



**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA AMORFA NA ATIVIDADE
POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE
REATIVAS**

GABRIEL LIMA OLIVEIRA MARTINS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E
CONSTRUÇÃO CIVIL**

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA AMORFA NA ATIVIDADE
POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE
REATIVAS**

GABRIEL LIMA OLIVEIRA MARTINS

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**PUBLICAÇÃO: 4A/18
BRASÍLIA/DF: MARÇO - 2018**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA AMORFA NA ATIVIDADE
POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE
REATIVAS**

GABRIEL LIMA OLIVEIRA MARTINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA POR:

Prof^o João Henrique da Silva Rêgo, Dr (UnB)
(Orientador)

Prof^a Valdirene Maria Silva Capuzo, Dra (UnB)
(Examinadora Interna)

Prof^a M^a Isabel Sánchez de Rojas, Dra (IETcc Madrid-ES)
(Examinadora Externa)

Brasília/DF, 23 de março de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Martins, Gabriel
Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas / Gabriel Martins; orientador João Henrique da Silva Rêgo. -- Brasília, 2018.
131 p.

ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2017.
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Sílica ativa 2. Metacaulim 3.CCA 4. Atividade pozolânica 5. Sílica amorfa

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MARTINS, G. L. O. (2018). Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação 4A/18, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 131p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Gabriel Lima Oliveira Martins

TÍTULO: Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas.

Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil

GRAU: Mestre ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Gabriel Lima Oliveira Martins

SGAN 912, Modulo C, Bloco F, Apartamento 209 - Asa Norte

CEP: 70790-123 Brasília/DF - Brasil

E-mail: gabriel.martins30@outlook.com

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos por DEUS, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Maria Aurineth, meu infinito agradecimento. Sempre acreditaram em minha capacidade e me incentivaram a fazer o melhor de mim. Obrigada pelo amor incondicional!

A minha namorada, Sandy, por todo amor que me deu e por estar sempre ao meu lado não importando a distância

Júnior e Raphael e Alisson, meu agradecimento especial, irmãos queridos, que a seus modos, sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho. Obrigada pela confiança!

A meu orientador Prof^o João Henrique, que acreditou em meu potencial. Sempre disponível e disposto a ajudar, por confiar na minha capacidade, pela amizade, cuidado, e, sobretudo, paciência em todos os momentos.

A Professora Dra. Maria José pelos ensinamentos e oportunidades oferecidos em diversos momentos desde que nos conhecemos e por toda a ajuda no laboratório de química.

A Professora Dra. Maribel pela breve e gratificante experiência no IETcc em Madrid e por todos os ensaios feitos que me ajudaram a escrever este trabalho e por fim, ao Professor Enrique da UPC pela oportunidade do intercâmbio.

A meus amigos do mestrado, pelos momentos divididos juntos, especialmente ao Divino e ao Daniel por compartilharem comigo os ensaios nos laboratórios.

Agradeço, também, à FAP-DF pelo apoio financeiro,

A todos os professores e funcionários do PECC.

Finalmente, gostaria de agradecer à Universidade de Brasília porque sem ela não poderia ter realizado este sonho de conquista. Proporcionou-me mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma LIÇÃO DE VIDA. Ninguém vence sozinho!

RESUMO
INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA AMORFA NA ATIVIDADE
POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS ALTAMENTE REATIVAS.

Autor: Gabriel Lima Oliveira Martins

Orientador: João Henrique da Silva Rêgo, Dr.

Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, março de 2018

A utilização de adições minerais pozolânicas para produção de concretos e argamassas não é um assunto novo. O teor de hidróxido de cálcio fixado pela pozolana, o teor de material amorfo e, conseqüentemente, os compostos hidratados formados, são subsídios na avaliação e discussão dos métodos normativos utilizados para caracterizar a adição mineral. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica utilizando diferentes técnicas de análises descritas na literatura. Para isso foram estudadas nove amostras de adições minerais, sendo 6 amostras de cinza de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa preparadas em laboratório, e 3 amostras comerciais de adições minerais altamente reativas: sílica ativa, metacaulim e CCA comercial. As amostras foram caracterizadas por ensaios de granulometria, superfície específica BET, fluorescência de raios X (composição química), superfície específica Blaine, massa específica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para avaliação do teor de sílica amorfa foram usados ensaios de Difração de Raios X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si (RMN ^{29}Si), Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) e métodos químicos. Para avaliar a atividade pozolânica foi realizado o ensaio de Dissolução Saturada de Cal (DSC) em idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias. De forma complementar foram ainda considerados ensaios de índice de desempenho aos 7 dias e Chapelle Modificado. Os resultados apresentados mostraram que o teor de sílica amorfa é bastante significativo para a atividade pozolânica. O aumento da área superficial pela moagem das amostras de CCA's contribuiu para o aumento do teor de sílica amorfa e para atividade pozolânica. A maioria das técnicas utilizadas para avaliação do teor de sílica amorfa conseguiram descrever a grau de amorfismo das amostras sob aspectos quantitativos e qualitativos. A espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si conseguiu ainda identificar nas amostras os grupos siliciosos responsáveis pela reatividade. O ensaio de DSC conseguiu avaliar a aceleração da reação pozolânica das amostras altamente reativas e CCA's com diferentes teores de sílica amorfa. As amostras que apontaram melhores índices pozolânicos apresentaram maiores teores de sílica amorfa.

Palavras chaves: sílica ativa; metacaulim; CCA; sílica amorfa; atividade pozolânica.

ABSTRACT

The use of pozzolanic mineral additives for the production of concrete and mortars is not a new issue. The content of calcium hydroxide fixed by pozzolan, the content of amorphous material and, consequently, the hydrated compounds formed, are subsidies in the evaluation and discussion of the normative methods used to characterize the mineral addition. In this context the objective of this work was to verify the effect of the amorphous silica content on the pozzolanic activity using different techniques analysis described in the literature. For this, nine samples of mineral additions were studied: 6 samples of rice husk ash (RHA) with different levels of amorphous silica prepared in the laboratory, and 3 commercial samples of highly reactive mineral additives: silica fume, metakaolin and commercial CCA. The samples were characterized by granulometry assays, BET specific surface X-ray fluorescence (chemical composition), Blaine specific surface, BET surface, specific mass and scanning electron microscopy (SEM). To evaluate the amorphous silica content, X-Ray Diffraction (XRD), ^{29}Si (^{29}Si NMR), Infrared (IR) spectroscopy and chemical methods were used. To evaluate the pozzolanic activity, the Saturated Cal Dissolve (DSC) test was performed at ages 1, 3, 7, 28 and 90 days. In addition, 7^o day performance index and modified Chapelle performance tests were also considered. The results showed that the amorphous silica content is quite significant for the pozzolanic activity. The increase of the superficial aerial by the grinding of the CCA samples contributed to the increase of the amorphous silica content and to the pozzolanic activity. The evaluation techniques of the amorphous silica content were able to describe the degree of amorphism of the samples under quantitative and qualitative aspects. MAS-NMR spectroscopy ^{29}Si was also able to identify the siliceous groups responsible for reactivity in the samples. The DSC test was able to evaluate the acceleration of the pozzolanic reaction of highly reactive samples and CCA's with different levels of amorphous silica. The samples with the highest pozzolanic index showed higher levels of amorphous silica.

Keywords: Active silica; Metakaolin; CCA; Amorphous silica; Pozzolanic activity;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas e Siglas	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA E IMPORTÂNCIA	1
1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.3.1 Objetivo geral	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ADIÇÕES MINERAIS	4
2.1.1 Sílica ativa (SA)	8
2.1.2 Metacaulim (MK).....	9
2.1.3 Cinza de casca de arroz (CCA).....	11
2.2 REAÇÃO POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS.....	13
2.2.1 Reação pozolânica da Sílica Ativa (SA)	13
2.2.2 Reação pozolânica do Metacaulim (MK).....	14
2.2.3 Reação pozolânica da CCA.....	16
2.3 SÍLICA AMORFA NAS ADIÇÕES MINERAIS.....	17
2.3.1 Óxido de Sílica: Aspectos gerais.....	17
2.3.2 Métodos para avaliação do teor de sílica amorfa	21
2.3.2.1 Difração de Raios X (DRX) – Identificação de fases cristalinas	21
2.3.2.2 Difração de Raios – X: Avaliação semiquantitativa dos difratogramas.....	23
2.3.2.3 Difração de Raios – X: Método de Rietveld	24
2.3.2.4 Método UNE 80225:2012	29
2.3.2.5 Método de Payá.....	30
2.3.2.6 Identificação de grupos silanóis livres e geminais pela Espectroscopia no Infravermelho	31
2.3.2.7 Identificação de grupos silanóis livre, geminais e vicinais pela Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	32

