadas, nota-se que há possibilidade de produção de material pozolânico a partir do tratamento térmico do RBRO. A potencialidade pozolânica desse material irá depender da composição química do resíduo, da temperatura aplicada durante o tratamento térmico, da taxa de resfriamento e da finura do material final. Não há apenas um ensaio a ser aplicado no material final para avaliar sua potencialidade pozolânica, é necessário que vários ensaios sejam aplicados a fim de determinar as principais características pozolânicas do material, e os resultados devem ser complementares, seguindo indicações normativas ou padrões pré-estabelecidos.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados o programa experimental, as variáveis existentes no desenvolvimento deste trabalho, os materiais utilizados, a metodologia de moldagem e análise dos corpos de prova, a preparação das amostras e o consumo de materiais.

Com a finalidade de proporcionar uma avaliação mais detalhada do comportamento pozolânico em matrizes cimentícias de material originado a partir do tratamento térmico do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais, foram estabelecidos critérios de avaliação do material que possibilitassem análise das interações do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais termicamente tratado (RBROTT) em pastas de cimento hidratado.

Para atender aos objetivos do trabalho, foram produzidas pastas de cimento com diferentes percentuais de adição de RBROTT, que foram analisadas em diferentes idades.

4.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desta pesquisa consiste em duas etapas, a etapa de preparação e caracterização do RBROTT e a etapa de produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição de diferentes percentuais de RBROTT, como indicado na Figura 20. É na segunda etapa que as características relacionadas à interação do RBROTT nas pastas de cimento foram analisadas.





Fonte: Produção da autora.

A Etapa I do programa consiste na produção do RBROTT a partir do tratamento térmico do resíduo originado do beneficiamento de rochas ornamentais, moagem e peneiramento do resíduo após o tratamento térmico e na caracterização física, mineralógica e morfológica do RBROTT.

Já a Etapa II consiste em produzir pastas cimentícias com adição do RBROTT em diferentes percentuais e avaliar a influência dessa adição na determinação das características que podem ser relacionadas à atividade pozolânica do RBROTT. É nessa etapa que serão analisadas as características microestruturais das pastas produzidas.

A Figura 21 traz o fluxograma do programa experimental deste trabalho. Após a produção do RBROTT, foram feitas caracterizações do resíduo termicamente tratado: caracterização mineralógica, a partir da análise de difração de raios X (DRX); caracterização química, por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX); caracterização microestrutural, por meio de análise de imagem gerada em microscópio eletrônico de varredura acoplado com equipamento de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS); caracterização física, sendo determinada a massa específica e a finura do RBROTT; e análise de pozolanicidade, mediante avaliação do índice de atividade pozolânica com a cal, do índice de atividade pozolânica com o cimento, do índice de atividade pozolânica mediante a medição de condutividade e do índice de atividade pozolânica pelo método de Fratini.¹ Cada etapa será detalhada ainda neste capítulo. A partir da definição das etapas da pesquisa foi possível estabelecer os fatores e as variáveis relacionados a cada etapa do fluxograma.

¹ Método de Fratini: Ensaio desenvolvido por Nicola Fratini para avaliação de pozolanicidade de cimentos pozolânicos. É normatizado pela NBR 5.753 (ABNT, 2010).

Figura 21 - Fluxograma do programa experimental



Fonte: Produção da autora.

4.1.1 Variáveis

As variáveis presentes nesta pesquisa são referentes às atividades da Etapa I e da Etapa II do programa experimental. Na Etapa I, produção e caracterização do RBROTT, as variáveis de resposta quantitativas são: módulo de finura, massa específica e índice de pozolanicidade. A variável referente à composição química por FRX do RBROTT é semiquantitativa, enquanto as que se referem à análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, composição química por EDS e mineralogia por DRX são variáveis de resposta qualitativas. Na Etapa II, produção e avaliação de pastas cimentícias com adição do RBROTT, as variáveis de resposta são qualitativas e se referem às análises de imagens de microscopia eletrônica do RBROTT, as variáveis de resposta qualitativas. Na Etapa II, produção e avaliação de pastas cimentícias com adição do RBROTT, as variáveis de resposta são qualitativas e se referem às análises de imagens de microscopia eletrônica de varredura, à composição química por EDS e à mineralogia por DRX, como apresentado no Quadro 5.

Etapa	Variável de resposta
Etapa I	Módulo de finura
	Superfície específica
	Massa específica
	Pozolanicidade
	Aspectos morfológicos
	Composição química por FRX
	Mineralogia
Etapa II	Microestrutura dos produtos hidratados
	Composição química por EDS
	Mineralogia

Quadro 5 -	Variáveis o	de resposta em	cada etapa d	lo programa e	experimental
addano o	vana voio c	lo roopoola oni	oudu olupu o	io programa c	npormoritai

Fonte: Produção da autora.

Para a execução das Etapas I e II, algumas variáveis que podem influenciar nos resultados serão controladas, tais como: origem do resíduo, processo térmico aplicado ao resíduo, processo de moagem e peneiramento do RBROTT, tipo de cimento utilizado, procedimento de mistura das pastas, procedimento de moldagem dos corpos de prova, procedimento de cura dos corpos de prova, relação água– cimento, processo de metalização das amostras a serem analisadas em MEV e produção das amostras a serem analisadas por DRX, como indicado no Quadro 6.

Etapa	Variáveis de controle
Etapa I	Origem do resíduo
	Tratamento térmico do resíduo
	Processo de moagem e peneiramento
	do resíduo após tratamento térmico
Etapa II	Lote de RBROTT
	Tipo de cimento
	Procedimento de mistura das pastas
	Procedimento de moldagem dos corpos
	de prova
	Processo de cura dos corpos de prova
	Temperatura de produção e cura dos
	corpos de prova
	Relação água-cimento
	Processo de metalização das amostras
	Produção das amostras para DRX

Quadro 6 - Variáveis de controle em cada etapa do programa experimental

Fonte: Produção da autora.

Já as variáveis independentes, são aquelas variáveis cuja manipulação se destina a avaliar sua influência ao final dos experimentos. São elas: porcentagem de adição de RBROTT na produção das pastas e idade de análise em MEV-EDS e DRX dos corpos de prova produzidos. A influência da porcentagem de adição será analisada nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias dos corpos de prova, avaliando-se, dessa maneira, a influência comparativa das idades dos corpos de prova.

As variáveis independentes desta pesquisa apresentam-se em diferentes níveis, dividindo-se os fatores de maneira tal que seja possível avaliar a influência de cada variável independente. Como apresentado na Tabela 7, a porcentagem de adição de RBROTT em relação à massa de cimento para a produção das pastas é dividida em três níveis, de 0% de adição de RBROTT, de 5% de adição e de 10% de adição de RBROTT, sendo a pasta produzida sem adição a pasta com traço de referência. Já o fator idade dos corpos de prova que serão analisados é dividido em quatro níveis: 3 dias, 7 dias, 28 dias e 91 dias de idade.

Fatores	Nº de níveis	Níveis	Unidades
Porcentagem de adição de RBROTT	3	0, 5, 10	%
Idade dos cps	4	3, 7, 28, 91	dia(s)

Tabela 7 - Níveis para os fatores de produção das pastas cimentícias

Fonte: Produção da autora.

Para a Etapa II desta pesquisa, produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição de RBROTT, estão apresentadas no Quadro 7 as variáveis independentes, as dependentes e as de controle.

Tipo de variável	Variável		
Variável independente	Porcentagem de adição de RBROTT		
	Idade do corpo de prova		
Variável de controle	Lote de RBROTT		
	Tipo de cimento		
	Procedimento de mistura das pastas		
	Procedimento de moldagem dos cps		
	Processo de cura dos cps		
	Temperatura de produção e de cura dos		
	срѕ		
	Relação água–cimento		
	Processo de metalização das amostras		
	Produção das amostras para DRX		
Variável de resposta	Microestrutura por MEV		
	Composição química por EDS		
	Mineralogia por DRX		

Quadro 7 - Variáveis experimentais da Etapa II

Fonte: Produção da autora.

4.1.2 Etapa I: produção e caracterização do Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais após Tratamento Térmico – RBROTT

O tratamento térmico aplicado ao resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO) tem como objetivo transformar as características do material após resfriamento, aumentando a possibilidade de ocorrência de reações pozolânicas devido às características vítreas do resíduo após tratamento térmico.

O tratamento térmico consiste em aquecer uma massa de RBRO sem granalha em recipiente de porcelana refratária por 2 horas em forno tipo mufla, a uma temperatura de 1.200 °C. Após o resfriamento lento, o material é moído em moinho

de argolas até que todo o material moído esteja preparado para passar pela peneira com abertura de malha de 75 micra. A temperatura de 1.200 °C foi determinada por Uliana (2014), visto que após o tratamento térmico a 1.200 °C o RBRO apresentou características de pozolanicidade para o ensaio proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989). Apesar de o material, depois de tratamento térmico aplicado a 1.200 °C, passar por resfriamento lento, ainda assim verificou-se resultado de pozolanicidade (0,44 µs/cm), e, embora o resultado alcançado seja inferior ao do tratamento a 1.500 °C com resfriamento rápido (0,73 µs/cm) ambos são classificados no mesmo grupo de pozolanicidade, segundo Luxán.

Com o material tratado termicamente e moído, foram feitos os ensaios de caracterização mineralógica, microestrutural, química, física e avaliação de pozolanicidade.

4.1.3 Etapa II: produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição em diferentes porcentagens de RBROTT

Posteriormente à produção do RBROTT, o material foi utilizado para a preparação de pastas cimentícias observando seu comportamento como fíler e avaliando em matriz cimentícia as características suscitadas por possíveis reações químicas do RBROTT.

O RBROTT foi utilizado como adição na produção das pastas, em traços com diferentes porcentagens de adição em relação à massa de cimento Portland: 0%, 5% e 10%, como indicado no Quadro 8. Foram avaliadas características mineralógicas, químicas e microestruturais das pastas cimentícias endurecidas, comparando-se corpos de prova da pasta produzida com o traço de referência, sem adição de RBROTT, e com corpos de prova produzidos com pasta cimentícia com 5% e 10% de adição de RBROTT.

Identificação	Descrição		
T _{ref}	Traço de referência, sem adição de RBROTT		
T_5	Traço com adição de 5% de RBROTT		
T ₁₀	Traço com adição de 10% de RBROTT		

Quadro 8 - Grupos dos traços das pastas cimentícias produzidas

Fonte: Produção da autora.

4.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a produção dos corpos de prova da Etapa II desta pesquisa, produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição de RBROTT, são apresentados a seguir.

4.2.1 Resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais - RBRO

A obtenção do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais costuma ser em forma de lama, com ou sem granalha, ou pedaços de chapas, que, devido ao tamanho ou ao formato em que rompem, não são úteis para a produção de placas. Este trabalho destina-se a utilizar apenas o resíduo recolhido em forma de lama sem granalha, após secagem, destorroamento, homogeneização, quarteamento, tratamento térmico e moagem. Para obtenção do resíduo sem granalha foi utilizado apenas o resíduo proveniente de desdobramento das rochas pelo tear de fios diamantados.

A escolha do resíduo sem granalha se funda no seguinte fato: no estado do Espírito Santo os teares tradicionais para o corte em chapas dos blocos de rochas, cada vez menos utilizados, estão sendo, aos poucos, substituídos por teares de fio diamantado, que se mostram mais eficientes e mais econômicos.

4.2.2 Cimento

Foi utilizado um cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI), em conformidade com a NBR 5.733 (ABNT, 1991), devido ao fato de possuir quantidade de adição inferior à observada em outros cimentos Portland presentes no mercado. O emprego deste tipo de cimento concorre para que sejam minimizados os efeitos combinados.

A caracterização física do cimento foi realizada no LEMAC (UFES) por Soares (2014) e Uliana (2014), e a caracterização química referente ao lote utilizado foi fornecida pelo fabricante. Os dados de caracterização física e de caracterização química do cimento empregado nesta pesquisa são apresentados na Tabela 8.