2.4	ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS	35
2.4.1	Adições pozolânicas	35
2.4.2	Métodos para avaliação da atividade pozolânica	35
2.4.2.1	Índice de desempenho aos 7 dias	35
2.4.2.2	Ensaio de Chapelle Modificado	37
2.4.2.3	Dissolução saturada de cal	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS	42
3.2.1	Superfície específica Blaine	44
3.2.2	Superfície específica BET	44
3.2.3	Massa específica.....	45
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
3.3	ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA.....	46
3.3.1	DRX – Identificação da fase cristalina.....	46
3.3.2	DRX – Método semiquantitativo	47
3.3.3	DRX – Método de Rietveld.....	48
3.3.4	Métodos de ensaio de cimentos, análises química, determinação do dióxido de silício (SiO ₂) reativo em cimentos, em pozolanas e cinzas volantes (UNE 80225:2012).	50
3.3.5	Método de Payá <i>et al.</i> (2001)	51
3.3.6	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN)	52
3.3.7	Avaliação qualitativa pela Espectroscopia no Infravermelho	52
3.4	ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	53
3.4.1	Dissolução saturada de cal (DSC).....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS	54
4.1.1	Composição química	54
4.1.2	Granulometria.....	56
4.1.3	Massa específica e Superfície Blaine	58
4.1.4	Superfície específica BET	59
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.2	AVALIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA	67
4.2.1	Difração de Raios X: Avaliação qualitativa pelo difratograma	67
4.2.2	Difração de Raios X: Avaliação semiquantitativa pelo difratograma.....	71

4.2.3	Método de Rietveld	73
4.2.4	Método da norma espanhola UNE 80225:2012	74
4.2.5	Método de Payá	75
4.2.6	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)	79
4.2.7	Avaliação qualitativa pela espectroscopia de infravermelho (IR)	84
4.2.8	Comparação dos resultados entre os métodos de avaliação do teor de sílica amorfa.....	87
4.3	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	89
4.3.1	Ensaio de Chapelle Modificado	89
4.3.2	Índice de desempenho (ID) aos 7 dias	93
4.3.3	Dissolução saturada de cal (DSC).....	94
4.3.4	Comparação entre os diferentes métodos de determinação de atividade pozolânica e as técnicas de avaliação do teor de sílica amorfa.....	103
5	CONCLUSÃO	106
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APÊNDICE A	120
	APÊNDICE B.....	127

Lista de Figuras

Figura 1: Distribuição do tamanho de partículas das adições minerais e do cimento Portland (CP) (Kaur e Kaushik, 2016).	7
Figura 2: a) Representação esquemática do tetraedro de Si-O. b) Representação esquemática do octaedro de Al-O. c) Representação esquemática da estrutura atômica da caulinita – adaptado pelo autor (Shackelford <i>et al.</i> , 2008).....	10
Figura 3: Maiores produtores de arroz do mundo (Pode, 2016).....	11
Figura 4: Teor de hidróxido de cálcio de amostras com e sem CCA ao longo do tempo (Tuan <i>et al.</i> , 2011).	16
Figura 5: Padrão de difração de raios-X para pasta de cimento com 20% de CCA (Rêgo <i>et al.</i> , 2015a) da estrutura dos poros do sistema.	17
Figura 6: Estrutura cristalina e amorfa (Bergna, 2005).....	18
Figura 7: Representação da estrutura tetraédrica do óxido de sílica (Bergna, 2005).....	19
Figura 8: Tipos de grupos silanol e pontes de siloxano na superfície de uma sílica amorfa e grupos OH internos: vicinal (Q), germinal (Q ²) e isolado (Q ³). Q ⁴ indica siloxanos de superfície (Wright <i>et al.</i> , 2017 -Adaptado).....	20
Figura 9: Difratoograma de CCA cristalina e amorfa (Pinheiro, 2016 - Adaptado).	22
Figura 10: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de metacaulim (Gobbo, 2008 - adaptado).....	26
Figura 11: Difratoogramas de CCA's provenientes da queima em diferentes temperaturas – 500, 650, 800 e 950°C com os respectivos teores de fase amorfa (Gobbo, 2009).....	27
Figura 12: Difratoograma de sílica ativa proveniente de silos diferentes, com padrão interno (Gobbo, 2009).	28
Figura 13: Teor de sílica amorfa livre (FAS) nas amostras: comparações entre os dados FAS obtidos pelo método KOH e método do glicerol (gly) – Payá <i>et al.</i> (2001).....	31
Figura 14: Espectros de RMN MAS ²⁹ Si para amostras de RHA queimadas a diferentes temperaturas durante um tempo variável. a) Amostra de RHA queimada a 500 ° C durante 6 h e arrefecida rapidamente (RHA500-6Q). b) RHA500-12Q e c) RHA700-6Q. A ressonância larga a -111 ppm é atribuída a ramos Q ⁴ em sílica amorfa condensada. O ombro a -102 ppm indica a presença de sítios de silanol (Q ³) (Nair (2008).	33
Figura 15: Espectro RMN de ²⁹ Si MAS de RHA1100. As linhas estreitas em -110 e -112 ppm são atribuídos a cristobalita cristalina e tridimita (Nair <i>et al.</i> , 2008).	34

Figura 16: Evolução de cal fixada versus o tempo de reação (Frias et al. 2017)	39
Figura 17: Organograma com as fases da pesquisa com os materiais e técnicas utilizados	44
Figura 18: Equipamento de Microscopia Hitachi s-4800 com EDS	45
Figura 19: Equipamento de DRX – Rigaku Ultima IV	47
Figura 20: Diagrama de blocos com ordem dos procedimentos para início do refinamento no EXPGUI (Oliveira 2017).....	48
Figura 21: Interface do EXPGUI para refinamento dos parâmetros (Oliveira, 2017) ...	49
Figura 22: Equipamento de espectroscopia no Infravermelho.	53
Figura 38: Coloração das amostras de CCA’s produzidas em laboratório.....	56
Figura 23: Distribuição granulométrica das adições minerais comerciais (Andrade, 2017).	56
Figura 24: MEV da amostra de Sílica Ativa aglomeradas com ampliação de 10.000x.	61
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura de amostras de sílica ativa com aglomeração (Andrade, 2017).	62
Figura 26: MEV das amostras de MK com ampliação de 2.500x mostrando a morfologia do material.	62
Figura 27: MEV da amostra de CCA comercial com ampliação 2.500x mostrando a morfologia do material.	63
Figura 39: MEV da amostra de CCA 600 5S com ampliação de 2500x revelando a morfologia das partículas.....	64
Figura 40: MEV da amostra de CCA 600 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.....	64
Figura 41: MEV da amostra de CCA 900 5S com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.....	65
Figura 42: MEV da amostra de CCA 900 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.....	65
Figura 43: MEV da amostra de CCA 1100 5S com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.....	66
Figura 44: MEV da amostra de CCA 1100 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.....	66
Figura 28: Padrão de difratograma das adições minerais comerciais: Sílica Ativa (SA), Metacaulim (MK) e Cinza de Casca de Arroz comercial (CCA comercial).....	68

Figura 45: Padrão de DRX das amostras CCA 600 5S e da CCA600 5m. A linha larga centrada em $2\theta \approx 22^\circ$ é típica para sílica amorfa.....	69
Figura 46: Padrão de DRX das amostras CCA 900 5S e CCA 900 5M. Amostras com picos cristalinos definidos, mas com intensidade intermediária.....	69
Figura 47: Padrão de DRX da CCA 1100 5S e CCA 1100 5M.	70
Figura 29: Gráfico comparativo entre os resultados de quantificação de sílica amorfa pelos métodos químicos.	77
Figura 48: Quantificação do teor sílica amorfa pelo método de Payá das CCA's	78
Figura 30: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvoluido da amostra de Sílica ativa.	80
Figura 31: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvoluido da amostra de CCA comercial.	80
Figura 32: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvoluido do Metacaulim	81
Figura 49: Espectros de RMN (^{29}Si): (a) CCA 600 5S, (b) CCA 600 5M, (c) CCA 900 5S, (d) CCA 900 5M, (e) CCA 1100 5S, (f) CCA 1100 5M.....	83
Figura 33: Espectros de IR das amostras de adições minerais altamente reativas.	84
Figura 50: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 600 5S e CCA 600 5M produzidas em laboratório.....	85
Figura 51: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 900 5S e CCA 900 5M produzidas em laboratório.....	86
Figura 52: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 1100 5S e CCA 1100 5M produzidas em laboratório.....	87
Figura 34: Dissolução saturada de cal das amostras de adições minerais altamente reativas comerciais	95
Figura 35: Padrão DRX para amostra da SA comercial inseridas em solução saturada de cal ao longo do tempo.....	96
Figura 36: Padrão DRX para amostra do CCA comercial afundada em solução saturada de cal ao longo do tempo.....	97
Figura 37: Padrão DRX para amostra do MK comercial afundada em solução saturada de cal ao longo do tempo.....	98
Figura 53: Resultado de DSC para as CCA's.....	98

Figura 54: Padrão DRX para amostra de CCA 600 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo	99
Figura 55: Padrão DRX para amostra de CCA 600 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo.	100
Figura 56: Padrão DRX para amostra de CCA 900 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo	101
Figura 57: Padrão DRX para amostra de CCA 900 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo	101
Figura 58: Padrão DRX para amostra de CCA 1100 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo	102
Figura 59: Padrão DRX para amostra de CCA 1000 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo	102
Figura 60: Dados do difratograma de raios X da sílica ativa.	120
Figura 61: Dados do difratograma de raios X do MK.	121
Figura 62: Dados do difratograma de raios X do MK.	121
Figura 63: Dados do difratograma de raios X da CCA 600 5M.	122
Figura 64: Dados do difratograma de raios X da CCA 600 5S.	122
Figura 65: Dados do difratograma de raios X da CCA 900 5M.	123
Figura 66: Dados do difratograma de raios X da CCA 900 5S.	124
Figura 67: Dados do difratograma de raios X da CCA 1100 5M.	125
Figura 68: Dados do difratograma de raios X da CCA 1100 5S.	126
Figura 69: Refinamento de Rietveld para amostras de SA.	127
Figura 70: Refinamento de Rietveld para amostras de MK.	127
Figura 71: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA comercial.	128
Figura 72: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 600 5S.	128
Figura 73: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 600 5M.	129
Figura 74: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 900 5S.	129
Figura 75: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 9005 M.	130
Figura 76: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 1100 5S.	130
Figura 77: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 1100 5M.	131