Propriedades		Resultados	Método de Ensaio	Limites
Massa específica (g/cm ³)		2,82	NBR NM 23 (ABNT, 2001)	N.E.
Finura	Área específica – Blaine (cm²/g)	4459	NBR NM 76 (ABNT, 1998)	≥ 3000
	Material retido na peneira 200 (%)	0,1	NBR 9202 (ABNT, 1985)	N.E.
Tempos de Pega	Início de Pega (min)	128	NBR NM 65 (ABNT, 2002)	≥ 60
	Fim de Pega (min)	181	NBR NM 65 (ABNT, 2002)	≤ 600
Resistência à compressão	1 dia (MPa)	29,4	NBR 7215 (ABNT, 1997)	≥ 14
	3 dias (MPa)	42,2	NBR 7215 (ABNT, 1997)	≥ 24
	7 dias (MPa)	46,0	NBR 7215 (ABNT, 1997)	≥ 34
Composição Química	Perda ao fogo - PF (%)	3,84	NBR NM 18 (ABNT, 2004)	≤ 4,5
	SiO ₂ (%)	18,65	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	CaO (%)	63,72	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	MgO (%)	0,75	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	Al ₂ O ₃ (%)	4,91	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	Fe ₂ O ₃ (%)	2,97	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	K ₂ O (%)	0,80	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	SO ₃ (%)	2,87	NBR 14656 (ABNT, 2001)	≤ 4,5
	C ₃ A (%)	7,66	NBR 14656 (ABNT, 2001)	N.E.
	Resíduo Insolúvel - RI (%)	0,75	NBR NM 15 (ABNT, 2004)	≤ 1,0

Tabela 8 - Caracterização do cimento CPV ARI

Obs.: Limites estabelecidos com base na NBR 5.733 (ABNT, 1991). N.E. = Não estabelecido.

Fonte: Uliana (2014) e Soares (2014).
Os sacos de cimento foram acondicionados em sacos plásticos, armazenados em câmara seca com temperatura e umidade controladas, sobre paletes, para que o cimento mantivesse suas propriedades químicas e físicas.

Foi realizada análise microestrutural do cimento a partir de imagens originadas em microscópio eletrônico de varredura, como mostrado na Figura 22. É possível observar que os grãos do cimento Portland utilizados na pesquisa possuem uma variação menor de dimensões se comparados com os grãos do RBROTT.



Figura 22 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do CPV-ARI

4.2.3 Água

A água usada para a produção das pastas cimentícias é potável, fornecida pela concessionária local de abastecimento (CESAN).

4.3 MÉTODOS

Serão apresentados a seguir os métodos de caracterização e produção do RBROTT e das pastas cimentícias produzidas com e sem adição de RBROTT.

Fonte: Produção da autora.

4.3.1 Produção do RBROTT

O tratamento térmico aplicado ao RBRO foi realizado no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção (LEMAC), da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Foram realizados procedimentos adaptados da metodologia apresentada por Uliana (2014).

Após a secagem e o destorroamento do material, este foi colocado em recipiente de porcelana refratária e aquecido em forno tipo mufla a uma taxa de 10 °C/minuto até a temperatura máxima de 1.200 °C. Alcançada a temperatura máxima, manteve-se esse patamar por duas horas. Em seguida o equipamento foi desligado e o resfriamento ocorreu lentamente, por inércia, até ser alcançada a temperatura de 100 °C, o que ocorreu a uma taxa aproximada de 1 °C/minuto.

Em seguida ao resfriamento o resíduo termicamente tratado foi moído em moinho de argolas até que 100% do material pudesse passar pela peneira de abertura de 0,075 mm, sendo denominado Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais Termicamente Tratado – RBROTT.

4.3.2 Caracterização dos materiais

Serão descritas a seguir a caracterização química, a física, a mineralógica, a microestrutural e a pozolânica do RBROTT realizadas na Etapa I desta pesquisa.

4.3.2.1 Caracterização física do RBROTT

A caracterização física do resíduo utilizado nesta pesquisa foi efetuada no LEMAC. Os ensaios realizados para caracterização do RBROTT seguiram procedimentos de norma. O ensaio de determinação de massa específica seguiu os procedimentos da NBR NM 23 (ABNT, 2001) – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. A finura do RBROTT foi determinada a partir do ensaio descrito pela NBR 16.372 (ABNT, 2015) – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade do ar (método de Blaine). Foi determinada a finura ainda seguindo metodologia da NBR 11.579 (ABNT, 2012) – Cimento Portlad – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μ m (nº 200), e da NBR 15.894 (ABNT, 2010) – Metacaulim para uso

com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 μ m (nº 325). As propriedades analisadas e os métodos de ensaio empregados estão citados no Quadro 9.

Propriedade	Método de ensaio
Massa específica (g/cm ³)	NBR NM 23 (ABNT, 2001)
Finura pelo método de permeabilidade do ar	NBR 16372 (ABNT, 2015)
(Método de Blaine)	
Finura por meio da peneira 0,075 mm (nº 200)	NBR 11579 (ABNT, 2012)
Finura por meio da peneira 0,044 mm (nº 325)	NBR 15894-3 (ABNT, 2010)

Quadro 9 - Métodos de ensaio para caracterização física

Fonte: Produção da autora.

A determinação da massa específica do RBROTT foi realizada com base em norma brasileira especificada para cimento Portland e outros materiais em pó, a NBR NM 23 (ABNT, 2001). Visto que o RBROTT é material passível de passar na peneira de abertura de malha de 0,075 mm, optou-se por seguir a referida norma, segundo a qual a massa específica de materiais finos é determinada a partir do volume de líquido deslocado no frasco volumétrico de Le Chatelier após a inserção de uma massa determinada do material a ser caracterizado (Figura 23).

Figura 23 - Ensaio de massa específica do RBROTT



Fonte: Produção da autora.

A finura do material influencia diretamente o comportamento deste quando utilizado em matrizes cimentícias, e o valor da finura indica a superfície específica do material. A finura do RBROTT foi determinada pelo método de permeabilidade do ar (método de Blaine), como indicado na Figura 24a, e por meio do percentual retido nas peneiras nº 200, Figura 24b, e nº 325, Figura 24c. A finura pelo método de Blaine é determinada como superfície específica; procedimento que leva em consideração a relação existente entre o tempo necessário para que determinada

porção de ar flua por uma massa compactada de RBROTT e a superfície específica desse RBROTT. A finura pelas peneiras de 75 μ m e 44 μ m é determinada em porcentagem de material retido em cada peneira.

Figura 24 - Determinação da finura do RBROTT a) pelo método de Blanie, b) pela peneira nº200, c) pela peneira nº 325



Fonte: Produção da autora.

4.3.2.2 Caracterização mineralógica do RBROTT

A caracterização mineralógica do RBROTT foi determinada com o emprego de equipamento de difração de raios X – DRX do LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo, da Universidade Federal do Espírito Santo (Figura 25).



Figura 25 - Difratograma de raios X do LebPetro

Fonte: Produção da autora.

A análise por DRX auxilia na identificação da estrutura cristalina do material, indicando sua fase mineralógica a partir de comparativos entre os difratogramas obtidos do material com difratogramas de banco de dados internacionais. Essa análise permite avaliar a reatividade química do material.

4.3.2.3 Caracterização química do RBROTT

A caracterização química do RBROTT foi feita pelo Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/CTGAS-ER. Essa caracterização é tida como semiquantitativa, pois, apesar de expressar a composição química do material em quantidade precisa, não é capaz de identificar todos os elementos químicos. A faixa de identificação vai desde o sódio (Na) até o urânio (U).

4.3.2.4 Caracterização microestrutural do RBROTT

A caracterização microestrutural do RBROTT se deu com o auxílio de imagens originadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS), que possibilita análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra. Para esta pesquisa foi utilizado o equipamento Superscan SSX-550 SEM-EDX da Shimadzu Corporation, do Laboratório de Plasma Térmico (LPT), do Departamento de Física (Figura 26a), e o equipamento EVO 40XVP da ZEISS do Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (LCSM), do Centro Tecnológico (Figura 26b), ambos da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 26 - MEV do Laboratório de Plasma Térmico (a) e do Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (b)

Fonte: Produção da autora.

4.3.2.5 Caracterização da atividade pozolânica do RBROTT

Para obter dados a respeito da capacidade de agir como material pozolânico, foram realizados ensaios específicos para esse tipo de análise com o RBROTT. Utilizou-se como base a NBR 12.653 (ABNT, 2014) – Materiais pozolânicos, requisitos – para estabelecer quais critérios deveriam ser avaliados, como indicado na Tabela 9 e na Tabela 10.

Dropriodada	Classe d	e material po	Método de ensaio	
Frophedade	N	С	Е	
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (%)	≥ 70	≥ 70	≥ 50	NBR NM 22 (ABNT, 2012)
SO ₃	≤ 4	≤ 5	≤ 5	NBR NM 16 (ABNT, 2012)
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3	NBR NM 24 (ABNT, 2003)
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤6	NBR NM 18 (ABNT, 2012)
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	NBR NM 25 (ABNT 2003)

Fonte: NBR 12.653 (ABNT, 2014).

Tabela 10 - Requisitos físicos

Propriedade	Classe de	e material	Método de ensaio	
	N	С	E	
Material retido na peneira 45 µm	< 20	< 20	< 20	NBR 15894-3 (ABNT, 2010)

(%)				
IAP – cimento (%)	≥ 90	≥ 90	≥ 90	NBR 5752 (ABNT, 2014)
IAP – cal (MPa)	≥6	≥6	≥ 6	NBR 5751 (ABNT, 2012)

Fonte: NBR 12.653 (ABNT, 2014).

Foram utilizadas as normas NBR 5.751 (ABNT, 2012) – Materiais pozolânicos, determinação da atividade pozolânica, índice de atividade pozolânica com cal (IAP – cal), método de ensaio, a NBR 5.752 (ABNT, 2014) – Materiais pozolânicos, determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (IAP – cimento), e a NBR 5.753 (ABNT, 2010) – Cimento Portland, Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Além disso, foi executado também o ensaio proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989).

A NBR 5.751 (ABNT, 2012) determina um índice de atividade pozolânica com cal a partir de valores resultantes de ensaio à compressão axial de corpos de prova das argamassas produzidas com mistura de Ca(OH)₂ e RBROTT. É a partir de valores de resistência à compressão axial que também é feita a avaliação de atividade pozolânica com cimento em corpos de prova cilíndricos de argamassas produzidas com mistura de cimento Portland e RBROTT, segundo a NBR 5.752 (ABNT, 2014). O ensaio de índice de desempenho com cimento Portland foi desenvolvido com cimento Portland CPV-ARI, diferente do exigido por norma (CPII F 32), devido à dificuldade de aquisição deste último. Além disso, os corpos de prova foram ensaiados aos 21 dias de idade, e não aos 28 dias, como indicado pela mesma norma. O ensaio da NBR 5.753 (ABNT, 2010) tem o intuito de avaliar se determinado cimento pode ou não ser considerado pozolânico, mas não é ensaio exigido pela NBR 12.653 (ABNT, 2014) como requisito para determinação de material pozolânico, assim como não é exigido o ensaio proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989).

O ensaio proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989) consiste em medir a condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio a 40 °C antes e depois de adicionar o material pozolânico a ser analisado. Calcula-se a diferença de condutividade da solução sem a pozolana e dois minutos após adiciona-se a pozolana. Com base em dados obtidos pelos autores do método de várias pozolanas e a partir do valor da diferença de condutividade elétrica obtida, define-se

o material, podendo ser: não pozolânico, de pozolanicidade variável, ou de boa pozolanicidade, como indicado na Tabela 11.

Classificação do material	Variação da condutividade de acordo
	com o método de Luxán (mS/cm)
Não pozolânico	Menor que 0.4
Pozolanicidade moderada	Entre 0.4 e 1.2
Boa pozolanicidade	Maior que 1.2

Tabela 11 - Avaliação da atividade pozolânica a partir da variação de condutividade elétrica

Fonte: Adaptado de Luxán, Madruga e Saavedra (1989).

4.3.3 Produção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram produzidos de maneira tal que fosse possível avaliar a influência microestrutural da adição de RBROTT em pasta cimentícia. Para isso foram produzidas pastas de cimento Portland com três diferentes percentuais de adição de RBROTT em relação à massa de cimento Portland.