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação, composição e características das partículas de adições minerais para concreto (Mehta e Monteiro, 2014 – adaptado).....	5
Tabela 2: programas mais utilizados para refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Gobbo, 2008)	25
Tabela 3: Dados característicos de IR de diferentes tipos de superfície de silanol e siloxanos (Sousa, 2017- adaptado)	32
Tabela 4: Dados característicos da espectroscopia pela RMN ²⁹ SI e IR de diferentes tipos de superfície de silanol e siloxanos (Sousa, 2017)	34
Tabela 5: Nomenclatura adotada para as amostras de adições altamente reativas comerciais.....	41
Tabela 6: Nomenclatura das amostras de CCA's e condições de preparo.	42
Tabela 7: Ensaio de caracterização das amostras de acordo com a autoria de cada ensaio.	43
Tabela 8: Correlações e definições para as variáveis envolvidas no refinamento pelo MR no EXPGUI (Oliveira 2017).....	50
Tabela 9: Resultados de Fluorescência de Raios X das amostras analisadas (Andrade, 2017).....	54
Tabela 25: Resultados de Fluorescência de Raios X das amostras analisadas (Pinheiro, 2016).....	55
Tabela 10: Resultados de Granulometria à laser das amostras analisadas (Andrade, 2017).	57
Tabela 26: Resultados de Granulometria à laser das amostras analisadas (Pinheiro, 2017).	57
Tabela 11: Resultados de Superfície específica Blaine e Massa Específica	58
Tabela 27: Resultados de Superfície específica e Massa específica das CCA's.....	58
Tabela 12: Resultados de superfície específica BET das amostras altamente reativas (Andrade, 2017 – adaptado)	59
Tabela 28: resultado de BET para CCA's produzidas em laboratório.	60
Tabela 13: Cristais identificados nas amostras de adições minerais comerciais.....	67
Tabela 29: Cristais identificados nas amostras de CCA's.....	68

Tabela 14: Quantificação do teor de sílica amorfa das adições minerais, com base na semiquantificação via DRX baseado na área da fração cristalina da cristobalita.	71
Tabela 30: Semiquantificação do teor cristalino e amorfo pelas reflexões do DRX da cristobalita.	72
Tabela 15: Teor de sílica amorfa pelo método de Rietveld das adições minerais altamente reativas.....	73
Tabela 31: Teor de sílica amorfa pelo método de Rietveld das CCA's.	73
Tabela 16: Resultado da quantificação do teor de sílica amorfa e sílica insolúvel (cristalina) pelo método da UNE 80225:2012.....	74
Tabela 32: Resultado da quantificação do teor de sílica amorfa e sílica insolúvel (cristalina) pelo método da UNE 80225:2012 das amostras de CCA's.	75
Tabela 17: Quantificação do teor sílica amorfa pelo método de Payá das adições minerais comerciais.....	76
Tabela 18: Composição dos grupos funcionais Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 das adições minerais comerciais.....	82
Tabela 33: Quantificação de grupos Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 por RMN.....	83
Tabela 19: Resultado de todas as técnicas de avaliação da sílica amorfa	87
Tabela 34: Resultado das análises do teor de sílica amorfa das amostras de CCA produzidas em laboratório.	89
Tabela 20: Resultado do ensaio de Chapelle modificado para adições minerais comerciais (Andrade, 2017).....	90
Tabela 21: Consumo de Hidróxido de Cálcio versus o tamanho médio das partículas das adições minerais altamente reativas (Andrade, 2017).	90
Tabela 35: Resultados do Ensaio de Chapelle modificado paras CCA's (Pinheiro, 2016)	91
Tabela 36: Consumo de hidróxido de cálcio em função do diâmetro médio das CCA's.....	92
Tabela 37: Consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado x relação Q^3/Q^4 e os teores de grupos Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4	92
Tabela 22: Índice de desempenho das amostras de adições minerais altamente reativas comerciais (Andrade, 2017).	93
Tabela 38: Resultado de índice de desempenho aos 7 dias paras as CCA's versus Método de Chapelle modificado.....	94

Tabela 23: Resultado da atividade pozolânica por todos os métodos avaliados das adições altamente reativas.	103
Tabela 24: Atividade pozolânica das amostras altamente reativa em comparação aos teores de sílica amorfa pelos diversos métodos utilizados	104
Tabela 39: Resultados dos ensaios de atividade pozolânicas das amostras de CCA com diferentes teores de sílica amorfa.	105

Lista de Abreviaturas e Siglas

SA	Sílica Ativa
MK	Metacaulim
CCA	Cinza de casca de Arroz
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
WBCSD	Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₂ S	Silicato dicálcico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de raios-X
IR	Espectroscopia no Infravermelho
RMN-MAS	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido
MR	Método de Rietveld
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

1. INTRODUÇÃO

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA E IMPORTÂNCIA

Durante as últimas décadas, mais e mais materiais com propriedades cimentícias e/ou pozolanas foram utilizados como substituição de cimento na produção de concreto. O objetivo desta implantação de novos materiais seja no que se refere à substituição ou adição no concreto ou no próprio cimento, é o aprimoramento das propriedades mecânicas, durabilidade e a redução dos impactos ambientais gerados na fabricação do clínquer. Alguns desses materiais são resíduos industriais ou subprodutos, tais como cinzas volantes, escórias e sílica ativa e alguns são materiais fabricados, como metacaulim.

Devido ao efeito de enchimento das partículas de sílica contida nessas adições e à reação pozolânica da sílica com Ca(OH)_2 gerado pela hidratação do cimento, as adições minerais podem efetivamente melhorar a microestrutura, propriedades mecânicas e durabilidade do concreto produzido, dando origem ao concreto de alto desempenho (Li *et al.*, 2017). Cordeiro (2011) relata que as adições mineiras, quando finamente divididas, agem sob duas formas. Uma promovendo a reações pozolânica e outra como efeito microfíler (enchimento).

Entre as adições minerais existe um grupo classificado por Mehta e Monteiro (2014) e pela RILEM (1988) como pozolanas altamente reativas ou superpozolanas. Nesse grupo encontram-se a sílica ativa, o metacaulim e as cinzas de casca de arroz. Esses materiais, com exceção do metacaulim, consistem essencialmente em sílica. Segundo Kuzielová *et al.* (2017) o desempenho deles depende de uma variedade de fatores iniciais, como composição química, mineralógica, condições de preparação e finura do material.

As adições minerais apresentam a sua capacidade de reagir condicionada ao teor de sílica amorfa presente em sua composição. Segundo Madsen *et al.* (2011) a composição amorfa (ou não cristalinos) são caracterizados por terem ordem de curto alcance e apresentam alta capacidade de sofrer reações. Para as adições minerais em que a principal composição é o SiO_2 , o teor de sílica reativa dentro da sílica bruta implica diretamente nas transições físico-químicas do material, e pode afetar a eficácia dos compostos cimentícios por atuar na solubilidade, na tendência de hidratação e na estabilidade (Madsen *et al.*, 2011).

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Alguns pesquisadores pertencentes ao grupo de pesquisa: Pesquisa e Inovação em materiais cimentícios do PECC/UnB, como Rêgo *et al.* (2014, 2015a,b), Pinheiro (2016), Santos (2016) e Andrade (2017), nos últimos anos tem demonstrado o uso de diversas adições minerais altamente reativas como meio para melhorar as propriedades de concretos de alto desempenho.

A avaliação adequada das pozolanas altamente reativas requer um conhecimento aprofundado das suas características. A quantificação do teor de sílica amorfa e da atividade pozolânica é importante para entender melhor a ação desses materiais. Existem várias técnicas para avaliar o teor de sílica amorfa em adições minerais e existem poucos estudos que aprofundam no entendimento de cada uma dessas técnicas, assim como em entender o efeito do teor de sílica amorfa na reatividade das pozolanas.

As principais técnicas de avaliação do teor de sílica em adições minerais são por meio da Difração de Raios-X com a identificação das fases pelos difratogramas e utilização de métodos analíticos nos difratogramas como o método de Rietveld. Outros métodos reconhecidos são os métodos químicos representados principalmente pela norma UNE 80225:2012 e pelo método de Payá *et al.* (2001). Destaca-se também a Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido da sílica (RMN²⁹Si) e a espectroscopia no infravermelho (IR).

Neste contexto, este trabalho propõe investigar o teor de sílica amorfa e sua influência na atividade pozolânica de dois grupos de adições: as adições minerais altamente reativas e as CCA's produzidas em laboratório com diferentes teores de sílica amorfa. Para investigação dessas propriedades foram aplicadas as metodologias de determinação de sílica reativa e atividade pozolânica. Características físicas como a granulometria, superfície específica e morfologia pela Microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram avaliadas com vistas à utilização como adições minerais em pastas de cimento Portland.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O Objetivo dessa dissertação de mestrado é investigar o teor de sílica amorfa das adições minerais altamente reativas e CCA's com diferentes teores de sílica amorfa por diferentes técnicas e correlacionar o teor de sílica amorfa com sua atividade pozolânica.

1.3.2 Objetivos específicos

Para cumprir o que foi proposto no objetivo geral, será necessário desenvolver os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o teor de Sílica amorfa das adições minerais por diferentes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Métodos Químicos, Espectroscopia no infravermelho e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e correlacionar os resultados desses métodos;
- Avaliar a atividade pozolânica pelo índice de desempenho aos 7 dias, Chapelle Modificado e pelo método de Dissolução saturada de cal;
- Correlacionar os valores de atividade pozolânica com a avaliação do teor de sílica amorfa das adições minerais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADIÇÕES MINERAIS

Segundo Mehta e Monteiro (2014) as adições minerais são materiais insolúveis, finamente moídos e que podem ser de fonte natural ou de subprodutos de algumas indústrias e que podem ter características pozolânicas. As pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (NBR ABNT 12653). Andrade (2017) aponta a utilização das adições minerais pozolânicas na ordem 10 a 15% da massa do material aglomerante (cimento).

Entre as principais adições minerais temos as cinzas volantes, escória de alto-forno, sílica ativa, metacaulim, a cinza de casca de arroz (CCA). A incorporação de adições minerais à composição do cimento Portland é, atualmente, indispensável para a indústria cimenteira, haja vista as vantagens econômicas e ambientais propiciadas. A diminuição no consumo de clínquer e a adequada destinação de resíduos industriais e agroindústrias explicam a crescente utilização das adições minerais, pois insere o cimento Portland nos princípios da sustentabilidade e promove a mitigação do passivo ambiental das empresas geradoras de resíduos (Lothenbach *et al.*, 2011; Antoni *et al.*, 2012).

No campo técnico-científico, as adições minerais exercem influência sobre a cinética de hidratação do cimento Portland e, por atividade química, formam produtos hidratados secundários. Como consequência, a microestrutura da matriz hidratada é alterada, principalmente no que se refere ao refinamento dos poros, o que incrementa, na maioria das vezes, a durabilidade das obras civis executadas com estes materiais ligantes (Lothenbach *et al.*, 2011). A Tabela 1 apresenta uma classificação das adições minerais quanto a composição mineralógica, química e as características da partícula (Mehta e Monteiro, 2014).

Tabela 1: Classificação, composição e características das partículas de adições minerais para concreto (Mehta e Monteiro, 2014 – adaptado).

Classificação	Composição mineralógica e química	Característica da partícula
Cimentícios e pozolânicos		
<i>Escória granulada de alto-forno (cimentícios)</i>	Principalmente vidro de sílicato contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Os compostos cristalinos do grupo melilita podem estar presentes numa quantidade insuficiente.	Material não processado é de tamanho de areia e contém 10-15% de umidade. Antes da sua utilização é seco e moído até partículas inferiores a 45µm (normalmente cerca de 500 m ² / kg de Blaine). As partículas têm textura áspera.
<i>Cinzas volantes de alto teor de cálcio (cimentícios e Pozolânicas)</i>	Principalmente vidro de sílicato contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina geralmente consiste em quartzo e C ₃ A; Cal livre e periclásio podem estar presentes; CS- e C ₄ A ₃ S - podem estar presentes no caso de carvão com alto teor de enxofre.	Pó correspondente a 10-15% de partículas maiores do que 45µm (usualmente 300-400 m ² /kg de Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com menos de 20µm de diâmetro. A superfície das partículas é geralmente lisa, mas não tão limpa quanto as cinzas volantes de baixo teor de cálcio.
Pozolanas altamente reativas		
<i>Sílica ativa.</i>	Consistem essencialmente em sílica pura em forma não cristalina.	Pó finamente fino constituído por esferas sólidas de 0,1µm de diâmetro médio (cerca de 20 m ² /g de superfície por adsorção de nitrogênio).
<i>Cinza de casca de arroz.</i>	Consistem essencialmente em sílica pura em forma não cristalina.	As partículas são geralmente inferiores a 45µm mas são altamente celulares (40-60 m ² /g de superfície por adsorção de nitrogênio).

<i>Metacaolim*</i> (RILEM,1988)	Consiste essencialmente em sílica e alumínio.	Superfície específica em torno de 60.000m ² /Kg, com partículas altamente lamelares
Pozolanas normais		
<i>Cinza volantes de baixo teor de cálcio</i>	Principalmente vidro de sílicato contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente geralmente consiste em quartzo, mullita, sillimanita, hematita e magnetita.	Pó correspondendo a 15-30% de partículas maiores do que 45 µm (usualmente 200-300 m ² / kg de Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro médio de 20µm.
<i>Materiais naturais</i>	Além de vidro aluminossilicato, pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica	As partículas são moídas para abaixo de 45µm e têm textura áspera.
Pozolanas fracas		
<i>Escória de alto-forno lentamente resfriada, cinzas de fundo, escória de caldeira, cinza de casca de arroz queimada em campo</i>	Consistem essencialmente em materiais de sílicato cristalino, e apenas uma pequena quantidade de matéria não cristalina	Os materiais devem ser pulverizados até um tamanho de partícula muito fino, a fim de desenvolver alguma atividade pozolânica. As partículas moídas são de textura rugosa

Na Figura 1 é apresentado a composição granulométricas de algumas adições minerais e do cimento Portland. Conforme observado na tabela anterior o tamanho médio das partículas de adições minerais é inferior ao tamanho médio das partículas de cimento Portland.

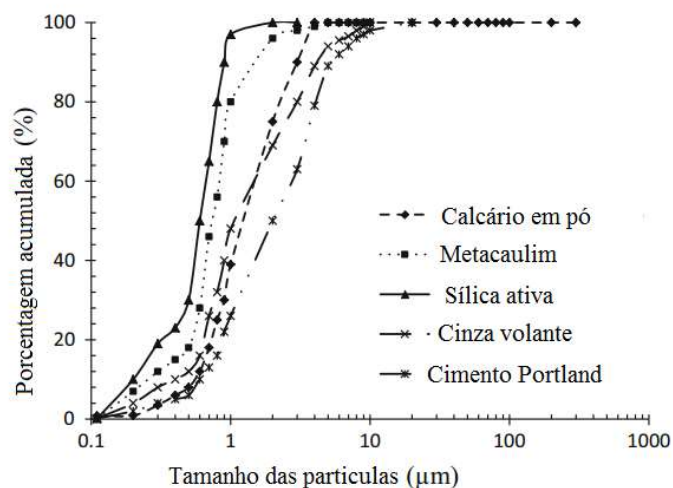


Figura 1: Distribuição do tamanho de partículas das adições minerais e do cimento Portland (CP) (Kaur e Kaushik, 2016).

Essa característica física contribui segundo Dal Molin (2011) para os chamados efeitos físico das adições minerais, listados abaixo:

- Efeito microfíler causada pelo preenchimento dos espaços vazios pelas partículas finas da adição mineral (menor que as partículas de cimento) e consequente aumento da densidade da mistura;
- Refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento. A adição mineral restringe os espaços nos quais os produtos de hidratação podem crescer, gerando um grande número de pequenos cristais; e
- Alteração na microestrutura da zona de transição, melhora significativa da zona de transição devido à somatória de efeitos (interferência na movimentação das moléculas de água em relação aos sólidos da mistura, reduzindo a exsudação, preenchimento de vazios deixados pelas partículas de cimento próximas à superfície do agregado e interferência no crescimento dos cristais).

O efeito químico promovido pela reação pozolânica age provocando o refinamento dos poros e dos grãos. Essa ação química ocorre quando o hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do cimento reage com as pozolanas e geram fases de ligação adicionais ($C-S-H$, C_4AH_{13} , C_3AH_6 e C_2ASH_8) tornando a estrutura mais compacta e mais resistente (Kaur e Kaushik, 2016).

Dentro dessas prerrogativas levantadas, as adições minerais altamente reativas representam um grupo de adições com maior desempenho. Em geral a contribuição dessas adições para a resistência do concreto são efeitos dos mecanismos químicos e físicos das adições (Jiang *et al.*, 2015). Os principais representantes desse grupo de pozolanas são a sílica ativa, o metacaulim e as CCA's. A seguir vamos detalhar o comportamento de cada uma dessas adições minerais altamente reativas.

2.1.1 Sílica ativa (SA)

Segundo ABNT NBR 13956-3 (2012) a sílica ativa é um material originado do processo de produção das indústrias de ferrosilício e silício metálico. Neste processo, o silício é produzido em grandes fornos elétricos de fusão, do tipo arco-voltaico, onde o quartzo é reduzido pelo carbono em altas temperaturas. Como resultado tem-se a produção do monóxido de silício gasoso (SiO), que se condensa às temperaturas mais baixas, formando o dióxido de silício (SiO₂). Esse material constitui um tipo de pozolana formada essencialmente por partículas com diâmetros menores que 10⁻⁶m de sílica no estado amorfo. Segundo Mehta e Monteiro (2014) o teor de SiO₂ presente nesta pozolana fica, invariavelmente, em patamares próximos a 80%, sendo que este teor está diretamente relacionado com a forma de produção existente.