As pastas foram produzidas adotando-se como guia a NBR 13.276 (ABNT, 2005) – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Todos os traços foram produzidos no Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção do Centro Tecnológico da UFES.

Cada material foi pesado separadamente na balança, conforme Figura 27a, com capacidade para 2.200 g. O misturador utilizado, Figura 27b, com motor de 450 W e capacidade de 1,25 litros, foi escolhido em lugar da argamassadeira em razão de pequeno volume de material a ser produzido. No misturador foi colocada a água e em seguida foram adicionados aos poucos os outros materiais por 30 segundos. Primeiro adiciona-se o RBROTT e depois o cimento. No caso do traço sem adição de RBROTT, o cimento foi colocado no misturador logo após a água, também durante 30 segundos. Assim que os materiais foram colocados no misturador, este foi ligado em velocidade baixa e misturou-se o material por 30 segundos. Foi feita uma homogeneização com o auxílio de uma pequena haste por 60 segundos e em seguida ligou-se o misturador novamente e misturou-se o material por mais 30 segundos. O procedimento de homogeneização com o auxílio da haste é especialmente necessário no caso dos traços com adição de RBROTT, visto que a

mistura produzida com adição de RBROTT fica mais seca, dificultando a mistura completa dos materiais se não for efetuada a homogeneização.



Figura 27 - a) Balança utilizada para pesagem dos materiais e b) misturador utilizado para a preparação das pastas de cimento

A pasta resultante foi então colocada no molde de silicone; em seguida cobriu-se o molde com filme plástico para evitar a perda excessiva de umidade, como demonstrado na Figura 28a. O molde tem capacidade para 12 corpos de prova de dimensões máximas de 2 cm x 3 cm x 3 cm. Os corpos de prova, no entanto, foram moldados sem preencher completamente o molde, para que ficassem com altura de aproximadamente 1,5 cm. O molde com a pasta de cimento foi levado para uma câmara úmida, onde a temperatura ambiente é de 23 °C \pm 2 °C e umidade relativa de 90%. Passadas 24 horas em câmara úmida após a produção das pastas, os corpos de prova foram desmoldados e permaneceram na câmara (como indicado pela Figura 28b) para cura, até terem alcançado a idade de ensaio.

Fonte: Produção da autora.

Figura 28 - a) Pasta de cimento colocada na forma de silicone coberta com filme plástico e b) corpos de prova desmoldados em câmara úmida



Fonte: Produção da autora.

Alcançada a idade de ensaio (3, 7, 28 ou 91 dias), dois corpos de prova de cada traço foram retirados da câmara úmida e colocados em solução de acetona por duas horas, como indicado na Figura 29; em seguida, os dois corpos de prova foram retirados da acetona e, em recipiente metálico, foram levados à estufa, onde permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 100 °C \pm 5 °C.



Figura 29 - Corpos de prova submersos em solução de acetona

Fonte: Produção da autora.

Foi utilizada acetona para análise, C_3H_6O . Apesar de o uso de acetona não ser recomendado para esse tipo de amostras, os corpos de prova desta pesquisa foram analisados de forma comparativa entre si, ou seja, embora esta não seja a melhor

metodologia indicada, tomou-se como adequado o método aplicado, já que as amostras foram avaliadas comparativamente sob as mesmas condições.

Após um período de 24 horas em estufa, os mesmos corpos de prova foram levados ao dessecador, onde permaneceram até a estabilização da temperatura. Alcançada a estabilidade de temperatura, um dos dois corpos de prova foi rompido, selecionando-se um fragmento para ser metalizado e analisado no microscópio eletrônico de varredura. O restante do corpo de prova foi moído até que 100% estivesse preparado para passar na peneira de abertura de malha de 75 μm, possibilitando a análise de difratograma de raios X. Por precaução, o segundo corpo de prova foi mantido em dessecador, para o caso de eventual imprevisto.

4.3.4 Caracterização microestrutural das pastas cimentícias

Para a caracterização microestrutural das amostras das pastas cimentícias produzidas, fez-se uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro de dispersão de energia (EDS). O equipamento permite a obtenção de dados referentes à morfologia dos corpos de prova que serão utilizados, assim como a composição química de seus elementos.

Foram observados no MEV aspectos relativos à microestrutura da superfície do fragmento de corpo de prova. Ficaram visíveis as características relacionadas à porosidade da pasta de cimento Portland endurecida. Notou-se ainda a facilidade de visualização de determinados cristais resultantes da hidratação do cimento Portland, tais como silicatos de cálcio hidratados, portlandita, etringita e monossulfato.

Para a observação de imagens em MEV, materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor (PADILHA e AMBROZIO, 2004). As amostras devem estar limpas e livres de umidade e precisam ser metalizadas. O processo de metalização da amostra permite que esta conduza elétrons por ela absorvidos para o fio terra e facilite a formação da imagem (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007). Para a metalização das amostras, estas foram coladas a um porta-amostra com o auxílio de fita condutora de carbono; em seguida o conjunto foi colocado na câmara de metalização. Foi aplicado vácuo até que a pressão atingisse valor inferior a 15 Pa, iniciando então a metalização com ouro, aplicando uma

corrente de 1mA por 8 minutos. A corrente aplicada gera campo magnético que desprende as partículas da lâmina de ouro; estas acabam por se depositar sobre a amostra.

Para que a metalização ocorresse de forma eficiente, foi importante o processo de retirada de umidade contida no corpo de prova mediante o uso de acetona. Este foi o método escolhido para esta pesquisa porque o equipamento de vácuo disponível não proporcionou bom resultado de retirada de umidade da amostra em teste aplicado.

4.3.5 Caracterização mineralógica das pastas cimentícias

A utilização da difração de raios X permite identificar os arranjos espaciais dos elementos formados na hidratação das pastas cimentícias com e sem o RBROTT e também dos elementos do RBROTT.

Para a preparação das amostras é preciso que seja transformado em pó o material a ser analisado pela difração de raios X. A parte do corpo de prova rompido que não foi utilizada para metalização e captura de imagem pelo MEV foi moída e peneirada até que 100% do material estivesse em condição de passar na peneira de abertura de malha de 0,075 mm. O RBROTT, que já se encontrava na forma de material pulverulento, não foi moído novamente. Os fragmentos do corpo de prova transformados em amostra para análise por DRX foram moídos em moinho de discos; em seguida o pó resultante desse processo foi peneirado na peneira de abertura de malha de 0,075 mm, e o procedimento foi repetido até que todo o material pudesse passar na peneira com abertura de malha de 0,075 mm.

Para a análise das amostras adotou-se o sistema de varredura $\theta/2\theta$ com velocidade de 0,02°/s e varredura de 2 θ de 10° a 80°, com voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

4.4 MATRIZ EXPERIMENTAL

Foram produzidos dois corpos de prova para cada combinação de fatores. Um deles foi rompido, e um pequeno pedaço fraturado foi utilizado para metalização e obtenção de imagens microscópicas com composição química, enquanto o restante

do corpo de prova foi moído e peneirado para análise mineralógica por DRX. O outro corpo de prova foi reservado para suprir algum possível imprevisto; para efeito desta pesquisa foi acrescentada a seu nome a letra "E". Foram produzidos, portanto, 2 corpos de prova para cada idade de análise de cada traço, totalizando 8 corpos de prova para cada traço, 6 corpos de prova para cada idade de análise e 24 corpos de prova no total, como indicado na Tabela 12.

Idada (diaa)	Porce	Total		
iuaue (uias)	0	5	10	TOLAI
3	2	2	2	6
7	2	2	2	6
28	2	2	2	6
91	2	2	2	6
Total	8	8	8	24

Tabela 12 - Quantidade de corpos de prova produzidos para cada traço e idade de análise

Fonte: Produção da autora.

Os corpos de prova produzidos nesta pesquisa receberam nomenclatura segundo a porcentagem de adição do traço da pasta de cimento produzida e segundo a idade de análise microestrutural e mineralógica, como demonstrado na Tabela 13, sendo a letra "E" indicativa de que se trata de corpo de prova extra, produzido para suprir eventual imprevisto.

Idade (dias)	Traço co adição de (Refer	m 0% de RBROTT rência)	Traço co adição de	m 5% de RBROTT	Traço com 10% de adição de RBROTT		
	Tref	TrefE	T5	T5E	T10	T10E	
3	CP3 _{ref}	CP3 _{ref} E	CP3 ₅	CP3₅E	CP3 ₁₀	CP3 ₁₀ E	
7	CP7 _{ref}	CP7 _{ref} E	CP7 ₅	CP7₅E	CP7 ₁₀	CP7 ₁₀ E	
28	CP28 _{ref}	CP28 _{ref} E	CP28 ₅	CP28₅E	CP28 ₁₀	CP28 ₁₀ E	
91	CP91 _{ref}	CP91 _{ref} E	CP91₅	CP91₅E	CP91 ₁₀	CP91 ₁₀ E	

Tabela 13 - Nomenclatura dos corpos de prova

Fonte: Produção da autora.

A análise microestrutural consiste em capturar imagens por microscopia eletrônica de varredura após a metalização das amostras. As imagens foram analisadas comparando-se pastas cimentícias produzidas com diferentes percentuais de adição de RBROTT, porém com a mesma idade. Ou seja, todas as amostras comparadas entre si terão a mesma idade de análise; todavia, devido ao uso da acetona para

auxílio de retirada de umidade, as imagens possivelmente não representam a idade real dos corpos de prova, já que o processo em que se utiliza a acetona pode ocasionar reações adversas.

4.5 CONSUMO DE MATERIAIS

120,35

Os corpos de prova foram produzidos com dimensões de aproximadamente 1,5 cm x 3 cm x 3 cm, como indicado na Figura 30, resultando em um volume de aproximadamente 13,5 cm³ por corpo de prova. Como apresentado na Tabela 12 do item 4.4, foram produzidos oito corpos de prova para cada traço de pasta. Considerando os valores de massa específica real do cimento Portland CPV-ARI e do RBROTT determinado na Etapa I desta pesquisa, foi possível determinar o consumo de RBROTT para cada traço (Tabela 14).

Figura 30 - Corpos de prova produzidos



Fonte: Produção da autora.

raço	Cimento (g)	RBROTT (%)	RBROTT (g)	Água (g)	а
- ref	126,37	0	0	63,19	0
- 5	123.29	5	6.16	61.64	0

10

Tabela 14 - Consumo de materiais por traço

Fonte: Produção da autora.

12,04

60,18

O consumo total de cada material a ser utilizado na produção das pastas de cimento é apresentado na Tabela 15, com as devidas compensações de volume, visto que a

/c

0.5

massa específica do RBROTT ($\delta_{RBROTT} = 2,34 \text{ g/cm}^3$) é diferente da massa específica do cimento Portland utilizado ($\delta_{cimento} = 2,82 \text{ g/cm}^3$).

Traço	Traço unitário em massa	Consumo de cimento (g)	Consumo de RBROTT (g)	Consumo de água (g)
T _{Ref}	1:0,5	126,37	0	63,19
T ₅	1:0,05:0,5	123,29	6,16	61,64
T ₁₀	1:0,1:0,5	120,35	12,04	60,18

Tabela 15 - Consumo dos materiais

Fonte: Produção da autora.

5 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

No capítulo anterior foram apresentados os procedimentos de ensaios desta pesquisa, expondo os ensaios executados e os materiais utilizados. Este capítulo trará os resultados obtidos nos ensaios e uma discussão sobre eles. Visto que a metodologia foi dividida em duas partes, Etapa I e Etapa II, serão apresentados aqui os resultados para cada etapa.

ETAPA I – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RBROTT 5.1

O tratamento térmico aplicado ao RBRO teve o objetivo de transformar a estrutura mineralógica do resíduo, vertendo-o em material vítreo com estrutura amorfa, que possui mais chance de desenvolver reações pozolânicas em matrizes cimentícias. Para examinar a possibilidade de emprego do RBROTT como pozolana para materiais cimentícios, foram analisadas propriedades indicadas pela NBR 12.653 (ABNT, 2014), entre outras propriedades.