Os principais efeitos químicos e físicos da adição de sílica ativa ao concreto são uma redução no conteúdo de hidróxido de cálcio, potássio e sódio e uma estrutura de poros refinada no concreto endurecido. O tamanho pequeno da partícula de sílica ativa significa que o material tem uma grande área de superfície específica. Isto tem efeitos significativos sobre as propriedades de misturas de concreto fresco com sílica ativa. A uma dosagem de 10% de sílica por massa de cimento, entre 50.000 e 100.000 microesferas são adicionadas para cada grão de cimento (Hewlett, 2017).

Para Tarttersall e Banfill (1983), o grande aumento da área superficial dá um aumento correspondente nas forças de superfície internas, o que significa um aumento na coesividade do concreto. Este efeito é sobretudo vantajoso, mas também significa que o concreto parece ser ligeiramente menos fluido, o que significa que é necessário um aumento do abatimento (slump teste) para manter a funcionalidade aparente. Esta é uma razão importante pela qual sílica ativa deve ser usado com plastificantes ou superplastificantes.

O efeito sobre a trabalhabilidade variará entre as sílicas de diferentes fontes. Além disso, o tipo de produto (seco, úmido, etc.) que é utilizado influenciará a procura de água do material. A elevada área específica da sílica ativa significa que haverá um aumento da procura de água. Isso pode ser parcialmente compensado por modificações adicionais a dosagem da mistura, como a redução do teor de outros finos (Hewlett, 2017).

A sílica ativa é classificada em três tipos: sílica ativa não densificada ou no estado natural, sílica ativa densificada e sílica ativa na forma de dispersão aquosa. A sílica em seu estado bruto (não densificada) apresenta menor densidade quando comparado às outras formas de apresentação de sílica, ou seja, uma menor massa de material em um mesmo volume. Por ser um material leve, dificulta o seu manuseio e sua comercialização. A fim de melhorar essas propriedades de manipulação e transporte do material, ocorre o processamento da microssílica por métodos de densificação e compactação, de forma a aumentar sua densidade, originando a sílica densificada (Pedro *et al.*, 2017). A sílica ativa densificada é submetida a beneficiamento por aglomeração das partículas. Sua massa específica no estado solto deve ser superior a 350 kg/m³ a 700kg/m³. A sílica ativa na forma de dispersão aquosa é um material com teor de sólidos na dispersão aquosa de 50% em massa (ANBT NBR 13956-3:2012).

2.1.2 Metacaulim (MK)

O Metacaulim é uma pozolana ultrafina, manufaturada manualmente por calcinação de argilas caulínicas purificada entre 650 °C e 900 °C (Jiang *et al.*, 2015). A calcinação tem importância capital na qualidade do metacaulim de alta reatividade. A temperatura de calcinação do caulim é definida em função da temperatura ótima de desidroxilação da caulinita, isto é, a temperatura em que o argilomineral irá se dissociar da água. Tais limites de temperatura são imprescindíveis, uma vez que a desidroxilação não irá ocorrer abaixo de cerca de 550°C assim como acima de 850°C poderá ocorrer a recristalização do metacaulim na forma de espinélio Si/Al, mulita e/ou sílica cristalina (Khan *et al.*, 2017; Siddique *et al.*, 2011).

O MK consiste geralmente em 50% de SiO₂ e 40% de Al₂O₃, embora a sua composição exata varie dependendo da fonte de argila de caulim (Shanahan *et al.*,2016). A estrutura atômica é cristalina e bem organizada, em folhas. Tetraedros contendo um átomo de silício no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices (Figura 2a) se ligam

a octaedros que possuem um átomo de alumínio no centro e átomos de oxigênio e hidroxilas nos vértices (Figura 2.b), formando uma estrutura em folhas (camadas ou lamelas) com os tetraedros na parte superior e os octaedros na parte inferior da folha (Figura 2.c) - estrutura difórmica (duas folhas), constituída de um tetraedro de sílica e um octaedro de alumínio (folha de gibsita) que se alternam formando a estrutura do material, cuja distância interplanar basal é da ordem de 7,2 Å (Shackelford *et al.*, 2008).

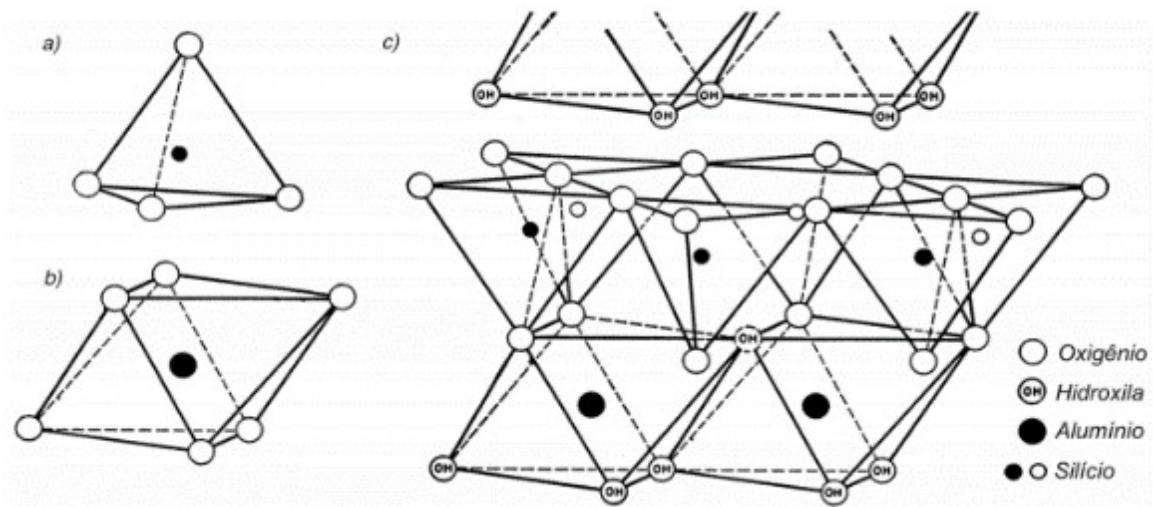


Figura 2: a) Representação esquemática do tetraedro de Si-O. b) Representação esquemática do octaedro de Al-O. c) Representação esquemática da estrutura atômica da caulinita – adaptado pelo autor (Shackelford *et al.*, 2008).

Segundo a ABNT NBR 15894-2:2010 o nível de substituição de metacaulim para o ensaio de índice de desempenho aos 7 dias é de 15% em substituição em massa de cimento. Já Shanahan *et al.*, (2016) aponta que o nível de substituição de 10% é suficiente para maximizar a resistência à compressão. Foi estabelecido que a contribuição máxima de MK para a resistência à compressão ocorre em aproximadamente 14 dias, após isso a reação pozolânica de MK diminui (Ramezani pour, 2014).

A incorporação de MK no concreto vem ganhando popularidade devido ao aumento da resistência à compressão precoce e da permeabilidade reduzida (Duan *et al.*, 2013). Segundo Jiang *et al.* (2015) a reação entre MK, hidróxido de cálcio e a água resulta na formação de produtos hidráulicos. Em temperatura ambiente as principais

fases/produtos formados são gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), stratlingita (C_2ASH_8) e tetra-cálcio e alumínio hidratado (C_4AH_{13}).

2.1.3 Cinza de casca de arroz (CCA)

O arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo. Segundo o departamento de Agricultura dos Estados Unidos, USDA, a produção mundial de arroz na safra de 2015/2016 foi de 481,23 milhões de toneladas. O Brasil, segundo a *Food and Agriculture organization of the United Nations* - FAO, configura-se entre os maiores produtores de arroz do mundo (Figura 3). A casca de arroz é um subproduto de processo do beneficiamento do arroz. Seu baixo valor comercial e fraco reaproveitamento na agricultura é atualmente um grave problema para os produtores, que precisam destinar este material de forma adequada.