5.1.1 Produção do RBROTT

A Figura 31a mostra o RBRO após secagem e destorroamento em recipiente de porcelana refratária antes da aplicação do tratamento térmico. A Figura 31b apresenta o material da Figura 31a após o processo de aquecimento à temperatura de 1.200 °C e resfriamento lento até alcançar a temperatura de 100 °C.



Figura 31 - a) RBRO destorroado antes de aquecido e b) RBRO após tratamento térmico a 1.200 ºC

a)

Fonte: Produção da autora.

Após tratamento térmico, o resíduo transformou-se em uma placa vítrea aderida à forma refratária, como apresentado na Figura 32. Separou-se o resíduo da forma com o auxílio de ferramentas tais como torque de armador e martelo. A separação exigiu cautela, para que nenhum pedaço da forma de porcelana refratária fosse colocado junto dos pedaços do resíduo após tratamento térmico.



Figura 32 - Aspecto vítreo do RBRO após tratamento térmico a 1.200 ºC

Fonte: Produção da autora.

Foram colocadas pequenas porções do material no moinho de argolas, separandose cerca de 50 g do resíduo termicamente tratado. Essa quantidade foi moída por um minuto e então peneirada na peneira de abertura de malha de 0,075 mm. A parte que ficou retida passou mais uma vez pelo moinho e em seguida foi novamente peneirada. O material retido dessa vez encontrou-se em pequena quantidade, compensando, dessa forma, o uso do grau e pistilo para moer o restante retido. O uso do grau e pistilo evita que ainda mais resíduos de ferro presentes nas argolas do moinho se misturem ao resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico. Os pedaços de resíduo termicamente tratado foram moídos e peneirados até que 100% do material estivesse preparado para passar na peneira de abertura de malha de 0,075 mm. O material peneirados é mostrado na Figura 33. Figura 33 - RBROTT após moído e peneirado



Fonte: Produção da autora.

5.1.2 Caracterização física do RBROTT

A amostra de RBROTT foi submetida a ensaios guiados por norma para caracterização física do material, como indicado no Capítulo 4. Foram determinadas a massa específica e a finura do RBROTT. Os resultados dos ensaios de caracterização física do RBROTT estão dispostos na Tabela 16.

Propriedade	RBROTT	Limites
Massa específica (g/cm ³)	2,34	N.E.
Finura – Método de Blaine (cm²/g)	4024,7	N.E.
Finura pela peneira nº 325 (%)	13,1	< 20%
Finura pela peneira nº 200 (%)	0,06	N.E.

Tabela 16 - Caracterização física do RBROTT

Obs.: Os limites apresentados nesta tabela são estabelecidos pela NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos (ABNT, 2014). N.E.: Não estabelecido.

Fonte: Produção da autora.

Seguindo o método de Blaine, determinou-se que a superfície específica do RBROTT (δ_{RBROTT} = 4.024,7 cm²/g) é inferior, porém próxima à do cimento CPV ARI utilizado nesta pesquisa ($\delta_{CPV-ARI}$ = 4.459 cm²/g). Isso indica que o RBROTT produzido possui finura da mesma ordem de grandeza do cimento Portland de alta resistência inicial, mas o cimento apresenta uma quantidade maior de partículas mais finas do que o RBROTT. A finura do CP V ARI, no entanto, é maior do que a da maioria dos cimentos Portland comercializados no Brasil, levando ao entendimento

de que o RBROTT pode ser um material de finura também maior do que a da maioria dos cimentos Portland do mercado brasileiro. A Tabela 17 apresenta os valores exigidos por norma brasileira de finura dos cimentos Portland, e na última coluna apresentam-se os valores de finura determinados para o RBROTT.

Tipo de cimento Portland		Comum CP I		C	Composto CP II		Alto-forno CP III		Pozolânico CP IV		Alta Resistência Inicial CP V ARI	RBROTT		
(Classe	25	32	40 25 32 40 25 32 40 25 32		32	-							
Finura	Porcentagem retida na peneira 75 µm	≤1	2,0	≤ 10,0	≤1	2,0	≤ 10,0		≤ 8,0		≤8	l,0	≤6,0	0,06
	Blaine (cm²/g)	≥ 2400	≥ 2600	≥ 2800	≥ 2400	≥ 2600	≥ 2800		-		-		≥ 3000	4024,7
Norm	a da ABNT	1	NBR 573	2	N	BR 1157	78	Ν	IBR 573	5	NBR	5736	NBR 5733	-

Tabela 17 - Finura do RBROTT em comparação com os limites de finura estabelecidos pela ABNT para cimentos Portland

Fonte: Produção da autora.

Quanto ao material retido na peneira com abertura de malha de 0,045 mm (peneira nº 325), pode-se observar pela Tabela 16 que a quantidade retida é inferior à do limite máximo exigido pela NBR 12.653 (ABNT, 2014). O resultado de 0,06% retido na peneira de abertura de malha de 0,075 mm foi diferente de zero, apesar de o RBROTT ser 100% preparado para passar pela peneira nº 200. Isso ocorreu devido ao processo especificado pela norma NBR 11.579 (ABNT, 2012), que determina um tempo específico de peneiramento do material. Ainda assim o valor retido foi baixo e menor do que o determinado para o cimento Portland utilizado nesta pesquisa, contradizendo o resultado obtido pelo método de Blaine.

O ensaio de finura do material é fundamental, visto que é característica que comanda a reatividade pozolânica do material. Neville (1997) aponta, por exemplo, que a sílica só irá se combinar com o hidróxido de cálcio liberado pela reação de hidratação do cimento em presença de umidade se estiver finamente subdividida. Anjos, Ferreira e Borja (2012) constataram que a finura do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é fator fundamental para o índice de pozolanicidade do material. Cervo (2001) observou que, quanto mais fino o material pozolânico utilizado em sua

pesquisa, maior a resistência à compressão dos concretos produzidos com aquelas pozolanas e menor a penetração média de cloretos nesses concretos.

5.1.3 Caracterização mineralógica do RBROTT

As fases mineralógicas do RBROTT são demonstradas no difratograma de raios X da Figura 34. Pode-se identificar claramente picos cristalinos de sílica (SiO₂), embora seja possível a identificação de uma banda de halo amorfo no intervalo de aproximadamente 15° a 40°, assinalado em vermelho na figura. Esses picos bem definidos são característicos de compostos quimicamente estáveis, com baixa possibilidade de atividade pozolânica; entretanto, existe material amorfo na amostra. A presença da sílica com essa característica cristalino está em torno de 1.600 °C (ITERNATIONAL LABOR ORGANIZATION, 2010), e o tratamento térmico aplicado chegou à temperatura máxima de 1.200 °C, não sendo possível, portanto, desfazer completamente a formação cristalina do SiO₂. O aparecimento do halo amorfo, no entanto, demonstra uma mistura de fases, corroborando resultados encontrados por Uliana (2014).





Fonte: Produção da autora.

Difratogramas de outros materiais pozolânicos tais como: cinza volante de carvão analisada por Pontes (2011), metacaulim analisado por Anjos, Ferreira e Borja (2012) e granito fundido a 1.500 °C em pesquisa de Babisk (2009a) possuem picos cristalinos de quartzo e banda amorfa nas proximidades da região entre 15° e 40°, assim como o difratograma apresentado por Uliana (2014) e o do RBROTT produzido para esta pesquisa.

5.1.4 Caracterização microestrutural

Como apresentado no Capítulo 4, foram obtidas imagens em MEV do RBROTT. A partir delas foi possível observar que o RBROTT produzido possui grãos de dimensões variadas, como indicado nas Figura 36 e 36. Além disso, é possível que os grãos de RBROTT não apresentem uma forma definida, sejam angulosos e tenham dimensões que, em geral, variam de 0,2 µm a 30 µm, e outros da ordem de 70 µm.



Figura 35 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do RBROTT

Fonte: Produção da autora.



Figura 36 - Micrografia com ampliação de 800 vezes do RBROTT

Fonte: Produção da autora.

5.1.5 Avaliação da atividade pozolânica do RBROTT

Para a avaliação da potencialidade do RBROTT como material pozolânico, foram feitos quatro ensaios: o ensaio de condutividade proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989), o de índice de atividade pozolânica com cal, o de índice de atividade pozolânica com o cimento Portland e o de avaliação de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico; sendo os três últimos delineados por norma brasileira.

5.1.5.1 Método de Luxán

O ensaio de atividade pozolânica pelo método de Luxán (LUXÁN; MADRUGA e SAAVEDRA, 1989) não possui metodologia regida por norma brasileira. Trata-se de um ensaio de curta duração, em que é analisada a condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio antes e depois da adição do material a ser estudado. Luxán, Madruga e Saavedra (1989) efetuaram a medição da condutividade elétrica de solução saturada de hidróxido de cálcio para várias pozolanas conhecidas e ordenaram os resultados, separando em três grupos os materiais avaliados, como indicado na Tabela 18.

Classificação do material	Variação da condutividade de acordo como o método de Luxán (mS/cm)
Não pozolânico	Menor que 0.4
Pozolanicidade moderada	Entre 0.4 e 1.2
Boa pozolanicidade	Maior que 1.2

Tabela 18 - Classificação da pozolanicidade de um determinado material pelo método de Luxán

Fonte: Adaptação de Luxán, Madruga e Saavedra (1989).

O resultado de condutividade elétrica obtido para o RBROTT no ensaio de pozolanicidade de Luxán, Madruga e Saavedra (1989) está disposto na Tabela 19. A partir do resultado obtido é possível concluir que, de acordo com Luxán, Madruga e Saavedra (1989), o RBROTT é considerado material de pozolanicidade variável, já que a variação da condutividade elétrica medida no ensaio encontra-se entre 0.4 mS/cm e 1.2 mS/cm. O resultado encontrado pelo método de Luxán para o RBROTT está de acordo com os obtidos por Uliana (2014) para o mesmo ensaio.

Tabela 19 - Resultados de condutividade elétrica com RBROTT pelo método de Luxán

Condutividade	Condutividade	Variação da
elétrica da solução	elétrica da solução	condutividade
de Ca(OH) ₂	com RBROTT	(mS/cm)
(mS/cm)	(mS/cm)	
3,79	3,24	0,55

Fonte: Produção da autora.

5.1.5.2 Índice de atividade pozolânica com cal

Três corpos de prova foram moldados com base na NBR 5.751 (ABNT, 2012) – materiais pozolânicos – determinação da atividade pozolânica – índice de atividade pozolânica com cal – método de ensaio, para determinação do índice de atividade pozolânica do RBROTT com cal. Os resultados de resistência à compressão simples estão dispostos na Tabela 20. Observa-se que o resultado do ensaio atende ao requisito estabelecido pela NBR 12.653 (ABNT, 2014), caracterizando o RBROTT como material que possui atividade pozolânica com a cal.

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Resistência média (MPa)	Limite (MPa)
CP1	5,95			
CP2	6,50	5,2	6,27	> 6
CP3	6,37			
Obs: Limite estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2014).				

Tabela 20 - Resultados obtidos no ensaio de IAP - cal

Fonte: Produção da autora.

A avaliação do índice de atividade pozolânica com a cal foi feita em outras pesquisas para outros materiais. O resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais sem tratamento térmico, por exemplo, atingiu valores inferiores de IAP com cal na pesquisa de Uliana (2014). Anjos, Ferreira e Borja (2012) verificaram para o metacaulim um valor de IAP com cal de 7,9 MPa, enquanto Medeiros *et al.* observaram valor de 16,0 MPa. Esses resultados e os de outros materiais são apresentados na Tabela 21. Pode ser notado, portanto, que o tratamento térmico aplicado ao RBROTT confere ao resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais características que promovem a capacidade de reatividade pozolânica ao RBROTT.

Material	IAP com cal (MPa)	Referência	
RBRO com granalha	0,84	1000000000000000000000000000000000000	
RBRO sem granalha	3,17	Ullana (2014)	
Metacaulim	7,9	Anjos, Ferreira e Borja (2012)	
Metacaulim	16,0		
Sílica ativa	9,6		
Cinza de casca de arroz	6,1	Medeiros <i>et al.</i> (2015)	
Fíler quartzoso	2,2		
Fíler calcário	0,5		

Tabela 21 - Índice de Atividade Pozolânica com a cal para materiais variados

Fonte: Adaptação de Uliana (2014); Anjos, Ferreira e Borja (2012); Medeiros et al. (2015).

5.1.5.3 Índice de desempenho com cimento Portland

A determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland foi feita seguindo como base a NBR 5.752 (ABNT, 2014) – Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias; porém foram feitas algumas modificações. O cimento utilizado no ensaio foi o CPV ARI em vez do CPII F32. Isso devido à dificuldade de aquisição do CPII F32. Além do tipo de

cimento utilizado, a idade de rompimento dos corpos de prova foi alterada, e o ensaio de compressão axial foi feito aos 21 dias de idade.

Foram moldados 12 corpos de prova para o ensaio, sendo 6 moldados sem RBROTT (Traço A) e outros 6 moldados com substituição do cimento por 25% em massa de RBROTT (Traço B). Os resultados do ensaio de compressão dos corpos de prova aos 21 dias são apresentados na Tabela 22, sendo os corpos de prova da série A os moldados sem substituição do cimento Portland pelo RBROTT, e os da série B, os corpos de prova moldados com substituição de 25% do cimento Portland pelo RBROTT.

Corpo de	Resistência à	Média da
prova	dias (MPa)	compressão (MPa)
A1	48,06	
A2	48,35	
A3	48,06	17 15
A4	48,10	47,45
A5	45,86	
A6	46,26	
B1	39,87	
B2	36,66	
B3	37,73	27.04
B4	36,31	57,94
B5	40,13	
B6	36,91	

Tabela 22 - Resistências à compressão dos corpos de prova produzidos para avaliação de desempenho do RBROTT com cimento Portland

Fonte: Produção da autora.

A partir dos resultados obtidos no ensaio de compressão axial, calcula-se o índice de desempenho do RBROTT com cimento Portland (I_{cimento}) como um percentual da resistência à compressão média do Traço B em relação à do Traço A. O valor do I_{cimento} é, portanto, 79,95%. Como requisito para materiais pozolânicos, a NBR 12.653 (ABNT, 2014) exige que o valor do I_{cimento} deva ser maior que 90%; portanto, o RBROTT não atende ao requisito de atividade pozolânica com cimento Portland na situação do ensaio, visto que o índice de desempenho com o cimento Portland não atingiu 90% da resistência média dos corpos de prova da argamassa moldada sem substituição do cimento pelo RBROTT. Apesar do valor abaixo do exigido por norma, é necessário salientar que as reações pozolânicas são lentas, e a redução da idade

dos corpos de prova para rompimento pode ter afetado significativamente o resultado. Outra observação importante a ser feita quanto ao ensaio de desempenho com o cimento Portland é o fato de ser uma medição indireta de pozolanicidade. Silva (2004), por exemplo, não alcançou valores satisfatórios neste ensaio para a cinza de casca de arroz utilizada em sua pesquisa, apesar de tratar-se de material pozolânico de estrutura amorfa. Embora o valor alcançado neste ensaio tenha sido inferior a 90%, vale salientar que a ASTM C618 considera 75% o valor mínimo de desempenho com cimento Portland para avaliação de pozolanicidade.

5.1.5.4 Método de Fratini

O ensaio de pozolanicidade de Fratini é normatizado pela ABNT 5.753 (ABNT, 2010) – Cimento Portland – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico, mas não é ensaio exigido pela NBR 12.653 (ABNT, 2014), visto que se trata de ensaio para determinação de pozolanicidade de cimento Portland pozolânico, e não determinação de pozolanicidade de adição. No entanto, foi avaliado o resultado do ensaio de Fratini por entender que seu resultado acrescenta a possibilidade de análise do RBROTT como adição pozolânica em matrizes cimentícias e como substituição pozolânica para produção de cimento Portland. O resultado do ensaio de Fratini é apresentado na Tabela 23.

Cimento analisado	Concentração de íons hidroxila (mmol/l)	Concentração de íons cálcio (mmol/l)
CPV - ARI	57,4	5,83
CPV – ARI com substituição de 5% por RBROTT	55,6	4,46
CPV – ARI com substituição de 10% por RBROTT	58,8	4,17

	Tabela 23 -	Resultado	do	ensaio	de	Fratini ad	oitavo	dia
--	-------------	-----------	----	--------	----	------------	--------	-----

Fonte: Produção da autora.

Foram plotados em gráfico definido pela norma os pontos correspondentes à concentração de íons cálcio e íons hidroxila analisados no oitavo dia do ensaio, como apresentado na Figura 37. Os pontos localizados abaixo da curva do gráfico indicam que o cimento analisado pode ser denominado pozolânico. Tanto os pares

de concentração de hidroxila e cálcio do CP V ARI puro quanto os pares das misturas do CP V ARI com RBROTT resultaram em pontos abaixo da curva.



Figura 37 - Gráfico com resultado do ensaio de Fratini

■ CPV ARI ▲ 5% de RBROTT ● 10% de RBROTT

Fonte: Produção da autora.

A partir do gráfico apresentado é possível observar que a substituição de até 10% do cimento Portland CPV – ARI por RBROTT não afetou a capacidade pozolânica do cimento, de acordo com o ensaio da NBR 5.753 (ABNT, 2010), indicando a possibilidade de utilização do RBROTT como adição pozolânica para matrizes cimentícias e como matéria-prima para produção de cimentos pozolânicos. Além disso, é possível observar que a adição de 5% de RBROTT causou um afastamento visível do ponto das concentrações em relação à curva do gráfico, indicando um índice de reatividade pozolânica mais intenso dessa mistura.

5.1.6 Composição química – FRX

O ensaio de Fluorescência de Raios X foi realizado em equipamento EDX-720 da marca Shimadzu pelo SENAI/CTGAS-ER. O resultado da análise química semiquantitativa, em porcentagem de peso em óxido, com valor de perda ao fogo, é apresentado na Tabela 24.

Óxidos	(%)	Limites
SiO ₂	67,07	N.E.
AI_2O_3	23,22	N.E.
K ₂ O	3,10	N.E.
CaO	2,64	N.E.
Fe ₂ O ₃	1,56	N.E.
MgO	1,50	N.E.
TiO ₂	0,18	N.E.
SO ₃	0,04	≤ 5
MnO	0,03	N.E.
Cr ₂ O ₃	0,01	N.E.
Rb ₂ O ₃	0,01	N.E.
CuO	0,01	N.E.
SrO	0,01	N.E.
ZnO	0,01	N.E.
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	91,85	≥ 70
P.F.	0,61	≤ 6,0

Tabela 24 - Composição química do RBROTT

Obs: (1) Limites estabelecidos para a Classe N de pozolanas descritos pela NBR 12.653 (ABNT, 2014).

(2) N.E. – Não especificado.

Fonte: Adaptação de relatório técnico CTGAS-ER SENAI/RN (2015).

Observa-se, portanto, que o RBROTT atendeu aos requisitos prescritos na NBR 12.653 (ABNT, 2014) quanto a composição química e perda ao fogo; verifica-se, porém, quantidade de K₂O indesejada, pois íons K⁺ dissolvidos na solução dos poros da matriz cimentícia podem reagir com alguns tipos de agregados, desencadeando as chamadas reações álcali-agregado, que provocam dilatação das peças de concreto, levando essas peças a um estado vulnerável. Além do baixo teor de K₂O, é desejável também baixo teor de MgO, pois, quando entra em contato com umidade em concretos e argamassas, hidrata-se, transformando-se lentamente em hidróxido de magnésio Mg(OH)₂. Essa transformação é expansiva e pode criar tensões internas suficientes para gerar trincas e fissuras.

As principais fases ativas das pozolanas são a sílica e a alumina, que devem apresentar-se com elevado grau de amorfismo. Sendo assim, o somatório SiO₂ + AI_2O_3 + Fe_2O_3 deve constituir a maior parte do material pozolânico. Embora a NBR 12.653 (ABNT, 2014) estipule um limite de 70%, nada se comenta em relação à estrutura cristalina dessas fases. O RBROTT apresenta um somatório dessas fases

superior a 70%, chegando a constituir-se de quase 92% de sílica, alumina e óxido de ferro.

Quanto às características químicas, o RBROTT atende às exigências da NBR 12.653 (ABNT, 2014), dando indícios de que, analisando-se cada caso, o material poderá ser avaliado futuramente quanto a sua capacidade de ser empregado como subproduto da indústria de rochas ornamentais para finalidade pozolânica em matrizes cimentícias.

5.2 ETAPA II – AVALIAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PRODUZIDAS COM ADIÇÃO DE RBROTT

A segunda parte da pesquisa consiste em observar, em imagens obtidas com auxílio de microscópio eletrônico de varredura, características de pastas cimentícias produzidas com adição de RBROTT, comparando-se essas características registradas com as de pastas cimentícias de referência, produzidas sem adição de RBROTT.

Serão apresentadas a seguir imagens obtidas de superfícies fraturadas dos corpos de prova, comparando-se para cada idade de referência as características de amostras de pastas cimentícias com e sem adição de RBROTT. Serão apresentados também difratogramas de raios X das pastas cuja idade de referência é de três dias.

5.2.1 Análise da microestrutura dos corpos de prova por MEV e composição química por EDS

A micrografia eletrônica de varredura permite a observação de aspectos microestruturais das pastas cimentícias endurecidas, possibilitando a visualização da morfologia de partículas individuais que compõem a matriz e também do agrupamento e arranjo das partículas. Como o equipamento acoplado a um espectrômetro é dispersivo de energia, é possível obter informações qualitativas sobre a composição química de regiões visualizadas no MEV.

5.2.1.1 Corpos de prova aos três dias de idade

Serão apresentadas a seguir imagens obtidas em MEV dos corpos de prova de cada traço com três dias de idade, além de resultados químicos obtidos por EDS.

Corpos de prova do traço de referência – sem adição de RBROTT (T_{Ref}) aos três dias de idade:

Na Figura 38 é possível observar na superfície fraturada que a matriz cimentícia é composta de vários aglomerados de cristais com diferentes morfologias. É possível verificar ainda que se trata de uma matriz com volume de vazios significativo e aspecto poroso.



Figura 38 - MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

A Figura 39 é imagem retirada de outra região da mesma amostra. Nota-se a presença de cristais hexagonais de hidróxido de cálcio (CH). Aproximando a imagem, vê-se com clareza a formação de etringita, em forma de agulhas, como apresentado na Figura 40 e também na Figura 41.



Figura 39 - MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes com visualização de cristais hexagonais de CH

Fonte: Produção da autora.

Figura 40 - Agulhas de etringita encontradas em imagens de MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 4 mil vezes



Fonte: Produção da autora.



Figura 41 - Aglomerados de etringita encontrados em imagens de MEV do T_{Ref} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

ii. Corpos de prova do traço com 5% de adição de RBROTT (T₅) aos três dias de idade:

Na Figura 42 observa-se que a matriz da pasta de cimento produzida com 5% de adição de RBROTT aparenta possuir quantidade maior de compostos mais densos do que a matriz da pasta do traço de referência. É possível observar aglomerados maciços junto de aglomerados semelhantes aos observados no corpo de prova do traço de referência.



Figura 42 - MEV do T_5 aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

A Figura 43 representa uma região da amostra do traço com 5% de adição aos três dias com ampliação de 6 mil vezes. Nessa amostra não foram encontrados aglomerados de etringita como os que foram vistos na amostra do traço de referência. Observam-se aglomerados de cristais de morfologia de C-S-H.



Figura 43 - MEV do T_5 aos três dias de idade com ampliação de 6 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

iii. Corpos de prova do traço com 10% de adição de RBROTT (T_{10}) aos três dias de idade:

Na Figura 44 apresenta-se o aspecto da superfície fraturada de corpo de prova moldado com o T_{10} aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes. É possível observar aglomerados porosos que correspondem à formação de cristais de C-S-H e regiões mais sólidas, como as visualizadas nas imagens do T_5 . Na Figura 45 é possível observar melhor os cristais de C-S-H.