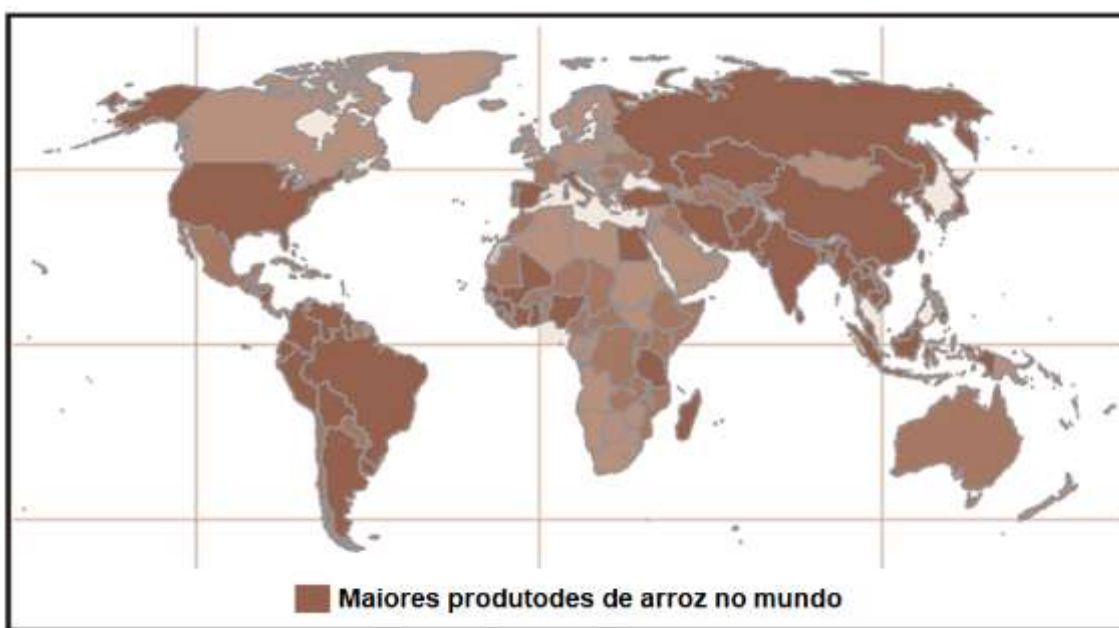


Figura 3: Maiores produtores de arroz do mundo (Pode, 2016)

A casca de arroz (CA) é a camada mais externa do grão de arroz que é separada dos grãos de arroz durante o processo de beneficiamento do arroz. A composição química da casca de arroz varia de uma amostra a outra devido às diferenças no tipo de solo, ano de safra, clima e condições geográficas (Chadrusekar *et al.* 2003). Seus usos tradicionais são como fertilizantes, combustível e em aplicações de aterro ou pavimentação. Já a cinza de casca de arroz (CCA) vem ganhando destaque na indústria do cimento, vários estudos ao longo do tempo como Ismail e Waliuddin (1996), Isaia (2017), Rêgo (2015a), Cordeiro

et al. (2011), Xu *et al.* (2012), Jamil *et al.* (2013), Park *et al.* (2016), Rößler *et al.* (2013), Hoppe *et al.* (2017a) e Pinheiro (2016) abordam o uso das CCA's como adições altamente reativas em misturas com cimento Portland e abordam suas propriedades na microestrutura e hidratação.

Na combustão cerca de 20% da casca é convertida em cinza. O grau de cristalização da sílica e teor de matéria orgânica da casca de arroz dependem de temperatura, tempo de exposição e disponibilidade de oxigênio durante queima (Nair *et al.* 2008; Cordeiro *et al.*, 2009; Wansom *et al.*, 2010; Zain *et al.* 2010)

Para Cook (1986), a combustão, o tempo de combustão e o ambiente de combustão são fatores determinantes da qualidade da cinza. A CCA queimada parcialmente contém alto teor de carbono e é de cor preta e quando queimada completamente apresenta a coloração mais clara (cinza, purpura ou branca). O processo de combustão da casca de arroz, geralmente, é feito em fornalhas, queimadas à céu aberto. Esse processo gera a CCA residual com baixo teor de sílica amorfa, ou cristalina. A forma amorfa da CCA é feita com controle de temperatura e ocorre de forma menos expressiva.

A CCA amorfa é de forma reativa e adequada para utilização como uma pozolana para substituir parte do cimento Portland. Estudos de Rêgo *et al.* (2015a; 2015b) mostram que, mesmo com baixo conteúdo amorfo, a CCA, finamente triturado, consome uma quantidade considerável de hidróxido de cálcio. De forma semelhante Pinheiro (2016) obteve amostras de CCA com valores intermediários de sílica amorfa e finamente moídas com características de consumo de hidróxido de cálcio classificadas como altamente reativas.

Já a CCA cristalina apresenta baixo teor de sílica ativa mas segundo autores como Rêgo (2014) e Cordeiro (2011) apresentam grande potencial para utilização como adição mineral, principalmente quando submetida a um processo de moagem adequado capaz de potencializar os efeitos físicos dessa adição junto ao cimento.

O teor de sílica amorfa nas CCA é governado pelo controle de temperatura e, conseqüentemente, esse fator tem uma relação direta com a atividade pozolânica da CCA. As transformações estruturais provocadas principalmente pela temperatura, o tempo de

queima e a moagem irão influenciar a reatividade e na capacidade da cinza em se combinar com os produtos de hidratação do cimento.

2.2 REAÇÃO POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS

Na moderna tecnologia de cimento e concreto, a incorporação de adições minerais (cinzas volantes, sílica ativa, escória, pozolana natural, etc.) é de grande significado científico. Sabe-se que os minerais do clínquer C_3S e C_2S , que compõem cerca de 75% do cimento Portland, formarão silicatos de cálcio hidratados básicos (C-S-H) com uma proporção de cal/sílica de 1,6-1,9 e uma grande quantidade de hidróxido de cálcio (Pu, 1999). Em particular, o hidróxido de cálcio tem uma resistência bastante baixa e uma baixa estabilidade, o que leva a menor resistência e menor durabilidade da pasta de cimento e do concreto. Com a adição de uma quantidade adequada de adições minerais reativas, o SiO_2 ativo terá gradualmente uma reação secundária com $Ca(OH)_2$ formando C-S-H secundários (Taylor, 1997).

A forma como cada adição altamente reativa vai reagir é influenciada por inúmeros fatores, dentre os quais ainda podem ser citados a relação portlandita/pozolana, pH do meio, teor de fase amorfa contido na adição mineral e composição da matriz amorfa (Lothenbach *et al*, 2011). A seguir veremos como cada adição mineral estudada age durante a reação pozolânica.

2.2.1 Reação pozolânica da Sílica Ativa (SA)

Muller et al. (2015) afirma que a cinética da hidratação da sílica ativa melhora a reações de hidratação principalmente em idades adiantadas devido ao pequeno tamanho e área superficial elevada da sílica ativa que aumenta a nucleação de C-S-H. De forma similar, Justnes et al. (1990) estudou a atividade pozolânica da sílica ativa contida em pasta de cimento Portland, e verificou que a taxa de consumo de sílica é mais rápida do que a hidratação dos minerais (alita e belita) após três dias até a idade de 7 dias. Além disso, o comprimento médio da cadeia dos anions polissilicatos lineares no gel C-S-H é mais longo em misturas com sílica ativa do que em misturas sem sílica. O último é acompanhado com uma menor relação Ca/Si no gel. A relação Ca/Si do gel de C-S-H de cimento puro tende a aumentar com a idade. A sílica ativa acelera a hidratação dos

minerais de cimento em idade precoce, mas retoma a hidratação em um estágio posterior nas condições atuais.

A medida que a sílica amorfa reage e produz os hidratos, os vazios e os poros de silicato de cálcio no interior do concreto são preenchidos. Esse efeito é bem significativo principalmente nas zonas de transição agregado-pasta. A combinação de efeitos químicos e físicos significa que um concreto com sílica ativa será muito homogêneo e denso. Isto dá uma resistência muito melhorada e impermeabilidade (Hewlett, 2017).

Muller et al. (2015) relata que, nas primeiras idades, a taxa de consumo de água capilar é comprometida pela falta de espaço cheio de água para o crescimento do C-S-H. Os resultados deste mesmo estudo mostram uma diminuição significativa da razão Ca/Si do C-S-H enquanto o consumo de portlandita é bastante pequeno. Um quarto do cálcio necessário para formar C-S-H a partir da sílica ativa provém de portlandita, o resto do cálcio vem do C-S-H formado nos estágios iniciais da reação da reação de alita (antes da sílica) (Muller et al., 2015 e Justnes et. al, 1990)

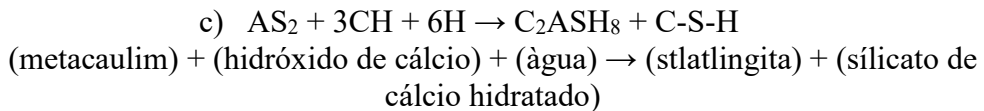
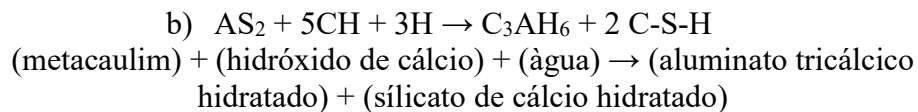
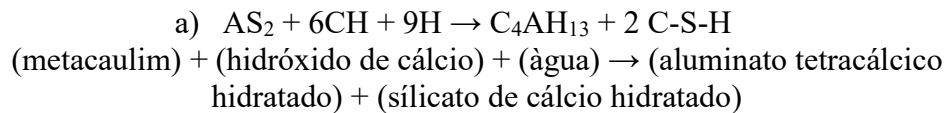
Para a resistência aos 28 dias, o concreto com Sílica ativa normalmente desenvolverá menos calor do que um concreto de cimento Portland regular. A razão é que a quantidade de cimento é reduzida, o que significa que o calor total desenvolvido no início também é reduzido. O concreto com sílica ativa é muito sensível às variações de temperatura durante o endurecimento. A taxa de hidratação, e com ela um ganho de resistência, será reduzida com baixas temperaturas e dramaticamente acelerada com temperaturas aumentadas (Hewlett, 2017).