Figura 44 - MEV do T₁₀ aos três dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Date :29 Jul 2015

UFES

ZEISS

Signal A = SE1

Mag = 2.00 K X

20 µm*

EHT = 15.00 kV

WD = 9.0 mm



Figura 45 - MEV do T₁₀ aos três dias com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Foi utilizada EDS na região marcada da Figura 45, como indicado, que pode se tratar de C-S-H. A composição da região analisada é apresentada na Tabela 25. A partir do resultado, nota-se que a proporção Ca/Si é de 2,273, e, segundo Diamond (1976), o gel de C-S-H possui razão Ca/Si variável entre dois e três, indicando, dessa maneira, que, pela proporção Ca/Si, o material analisado pode constituir-se de C-S-H.

Elemento químico	Percentual encontrado
0	49,721
Са	19,469
С	10,976
Si	8,565
AI	1,124
Na	0,693
Р	0,637

Tabela 25 - Análise química por EDS do ponto A da Figura 45

Fonte: Produção da autora.

5.2.1.2 Corpos de prova aos sete dias de idade

As imagens a seguir são referentes aos corpos de prova produzidos na idade de sete dias. Serão mostradas as imagens do traço de referência, do traço com 5% de adição de RBROTT e do traço com 10% de adição de RBROTT.

i. Corpos de prova do traço de referência (T_{Ref}) aos sete dias de idade:

Aos sete dias observa-se que a matriz dos corpos de prova encontra-se um pouco mais densa que aos três dias de idade. Nas Figura 46 eFigura 47 observam-se microfissuras que podem ou não ter sido originadas durante o rompimento dos corpos de prova para a produção das amostras. Nota-se na Figura 47 a formação de cristais de C-S-H do tipo II (DIAMOND, 1976), ampliado na Figura 48, onde se notam de forma mais evidente os cristais de monossulfato (AF_m), marcados na figura.



Figura 46 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes

Fonte: Produção da autora.


Figura 47 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 4,5 mil vezes com visualização de C-S-H do tipo II

Fonte: Produção da autora.



Figura 48 - MEV do T_{Ref} aos 7 dias de idade com ampliação de 10 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

A Figura 49 apresenta cristal de portlandita com formação hexagonal, e a Figura 50 mostra algumas agulhas de etringita e cristal de C-S-H do tipo I (DIAMOND, 1976). Nota-se que os cristais de portlandita possuem dimensões maiores do que os cristais de C-S-H.



Figura 49 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes com visualização de cristal hexagonal de hidróxido de cálcio

Fonte: Produção da autora.

Figura 50 - MEV do T_{Ref} aos sete dias de idade com ampliação de 15 mil vezes com formação de etringita e C-S-H do tipo I



Fonte: Produção da autora.

ii. Corpos de prova do Traço com 5% de adição de RBROTT aos sete dias de idade:

A Figura 51 apresenta imagem da superfície fraturada do corpo de prova aos sete dias de idade do traço com 5% de adição de RBROTT. Nota-se que seu aspecto é muito semelhante ao da imagem da superfície fraturada do corpo de prova do traço de referência. Ao ampliar a imagem, entretanto, vê-se que o traço com 5% de adição de RBROTT aparenta possuir a superfície mais coberta de C-S-H, como indicado nas Figura 52 eFigura 53.



Figura 51 - MEV do T_5 aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes

Fonte: Produção da autora.



Figura 52 - MEV do $T_{\rm 5}$ aos sete dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Figura 53 - MEV do $T_{\rm 5}$ aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes com visualização de CSH do tipo II



Fonte: Produção da autora.

iii. Corpos de prova do Traço com 10% de adição de RBROTT aos sete dias de idade:

As imagens retiradas por MEV do traço com 10% de adição de RBROTT possuem um aspecto muito semelhante ao das imagens do T_{Ref} e do T_5 , como pode ser observado na Figura 54. Nas Figura 55 eFigura 56 podem ser vistos cristais de morfologias associados aos cristais de C-S-H do tipo I, tipo II e tipo III (DIAMOND, 1976).



Figura 54 - MEV do T_{10} aos sete dias de idade com ampliação de mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Fonte: Produção da autora.



Figura 56 - MEV do T_{10} aos sete dias de idade com ampliação de 5 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

5.2.1.3 Corpos de prova aos 28 dias de idade

A seguir apresentam-se imagens, obtidas com o auxílio do MEV, das superfícies fraturadas dos corpos de prova produzidos aos 28 dias de idade.

i. Corpos de prova do traço de referência aos 28 dias de idade:

As imagens originadas por MEV das amostras do traço de referência aos 28 dias indicam formação de aglomerados de C-S-H do tipo III, como mostram as Figura 57 eFigura 58. É possível observar formação de microfissuras por toda a superfície analisada da amostra.





Fonte: Produção da autora.



Figura 58 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Observam-se na Figura 59 aglomerados de etringita em forma de agulhas (AF_t) preenchendo espaços vazios da matriz cimentícia. Aglomerados de C-S-H são visíveis. Também na Figura 60 notam-se agulhas visíveis de etringita.







Figura 60 - MEV do T_{Ref} aos 28 dias de idade com ampliação de 3,5 mil vezes com visualização de etringita

Fonte: Produção da autora.

ii. Corpos de prova do Traço produzido com 5% de adição de RBROTT aos 28 dias de idade:

Nas amostras do traço com 5% de adição de RBROTT aos 28 dias, diferentemente do que ocorreu na amostra do traço de referência, não foram encontrados cristais de etringita. A Figura 61 ilustra o aspecto da superfície fraturada da amostra do T_5 aos 28 dias de idade.



Figura 61 - MEV do T_5 aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes

Algumas regiões têm aspecto de grãos de cimento hidratados, como indicado na Figura 62, por C1 e C2. Podem ser observados também cristais de C-S-H e portlandita (CH). Na Figura 63 podem ser predominantemente percebidos cristais de morfologia associada ao C-S-H do tipo III (DIAMOND, 1976).

Fonte: Produção da autora.



Figura 62 - MEV do T_5 aos 28 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.



Figura 63 - MEV do T_5 aos 28 dias com ampliação de 6 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

iii. Corpos de prova do Traço com 10% de adição de RBROTT aos 28 dias de idade:

A Figura 64 mostra a superfície fraturada do corpo de prova produzido com adição de 10% em massa de cimento Portland de RBROTT. Na imagem é possível constatar que se trata de uma matriz relativamente densa com aglomerados de C-S-H do tipo III (DIAMOND, 1976) espalhados pela superfície. Essa característica se mantém na Figura 65 e na Figura 66, onde se podem observar também alguns cristais de portlandita (CH) e C-S-H do tipo IV (DIAMOND, 1976).



Figura 64 - MEV do T_{10} aos 28 dias de idade com ampliação de mil vezes

Fonte: Produção da autora.



Figura 65 - MEV do T_{10} aos 28 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.



Figura 66 - MEV do T_{10} aos 28 dias de idade com ampliação de 4 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

5.2.1.4 Corpos de prova aos 91 dias de idade

Serão apresentadas a seguir imagens originadas por MEV das amostras aos 91 dias de idade.

i. Corpos de prova do Traço de Referência aos 91 dias de idade:

As imagens obtidas da superfície fraturada da amostra do traço de referência aos 91 dias mostram uma matriz cimentícia com regiões que indicam a hidratação em grande percentual dos grãos de cimento Portland. A Figura 67 representa uma pequena superfície da amostra.





Fonte: Produção da autora.

A Figura 68 traz uma região da amostra do traço de referência aos 91 dias com intensa formação de C-S-H e cristais de morfologia que indicam presença de portlandita.



Figura 68 - MEV do T_{Ref} aos 91 dias de idade com ampliação de 4 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

ii. Corpos de prova do Traço com 5% de adição de RBROTT aos 91 dias de idade:

As imagens visualizadas e capturadas em MEV da superfície das amostras do corpo de prova produzido com adição de 5% de RBROTT indicam uma matriz mais densa do que a da amostra do traço de referência na mesma idade. Na Figura 69 é possível observar regiões compactas de cimento hidratado, microfissuras e cristais de C-S-H.



Figura 69 - MEV do T_5 aos 91 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

Ampliando uma pequena região da superfície fraturada da amostra do corpo de prova do T_5 é possível perceber a formação de cristais com morfologia de C-S-H do tipo IV, como mostra a Figura 70.



Figura 70 - MEV do $T_{\rm 5}$ aos 91 dias de idade com ampliação de 6 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

iii. Corpos de prova com 10% de adição de RBROTT aos 91 dias de idade:

A Figura 71 apresenta região da superfície do corpo de prova do T_{10} aos 91 dias com intensa formação de cristais de morfologia do C-S-H do tipo III e algumas regiões com aspecto de grãos de cimento com hidratação avançada (C) e portlandita (CH).



Figura 71 - MEV do T_{10} aos 91 dias de idade com ampliação de 2 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

A Figura 72 apresenta uma ampliação da região central da Figura 71, indicando a formação de cristais com morfologia de portlandita e C-S-H do tipo III e do tipo IV. Não foram encontrados cristais com morfologia de agulhas de etringita.



Figura 72 - MEV do T₁₀ aos 91 dias de idade com ampliação de 6 mil vezes

Fonte: Produção da autora.

5.2.2 Caracterização mineralógica das pastas cimentícias

Foram feitas análises por Difração de Raios X em amostras das pastas cimentícias produzidas com os três traços aos três dias de idade. As amostras foram preparadas a partir dos corpos de prova fraturados para análise microestrutural. Um corpo de prova de cada traço foi fraturado para preparação da amostra de análise em MEV. O restante do corpo de prova foi então moído em moinho de argolas e peneirado na peneira de abertura de malha de 0,075 mm. O material foi moído até que todo ele estivesse em condições de passar pela peneira utilizada. Foi feito o quarteamento do material moído de cada traço, e uma pequena quantidade, em torno de 5 g, foi enviada ao LabPetro para análise de DRX.

A partir das difratografias de raios X das amostras aos três dias, é possível notar que os três traços apresentam mineralogia semelhante. Sobrepondo um difratograma sobre o outro, mostrando apenas a intensidade dos picos, é possível observar que os principais picos encontram-se nos mesmos pontos, porém a intensidade é diferente para cada amostra, como indica a Figura 73. Pela sobreposição dos difratogramas é possível observar que a adição de RBROTT em 5% e em 10% diminuiu a intensidade dos picos de hidróxido de cálcio.



Figura 73 - DRX comparativo dos traços aos três dias de idade

Fonte: Produção da autora.

As principais fases mineralógicas encontradas pelo método de DRX nas amostras aos três dias foram a alita e a portlandita; observe-se, por exemplo, o difratograma do T₅ aos três dias na Figura 74. O difratograma de raios X da amostra da pasta cimentícia produzida com adição de 5% de RBROTT apresentou a menor intensidade dos picos. Sendo o C-S-H uma fase de estrutura amorfa, a adição de RBROTT pode estar induzindo a uma formação mais intensa de C-S-H nas pastas cimentícias, indicando, dessa maneira, a potencialidade pozolânica do RBROTT.



Fonte: Produção da autora.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho pretende ser uma contribuição ao estudo de propriedades pozolânicas do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico quando utilizado como adição na produção de pastas cimentícias. Foram produzidas pastas cimentícias com diferentes percentuais de adição de RBROTT para análise de potencialidade pozolânica do material para utilização em matrizes de cimento Portland.

6.1 CONCLUSÃO GERAL

O resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais termicamente tratado possui potencialidade para ser utilizado como pozolana em matrizes cimentícias, visto que os ensaios de pozolanicidade e DRX realizados nesta pesquisa indicam tal potencialidade. Além disso, aplicado como adição, o RBROTT agiu na pasta cimentícia densificando a matriz. Essa característica foi observada principalmente na pasta produzida com 5% de adição de RBROTT, indicando que há uma porcentagem ótima de adição.