2.2.2 Reação pozolânica do Metacaulim (MK)

Na reação pozolânica do metacaulim os principais compostos que se formam são o sílico-aluminato de cálcio hidratado (C_2ASH_8), também denominado de stratlingita, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a hidrogranada - um aluminato de cálcio hidratado (C_3AH_6). São formados, também, o aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) e o monocarboaluminato de cálcio (C_4AH_{11}). Não necessariamente ocorrerão todos os compostos mencionados simultaneamente, a depender da composição química do metacaulim e do cimento (Gameiro *et al.*, 2012).

A stratlingita é considerado por Murat (1983) como o principal produto formado da reação do MK. Em misturas ricas em CH, ocorre inicialmente a precipitação de aluminatos de cálcio hexagonais – primeiro o monocarboaluminato e, em seguida, o aluminato tetracálcico – além de um C-S-H com maior proporção de cálcio. No decorrer das reações, quando a concentração de CH diminui, ocorre a cristalização da stratlingita e um C-S-H com menor teor de cálcio. Por outro lado, se a mistura for pobre em CH, será formada diretamente stratlingita e um C-S-H menos cálcico.

Os ciclos de mudanças na atividade pozolânica do Metacaulim em função do tempo foram estudados por Jiang *et al.* (2015), e evidenciou que a atividade pozolânica entre 7-28 dias é acelerada e quase todo o hidróxido de cálcio é consumido a partir do sétimo dia. Murat (1983) resumiu as principais reações pozolânicas envolvendo o metacaulim, conforme descritas abaixo:



É possível perceber que há formação de C-S-H em todas as equações, isso evidencia a pozolanicidade do metacaulim, uma vez que o C-S-H é considerado o produto mais importante da hidratação do cimento (Mehta e Monteiro, 2014). No entanto, o C-S-H formado a partir das reações pozolânicas se difere do C-S-H formado diretamente pela hidratação do cimento Portland. Este possui uma relação Ca/Si maior (entre 1,5 e 2), enquanto o C-S-H formado a partir das reações pozolânicas tende a possuir uma relação Ca/Si menor, próxima de 1. Os aluminatos hidratados também propiciam características semelhantes às do C-S-H (Jiang *et al.*, 2015) que aponta também que a atividade pozolânica do MK é maior do que a da sílica ativa após 28 dias. A reatividade do MK dentro de 7 dias é baixa, e ocorre um aumento considerável durante 7 e 28 dias.

2.2.3 Reação pozolânica da CCA.

Para misturas de cimento-CCA, a evolução da quantidade de CH depende de dois fatores, a hidratação do cimento Portland que produz o CH, e a reação pozolânica que consome o CH. No período inicial, a produção do CH é o processo dominante inicial. Em seguida, o consumo de CH é o processo dominante (Rößler et. al, 2003).

Tuan *et al.* (2011) observaram que a adição de CCA pode aumentar o grau de hidratação do cimento, além de refinar a estrutura porosa do concreto. Esse refinamento se dá pelo consumo de hidróxido de cálcio e surgimento de produtos adicionais com propriedades cimentantes. Esse consumo pode ser observado na Figura 4. Aos 7 dias o teor de hidróxido de cálcio começa a diminuir enquanto a referência se mantém em crescimento.

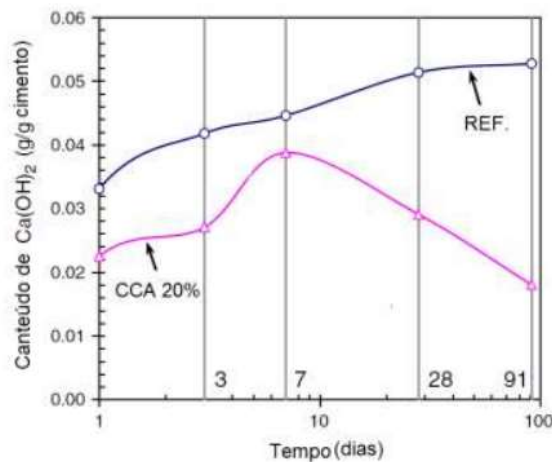


Figura 4: Teor de hidróxido de cálcio de amostras com e sem CCA ao longo do tempo (Tuan *et al.*, 2011).

O consumo de hidróxido de cálcio também foi analisado por Rêgo *et al.* (2015a; 2015b). Ele observou que a ação pozolânica da CCA começa mais tarde e se tornou significativa quando uma quantidade considerável de Ca(OH)_2 é produzida como produto de hidratação de cimento. A CCA reage com o hidróxido de cálcio para produzir gel C-S-H secundário. A Fig. 4 mostra o padrão de difração de raios X de uma pasta de cimento com 20% de CCA. A análise feita por Rêgo et al., (2015), apontou uma diminuição nos picos característicos do portlandita, especialmente entre 7 a 28 dias.

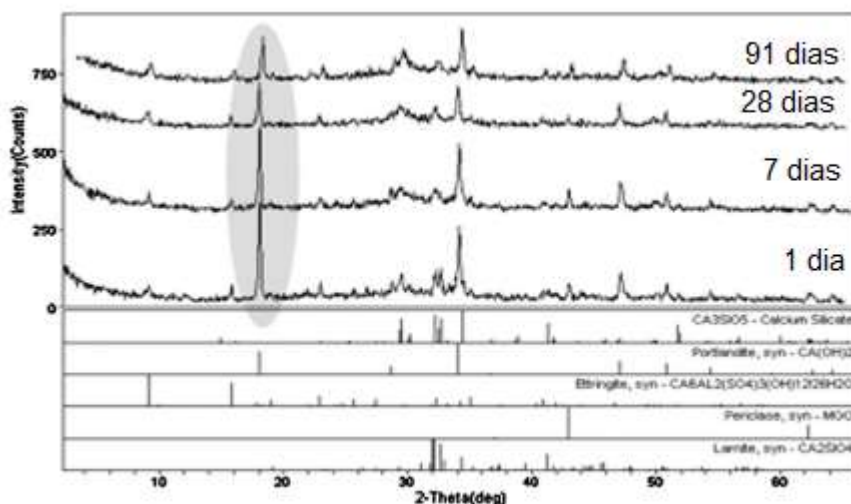


Figura 5: Padrão de difração de raios-X para pasta de cimento com 20% de CCA (Rêgo et al, 2015a) da estrutura dos poros do sistema.

A resistência à compressão devido à reação pozolânica aumenta com a idade e porcentagens de substituição de cimento por cinzas. Isto é devido à maior disponibilidade de Ca(OH)_2 com a idade, e aumento da disponibilidade de CCA com maior substituição de cimento por CCA (Jamil *et al.*, 2016).

As CCA's com baixo teor de sílica amorfa ou CCA residual, segundo Rêgo *et. al.*, (2015) e Cordeiro (2011), pode ter suas características pozolânicas melhoradas reduzindo o tamanho de suas partículas. A moagem ultrafina de CCA residual, que reduz o diâmetro médio da partícula abaixo $10 \mu\text{m}$, foi encontrado para ser suficiente para gerar elevada atividade pozolânica. Concreto com até 25% de substituição do cimento por CCA residual finamente dividido exibiu melhorias mecânicas propriedades, em comparação com um concreto de referência (Cordeiro, 2011), embora a melhoria foi mais significativa para as CCAs produzidas por queima controlada. O uso da CCA residual assim como a CCA com alto teor de sílica amorfa tem efeito positivo na retração autógena, devido à sua estrutura celular porosa (Rêgo *et. al.*, 2015).

2.3 SÍLICA AMORFA NAS ADIÇÕES MINERAIS

2.3.1 Óxido de Sílica: Aspectos gerais

A sílica é o óxido de silício, cuja fórmula química é SiO_2 , e pode ser achada na forma cristalina ou amorfa, tendo origem mineral, biogênica ou sintética. A sílica

cristalina é o principal constituinte de areias e rochas e, na natureza, sua forma mais estável é o quartzo, podendo também ser encontrada em outras formas, como Cristobalita e Tridimita (Iler, 1979). A sílica amorfa é encontrada em subprodutos de alguns processos industriais e tem ampla utilização sendo um deles como adição mineral em cimentos Portland.

A estrutura física dos materiais sólidos com importância para a Engenharia depende principalmente do arranjo dos átomos, íons ou moléculas que os constituem e das forças de ligação entre eles. Se os átomos ou íons de um sólido se arranjam num padrão que se repete segundo as três dimensões, forma-se um sólido que se diz ter estrutura cristalina e se designa por sólido cristalino ou material cristalino (Callister Jr, 2012). Na Figura 6 observa-se os dois comportamentos estruturais que uma molécula pode ter: a estrutura cristalina (organizada) e o amorfo (desorganizada). A partícula de sílica tem suas propriedades controladas de acordo com seu comportamento estrutural.