6.2 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

- A difração de raios X aplicada ao RBROTT resultou em difratograma com formação de halo amorfo entre 15º e 40º, indicando a diminuição da organização cristalina do material, revelando a potencialidade de transformação do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais em material vítreo a partir do tratamento térmico.
- O RBROTT atende aos requisitos da NBR 12.653 (ABNT, 2014) quanto a composição química, perda ao fogo e índice de atividade pozolânica com a cal.
- A composição química do RBROTT avaliada pela fluorescência de raios X indicou que o uso do RBROTT para matrizes cimentícias deve ser avaliado de forma mais aprofundada, visto que há quantidade relevante de óxido de magnésio e óxido de potássio.

- O índice de desempenho com cimento Portland não apresentou resultado capaz de satisfazer a NBR 12.653 (ABNT, 2014). Entretanto, embora o ensaio tenha sido executado em idade inferior ao exigido por norma, o RBROTT obteve índice de desempenho com cimento Portland próximo a 80%.
- Foi constatado que a adição de RBROTT na produção de pasta cimentícia pode ter acelerado a decomposição da etringita e formação de monossulfato, visto que nas pastas produzidas com adição de 5% e 10% não foram observados aglomerados de etringita com morfologia de agulhas como foram notados no traço de referência sem adição de RBROTT.
- Não foi possível avaliar comparativamente a morfologia da portlandita na pasta de referência e a que se dá nas pastas com adição de RBROTT utilizando o MEV como instrumento de visualização.
- A idade demonstrou ser fator importante na formação de produtos de hidratação do cimento Portland nas pastas cimentícias, como esperado. Nas imagens originadas por MEV foi observado que, com o passar do tempo, as matrizes apresentam-se cada vez mais densas. Dentre as pastas cimentícias produzidas, aquela que apresentou a matriz mais densa foi a pasta produzida com 5% de adição de RBROTT, avaliada aos 91 dias de idade, indicando o efeito da idade na característica microestrutural das matrizes.

6.2.1 Quanto à etapa I

Quanto à etapa I deste trabalho – produção e caracterização do RBROTT–, podem ser observados alguns pontos importantes:

- O tratamento térmico foi realizado utilizando-se recipiente refratário de porcelana, que, após o processo de queima, foi quebrado para extrair o material desejado.
- A temperatura máxima atingida no tratamento térmico foi abaixo da temperatura de produção do cimento Portland e também abaixo da temperatura de fusão do SiO₂.
- O tempo de moagem e peneiramento do RBROTT foi extenso, consumindo grande parte do tempo experimental.

 Os resultados da caracterização indicam que o RBROTT é material sílicoaluminoso, com finura próxima à do cimento utilizado e com potencialidade pozolânica, visto que há indícios de amorfismo em sua estrutura mineralógica.

6.2.2 Quanto à etapa II

No que toca à etapa II desta pesquisa – produção e avaliação de pastas cimentícias produzidas com adição de RBROTT –, podem ser verificados os seguintes tópicos:

- A microestrutura das pastas cimentícias produzidas com 5% de adição de RBROTT apresentaram-se aparentemente mais densas quando observadas com auxílio do MEV.
- A partir de resultados de DRX foi possível notar que a adição de RBROTT diminuiu o índice de cristalização das pastas cimentícias, indicando possível intensificação da produção de C-S-H devido à adição do RBROTT.

6.3 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Durante a realização desta pesquisa surgiram itens relevantes para o acréscimo de informações quanto à produção e utilização do RBROTT que não foram desenvolvidos. A partir desses itens serão feitas a seguir algumas sugestões para pesquisas futuras:

- Avaliar a possibilidade de utilização de outro tipo de recipiente para o tratamento térmico do resíduo, ou a utilização de material capaz de diminuir a aderência do RBROTT com o recipiente utilizado.
- Verificar a possibilidade de produção de cimento Portland pozolânico produzido com RBROTT.
- Buscar novos métodos de moagem e peneiramento do RBROTT que sejam mais eficientes.
- Analisar a quantidade ótima necessária de CH produzido durante a hidratação do cimento Portland para ser consumido em reações pozolânicas.
- Efetuar análise térmica para verificar qual a menor temperatura de tratamento térmico a ser aplicada no resíduo de forma a produzir uma pozolana.

- Identificar as etapas da reação de hidratação do cimento Portland quando associado a certa quantidade de RBROTT.
- Comparar o desempenho do RBROTT com o de outras adições pozolânicas mais conhecidas e utilizadas.
- Dimensionar a influência do CO₂ nas reações de hidratação em pastas produzidas com RBROTT.

REFERÊNCIAS

ABIROCHAS (Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais). **Informe 02/2013**: Exportações estaduais de rochas ornamentais e de revestimento em 2012. São Paulo. 2013. Disponível em: http://www.abirochas.com.br. Acesso em: 29 set. 2014.

_____. Informe 06/2013: O setor de rochas ornamentais e de revestimento: situação atual, demandas e perspectivas frente ao novo marco regulatório da mineração brasileira. São Paulo. 2013. Disponível em: http://www.abirochas.com.br. Acesso em: 26 mai. 2015.

ABREU, A. G. Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concreto com cinza volante. Porto Alegre, 2004. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

ABUKERSH, S. A.; FAIRFIELD, C. A. Recycled aggregate concrete produced with red granite dust as a partial cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 4.088-4.094, 2011.

AÏTCIN, P.C. **Concreto de alto desempenho**. Tradução: SERRA, G. G. São Paulo: PINI, 2000. 667p.

AL-AKHRAS, N. M.; ABABNEH, A.; ALARAJI, W. A. Using burnt stone slurry in mortar mixes. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2.658-2.663, 2010.

ALIABDO, A. A.; ELMOATY, A. E. M. A.; AUDA, E. M. Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 28-41, 2014.

ALIZADEH, R. **Cement and art**. Disponível em: <www.cementlab.com/cementart.htm>. Acesso em: 8 jan. 2015.

ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTOS, J. R. Recycling of Stone slurry in industrial activities: application to concrete mixtures. **Build Environ**, v. 42, p. 810-819, 2007.

ALVAREZ, L. C. Estudio de la aplicabilidad de las cenizas volantes de la planta térmica de Mudunuro (India), em materiales de construcción. Minor thesis Universidade Politécnica de Cataluya, 2007. 92p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C618: 2015**: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixtures in concrete. Philadelphia: ASTM, 2015. 5 p.

ANJOS, M. A. S.; FERREIRA, D. F.; BORJA, E. V. Influência da finura do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar na atividade pozolânica com cal. **Holos**, v. 2, p. 44-57, 2012.

ARAUJO, R. C. L.; RODRIGUES, E. H. V.; FREITAS, E. G. A. Materiais de construção. Seropédica: Editora Universidade Rural, 2000. 203p.

ARRIVABENE, L. F.; PINTO JUNIOR, L. A. B.; OLIVEIRA, J. R.; TENÓRIO, J. A. S; ESPINOSA, D. C. R. Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito. **Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 2, p. 241-246, 2012.

ARUNTAS, H. Y,; GÜRÜ, M.; DAYI, M.; TEKIN, I. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. **Materials and Design**, v. 31, p. 4.039-4.042, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Boletim Técnico**: guia básico de utilização do cimento Portland. São Paulo, 2002. 27p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23: 2001**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2001. 5p.

____. NBR 5.732: 1991: Cimento Portland comum – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

____. NBR 5.733: 1991: Cimento Portland de alta resistência inicial – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

____. NBR 5.735: 1991: Cimento Portland de Alto-forno – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 6p.

____. NBR 5.736: 1991: Cimento Portland pozolânico – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

____. **NBR 5.751: 2012**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal – Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2012. 4p.

____.NBR 5.753: 2010: Cimento Portland – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 9p.

____.NBR 7.215: 1996: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1996. 8p.

____. NBR 10.004: 2004: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71p.

____. NBR 11.578: 2012: Cimento Portland composto – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

____. **NBR 11.579: 2012**: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT, 2012. 4p.

____. **NBR 12.653**: **2014**: Materiais pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 6p.

_____. NBR 13.276: 2005: Argamassa para assentamento e revestimento – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 3p.

____. NBR 15.894: 2010: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 μm. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 3p.

____. **NBR 15.895: 2010**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 6p.

____. **NBR 16.372: 2015**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade do ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 11p.

BABISK, M. P. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**. Rio de Janeiro, 2009^a. Dissertação (Mestrado), Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia, 2009.

BABISK, M. P.; ROCHA, J. C.; LOURO, L. H. L.; SILVA, M. H. P. Aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidros. In: Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 7. 2009b, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: CETEM, 2009.

BACARJI, E.; TOLEDO FILHO, R. D.; KOENDERS, E. A. B; FIGUEIREDO, E. P.; LOPES, J. L. M. P. Sustainability perpective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 1-10, 2013.

BAHIENSE, A. V. Incorporação de resíduo de rocha ornamental em argamassas utilizando planejamento de experimentos em rede simplex. Campos dos Goytacazes, 2007. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciência e Tecnologia – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2007.

BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação Preliminar do resíduo caulinítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**: revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 69-78, jan./mar., 2002.

BARROS, A. R.; GOMES, P. C. C.; BARBOZA, A. S. R.; SILVA, J. L. Estudos e resultados sobre a utilização do resíduo do corte de mármore e granito em materiais à base de cimento. In: Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído, 6. 2006, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ANTAC, 2006.

BAUER, L. A. F. Materiais de construção 1. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 488p.

BEDIAKO, M.; FRIMPONG, A. O. Alternative binders for increased sustainable construction in Ghana, a guide for building professionals. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, p. 20-28, 2013.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção**: patologia, reabilitação, prevenção. São Paulo: Oficina de textos, 2010. 414p.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639-645, 2011.

BEZERRA, U. T.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; LIMA, F. M. A correlation between Bogue's equations and Taylor's procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oilwell cement clinker. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 122-128, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, nº 147, de 3 de agosto de 2010, seção 1. Brasília, DF. p. 3-7.

BRASIL. Resolução nº 307, de 5 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, nº 136, de 17 de julho de 2002, seção 1. Brasília, DF. p. 95-96.

CALMON, J. L.; BACARJI, E.; FIGUEIREDO, E. J. P.; RÊGO, J. H. S.; PEREIRA, A. C. Estudo da viabilidade técnica da utilização do resíduo de beneficiamento de mármore e granito (RBMG), como fíler nas propriedade do concreto. Congresso Brasileiro do Concreto, 49. 2007, Bento Gonçalves. **Anais**. Bento Gonçalves: IBRACON, 2007.

CALMON, J. L.; TRISTÃO, F. A.; LORDÊLLO, F. S. S.; SILVA, S. A. C; MATTOS, F.
V. Aproveitamento do resíduo de corte de granito para a produção de argamassas de assentamento. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2. 1997a, Salvador. Anais. Salvador: ANTAC, 1997.

CALMON, J. L.; TRISTÃO, F. A.; LORDÊLLO, F. S. S.; SILVA, S. A. C.; MATTOS, F. V. Reciclagem do resíduo de corte de granito para a produção de argamassas. In: Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 1. 1997b, Canela. **Anais**. Canela: ANTAC, 1997.

CALMON, J. L.; TRISTÃO, F. A.; LORDÊLLO, F. S. S.; DA SILVA, S.; MATTOS, F. V. Aproveitamento do resíduo de corte de granito para a produção de tijolos de solocimento. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 7. 1998, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ANTAC, 1998.

CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K. F. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. **Cerâmica**, v. 54, p. 309-318, 2008.

CELIK, I. B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. **Powder Technology**, v. 188, n. 3, p. 272-276, 2009.

CERVO, T. C. Influência da finura e do teor de pozolana na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto. Santa Maria, 2001. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

CHANDRA, S. Concrete technology in relation to the microstructure. In: Conference on our world in concrete & structures, 26. 2001, Singapore. **Anais**. Sigapore: CI-Premier PTE, 2001.

COELHO, M. A. M.; TRISTÃO, F. A.; MOREIRA, J. R.; VAZ, A. N. A.; PREZOTTI, J.; PINTO, R. C. D. G. Utilização do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO) em substituição à argila em argamassas. In: Congresso Nacional de Argamassas de Construção, 2. 2007, Lisboa. **Anais**. Lisboa: APFAC, 2007.

COIMBRA, M. A.; LIBARDI, W.; MORELLI, M. R. Utilização de rejeitos de pilha zinco-carvão em argamassas e concretos de cimento Portland. **Cerâmica**, v. 50, p. 300-307, 2004.

DAY, R. L.; SHI, C. Influence of the fineness of pozzolan on the strength of lime natural-pozzolan cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 8, p. 1485-1491, 1994.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

DESTEFANI, A. Z.; HOLANDA, J. N. F. Utilização do planejamento experimental em rede simplex no estudo de resíduo de rocha ornamental como filler para obtenção de máxima compacidade. **Cerâmica**, v. 57, p. 491-498, 2011.

DIAMOND, S.; KJELLSEN, K. O. Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 130-132, 2006.

DIAMOND, S. Cement paste microstructure: an overview at several levels. In: Hydraulic cement pastes: their structure and properties, 1976, Sheffield. **Proceedings of a conference held at University of Sheffield**. Sheffield: Cement and Concrete Association, 1976. p. 2-30.

DIAMOND, s.; LACHOWSKI, E. E. On the morphology of type III C-S-H gel. Cement and Concrete Research, v. 10, p. 703-705, 1980.

DUAN, P; YAN, C.; ZHOU, W.; SHUI, Z. Thermodynamic calculation and stability of calcium silicate hydrate system. Journal of Wuham University of Technology (Materials Science Edition), v. 30, p. 147-151, 2015.

ELMOATY, A. E. M. A. Mechanical properties and corrosion resistance of concrete modified with granite dust. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 743-752, 2013.

ERGÜN, A. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 806-812, 2011.

ESPÍRITO SANTO. Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Instrução Normativa nº 019,** de 7 de agosto de 2005: Definição dos procedimentos de licenciamento das atividades de beneficiamento de rochas ornamentais. 2005.

FAUCON, P.; ADENOT, F.; JORDA, M.; CABRILLAC, R. Behaviour of crystallized phases of Portland cement upon water attack. **Materials and Structures**, v. 30, p. 480-485, 1997.

FARIAS FILHO, J.; TOLEDO FILHO, R. D.; LIMA, P. R. Efeito da argila calcinada sobre a durabilidade de argamassas reforçadas com fibras curtas de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 10, p. 1109-1114, 2010.

FREITAS, F. A. E. Microfissuração e evolução da hidratação de concreto de cimento Portland, com e sem adição de escória, por meio da análise de imagens. Campinas, 2001. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, K. L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 185-195, 2013.

GOMES, K. N. A. E. S.; BACARJI, E. Avaliação do módulo de deformação e da durabilidade de concretos produzidos com resíduo de beneficiamento de mármore e granito (RBMG) em substituição ao agregado miúdo. Congresso Brasileiro do Concreto, 51. 2009, Curitiba. **Anais**. Curitiba: IBRACON, 2009.

GONÇALVES, J. P. Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

HAN, J.; WANG, K.; SHI, J.; WANG, Y. Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 457-462, 2015.

HEWLETT, P. C (Ed). Lea's chemistry of cement and concrete. Oxford: Elsevier, 1988. 1057p.

HOANG, V. V. Cooling rate effects on structure and properties of supercooled and amorphous Al₂O₃. In: **New developments in condensed matter physics**. Editor John V. Chang. New York: Nova Science Publishers lin., 2006. p. 275-292.

HOFFMAN, G. K. Pozzolans and supplementary cementitious materials. In: **Industrial minerals and rocks**: commodities, markets, and uses. Editores Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc, 2006. p. 1161-1172.

INTERNATIONAL LABOR ORGANIZATION. International chemical safety card oncrystallinesilica,2010.Disponívelem:<http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0808>.Acesso em 18 set.2015.

JO, B. W.; KIM, C. H.; TAE, G. H.; PARK, J. B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1351-1355, 2007.

KABAY, N.; TUFEKCI, M. M.; KIZILKANAT, A. B.; OKTAY, D. Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 1-8, 2015.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico:** análise da hidratação *in situ* e produtos formados. Porto Alegre, 2008. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenhria Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

KIRGIZ, M. S. Use of ultrafine marble and brick particles as raw materials in cement manufacturing. **Materials and Structures**, v. 48, p. 2929-2941, 2015.

LAWRENCE, P; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1939-1947, 2003.

LEUSSA, C. C. T. Influence de la cristallinité de deux minéraux argileux de type 1/1sur leur pouvoir pouzzolanique. Yaounde, 2014. Dissertação (Mestrado), Departamento de química inorgânica – Universidade de Yaounde I, 2014.

LIAO, Y.; WEI, X.; LI, G. Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1572-1579, 2011.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63-68, 1989.

MA, B.; LI, X.; MAO, Y.; SHEN, X. Synthesis and characterization of high belite sulfoaluminate cement through rich alumina fly ash and desulfurization gypsum. **Ceramics – Silikáty**, v. 57, n. 1, p. 7-13, 2013.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização e classificação de resíduo sólido "pó de rocha granítica" gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1.301-1.304, 2008.

MÁRMOL, I.; BALLESTER, P.; CERRO, S.; MONRÓS, G.; MORALES, J.; SÁNCHEZ, L. Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 617-622, 2010.

MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E. Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal usando Difração de Raios X. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, p. 19-29. Porto Alegre, 2015.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: microestrutura, propriedade e materiais. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674p.

MONTANHEIRO, T. J.; NEGRI, F. A.; JANASI, V. A.; YAMAMOTO, J. K.; VOGADO, F. P. Vidro vulcânico maciço: pozolana natural no oeste paulista. **Revista do Instituto de Geociências**, v. 11, n. 1, p. 59-74, 2011.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Características e propriedades pozolânicas de arenitos opalinos da serra de Itaqueri, SP. **Revista do Instituto Geológico**. São Paulo, 23(1), 13-24, 2002.

MONTANI, C. XXIV Raporto Marmo e pietre nel mondo 2013: Dossier Brasile. Aldus Casa di Edizioni in Carrara. Carrara. 2013. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>. Acesso em: 29 set. 2014.

MORAES, R. C. Efeitos físico e pozolânico das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto. Santa Maria, 2001. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

MOUNT SYLVIA DIATOMITE. Disponível em: http://www.mtsylviadiatomite.com. Acesso em: 2 set. 2015.

MOURA, W. A; LEITE, M. B. Estudo da viabilidade da produção de blocos com utilização de resíduo de serragem de rochas ornamentais para alvenaria de vedação. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 2, p. 147-154, 2011.

MUNHOZ, F. A. C. Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcalisílica e álcali-silicato. São Paulo, 2007. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 448p.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

NEWMAN, J.; CHOO, B. S. (Ed.). Advanced Concrete Technology: constituient materials. Oxford: Elsevier, 2003.

OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. (Ed.). **Durabilidade do concreto:** bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. Editores de tradução: CASCUDO, O.; CARASEK, H. São Paulo: IBRACON, 2014. 615p.

OLIVEIRA, M. P.; BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 490-496, 2006.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 2004. 190p.

PONTES, J. M. P. N. **Reactividade de pozolanas para argamassas e betões**. Lisboa, 2011. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova Lisboa, 2011.

RAMACHANDRAN, V. S. (Ed). **Concrete admixtures handbook:** properties, science and technology. New Jersey: Noyes Publications, 1995. 1135p.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.). Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques, and applications. Nova York: William Andrew Publishing, 2001. 964p.

RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SCHMIDT, B.; RIO, J.; COUTINHO, J. S. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1001-1009, 2013.

RANA, A.; KALLA, P.; CSETENYI, L. J. Sustainable use of marble slurry in concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 304-311, 2015.

RAYMENT, D. L.; MAJUMDAR, A. J. The composition of the C-S-H phases in Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 753-764, 1982.

REIS, A. S.; TRISTÃO, F. A. Estudo da influência do resíduo de beneficiamento de granito em produtos cimentícios. Congresso Brasileiro do Concreto, 53. Florianópolis, 2011. **Anais**. Florianópolis: IBRACON, 2011.

RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R. Effect of chemically treated leather shaving addition on characteristics and microstructure of OPC mortars. **Materials Research**, v. 15, n. 1, p. 136-143, 2012.

ROCHA, C. A. A; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D. Influência de resíduos de corte de rochas e de blocos cerâmicos moídos na hidratação e no empacotamento de pastas cimentícias. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 6, n. 4, p. 661-680, 2013.

SARDOU FILHO, R.; MATOS, G. M. M.; MENDES, V. A.; IZA, E. R. H. F. Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. Brasília: CPRM, 2013. 352p.

SATO, V. Y. Contribuição ao estudo reológico de pastas cimentícias com adição de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais. Vitória, 2015. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.
SEDAGHAT, A.; SHANAHAN, N.; ZAYED, A. Predicting one-day, three-day and seven-day heat of hydration of Portland cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 9, 2015.

SEGADÃES, A. M.; CARVALHO M. A.; ACCHAR, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 42-52, 2005.

SHEN, W.; CAO, L.; LI, Q.; ZHANG, W.; WANG, G. Quantifying CO₂ emissions from China's cement industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1004-1012, 2015.

SHI, C.; WU, Y.; RIEFLER, C.; WANG, H. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 987-993, 2005.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement** and **Concrete Research**, v. 33, p. 405-416, 2003.

SILVA, A. A. A. Gestão de resíduos na indústria de rochas ornamentais, com enfoque para a lama abrasiva. In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 7. 2011, Niterói. **Anais**. Niterói: CNEG, 2011.

SILVA, C. A. R. Aplicação do conceito de maturidade em concreto com adição de cinza de casca de arroz. Ilha solteira, 2004. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2004.

SILVA, F. J.; MOTA, J. M. F.; GALVÃO, S. P. Ação da pozolana metacaulim em matriz cimentícia. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 55. 2013, Gramado. Anais. Gramado: IBRACON, 2013.

SILVA, M. G. Cimentos Portland com adições minerais. In: Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais. v. 1. Capítulo 25. Editor Geraldo E. Isaia. São Paulo, 2010. p. 791-823.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, p. 211-278, 2012.

SOARES, R. B. Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos produzidos com a incorporação de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais. Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

SOUZA, V. C.; RIPPER, T. Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto. São Paulo: Pini, 1998. 255p.

STARK, J.; BOLLMANN, K. Delayed ettringite formation in concrete. **Nordic Concrete Research**, v. 23, 1999. Disponível em: <http://www.betong.net/ikbViewer/content/738949/doc-23-2.pdf>. Acesso em 11 ago. 2015.

SWADDIWUDHIPONG, S.; CHEN, D.; ZHANG, M. H. Simulation of the exothermic hydration process of Portland cement. **Advances in Cement Research**, v. 14, n. 2, p. 61-69, 2002.

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. Londres: Academic Press, 1990. 475p.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M. D. Nature of C-S-H in 20 year old neat ordinary Portland cement and 10% Portland cement – 90% ground granulated blast furnace slag pastes. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 6, p. 294-301, 2007.

TENNICH, M.; KALLEL, A.; OUEZDOU, M. B. Incorporation of fillers from marble and tile wastes in the composition of self-compacting concretes. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 65-70, 2015.

TORRES, P.; FERNANDES S.; AGATHOPOULOS, H. R.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M. S. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3177-3185, 2004.

ULIANA, J. G. Estudo de tratamento térmico para aplicação da lama do beneficiamento de rochas ornamentais como substituição parcial do cimento.
Vitória, 2014. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

URAL, N.; KARAKURT, C; CÖMERT, A. T. Influence of marble wastes on soil improvement and concrete production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, p. 500-508, 2014.

VADERRAMA, C. P.; AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M. A high unburned carbon fly ash concrete's performance characteristics. **Ingeniería e Investigación**, v. 31, n. 1, p. 39-46, 2011.

VALDEZ, P.; BARRAGÁN, B.; GIRBES, I.; SHUTTLEWORTH, N.; COCKBURN, A. Uso de residuos de la industria del mármol como filler para la producción de hormigones autocompactantes. **Materiales de Construcción**, v. 61, n. 301, p. 61-76, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of granite waste in red ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, p. 115-121, 2004.

ZHANG, Y. M.; NAPIER-MUNN, T. J. Effects of particle size distribuition, surface area and chemical composition on Portland cement strength. **Powder Technology**, v. 83, p. 245-252, 1995.