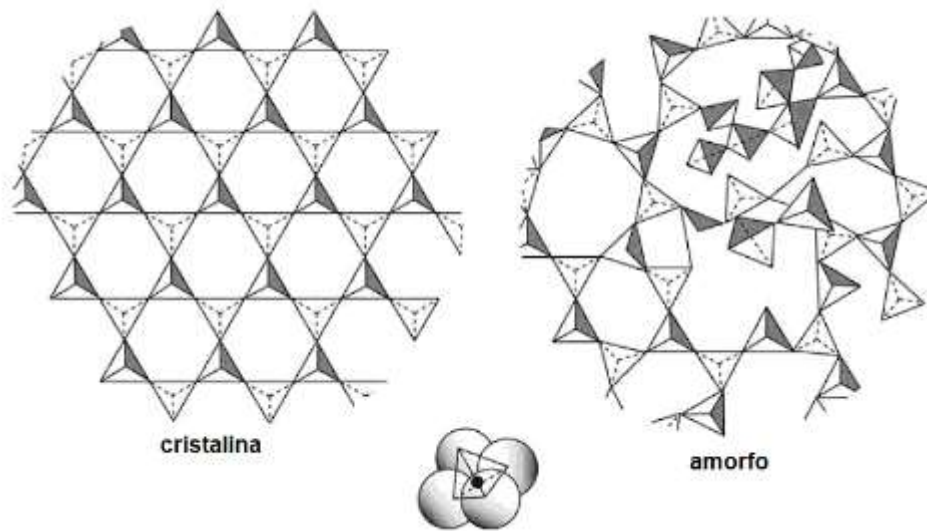


Figura 6: Estrutura cristalina e amorfa (Bergna, 2005)

A estruturas de silicato é o tetraedro (SiO_4), quatro átomos de oxigênio nos cantos de um tetraedro regular com um íon de silício na cavidade central ou centróide (Figura 7). O íon de oxigênio é muito maior do que o íon de sílica. As sílicas naturais podem ser cristalinas, como no quartzo, cristobalita, tridimita, coesita e stishovita, ou amorfa (Bergna, 2005).

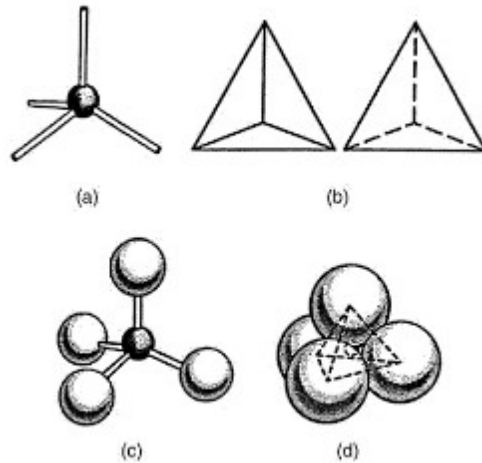


Figura 7: Representação da estrutura tetraédrica do óxido de sílica (Bergna, 2005)

Segundo Sousa (2017) a superfície das partículas é hidratada e contém átomos de silício ligados a grupos hidroxila (OH). As ligações Si-O, chamadas de grupos silanóis, tem um considerável caráter covalente e, portanto, leve caráter ácido (Iler, 1979; Bergna, 2006). Esses grupos são os principais determinantes da química da superfície de sílica atuando como sítios para ligação covalente das espécies desejadas ou para ligação de hidrogênio com moléculas circundantes, incluindo água. O teor de silanol diminui com o aumento da temperatura à medida que os grupos hidroxilas se condensam em pontes de siloxano (Si-O-Si).

Os tipos de grupos na superfície e na maior parte das sílicas é exibido na Figura 8. Silanol isolado também conhecidos como silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$) tipo Q^3 ; silanóis geminais, onde dois grupos hidroxila estão ligados a um único átomo de silício grupos de superfície ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) tipo Q^2 ; Silanóis vicinal onde duas hidroxilas simples, ligadas a átomos de silício diferentes estão próximas o suficiente para formar uma ligação de hidrogênio, tipo Q^3 ; e pontes de siloxano quando duas sílicas apresentam ligação por uma ponte com o átomo de oxigênio ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), tipo Q^4 (Zhuravlev et al., 2006). Silanóis podem ser também estar presente dentro da matriz de sílica ou em ultramicropores (<1 nm) e são então classificados como "internos" (Wright *et al*, 2017).

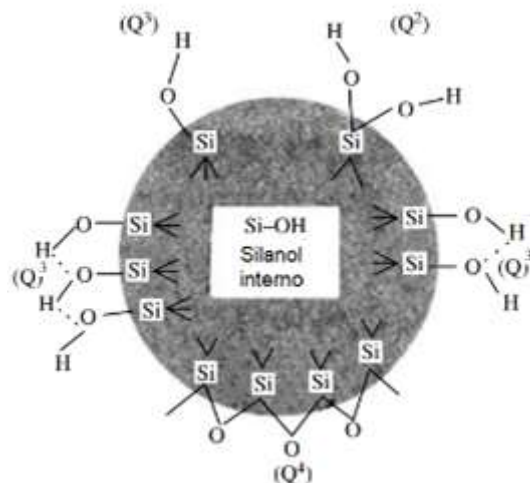


Figura 8: Tipos de grupos silanol e pontes de siloxano na superfície de uma sílica amorfa e grupos OH internos: vicinal (Q), germinal (Q²) e isolado (Q³). Q⁴ indica siloxanos de superfície (Wright *et al*, 2017 -Adaptado).

Os grupos silanóis podem condensar-se para formar, sob condições apropriadas, grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) (Bergna, 2006).

As propriedades da sílica amorfa dispersa, como adsorvente, são determinadas pela sua estrutura porosa e pela atividade química da superfície, sendo estas últimas dependentes da concentração de grupos OH (isto é, a concentração total de todos os silanóis e as concentrações de suas variedades), sobre a distribuição de temperatura e energia dos silanóis e sobre se as pontes de siloxano (Si-O-Si) estão presentes. Ao mesmo tempo, os grupos $\equiv\text{Si-OH}$ podem ser localizados na superfície (silanóis de superfície) ou na massa de partículas de sílica amorfa e/ou em ultramicroporos (menos de 1 nm de diâmetro), que são acessíveis para moléculas pequenas, por exemplo, água (silanóis internos) (Zhuravlev *et al.*, 2006).

O comportamento das adições minerais apresenta um condicionamento aos tipos de grupos siliciosos presentes em sua superfície. A elevada capacidade de adsorção de espécies iônicas e orgânicas que as adições pozzolânicas possuem está associada a presença de quantidades significante maior de grupos silanóis na superfície. Portanto, o comportamento da sílica como adição em cimentos é influenciado, principalmente, pelas reações químicas de interface e vão depender da concentração, distribuição e tipos de grupos hidroxila e de grupos siloxanos (estáveis) presentes em sua superfície (Senff, 2009).

Rêgo *et al.* (2015b) e Hoppe *et al.* (2017) relacionam o teor de sílica amorfa a sua atividade pozolânica buscando entender a influência do teor de material amorfo nessa reação. Eles destacam nessas classes de materiais as adições minerais altamente pozolânicas: a sílica ativa (SA), o metacaulim (MK) e cinza de casca de arroz (CCA).

2.3.2 Métodos para avaliação do teor de sílica amorfa

Atividade pozolânica é governada pelas características físicas, químicas e morfológicas das adições minerais, da disponibilidade de CH e da umidade. O teor de material amorfo é uma característica importante das pozolanas. Segundo Taylor (1997) o principal componente, por exemplo, da sílica ativa é a sílica bruta que apresenta composição química com valores superiores a 80% de sílica amorfa. Essa sílica amorfa reage facilmente com o CH formando compostos cimentícios complementares.

As propriedades das pastas de cimento e concretos desenvolvidos com adições minerais são governadas pelo teor de sílica amorfa, que exerce influência também na velocidade da reação pozolânica. Logo o desenvolvimento de técnicas para analisar o teor de sílica amorfa é fundamental para caracterizar a adição e pode prever os efeitos deste material na mistura com cimento.

Dentre as principais técnicas para determinar o teor de sílica amorfa em adições minerais temos: a Difração de raios-X com a identificação das fases pelos difratogramas e utilização de métodos analíticos nos difratogramas como o método semiquantitativo e o método de Rietveld; os métodos químicos representados principalmente pela norma UNE 80225:2012 e pelo método de Payá (2001); a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a espectroscopia no infravermelho com identificação e proporção dos grupos silonóis e siloxanos.

2.3.2.1 Difração de Raios X (DRX) – Identificação de fases cristalinas

Essa técnica permite a determinação da composição mineralógica das fases cristalinas presentes em um material. A identificação dessas fases é baseada na comparação do perfil determinado pelo ensaio com conjuntos de difração padrão (Cordeiro, 2009). As fases amorfas produzem espalhamento difuso, que está associado a uma corcunda ou halo largo no espectro ao longo de uma gama de ângulos 2θ (Bhagath Singh e Subramaniam, 2017).

Esse método permite caracterizar qualitativamente as amostras, ou seja, verificar se existe sílica amorfa ou cristalina. Pinheiro (2016) utilizou o difratograma para identificar as fases cristalinas em amostras de cinzas de casca de arroz e identificar os cristais presentes na composição das CCA's. Na Figura 9 há dois difratogramas em que é possível observar a diferença entre uma CCA de estrutura cristalina e uma CCA amorfa. A estrutura cristalina é caracterizada pelos picos cristalinos bem definidos e intenso no difratograma e a estrutura amorfa é caracterizada pela falta de picos e por bandas alargadas de baixa intensidade entre os ângulos de 12 a 31° da Figura 9.

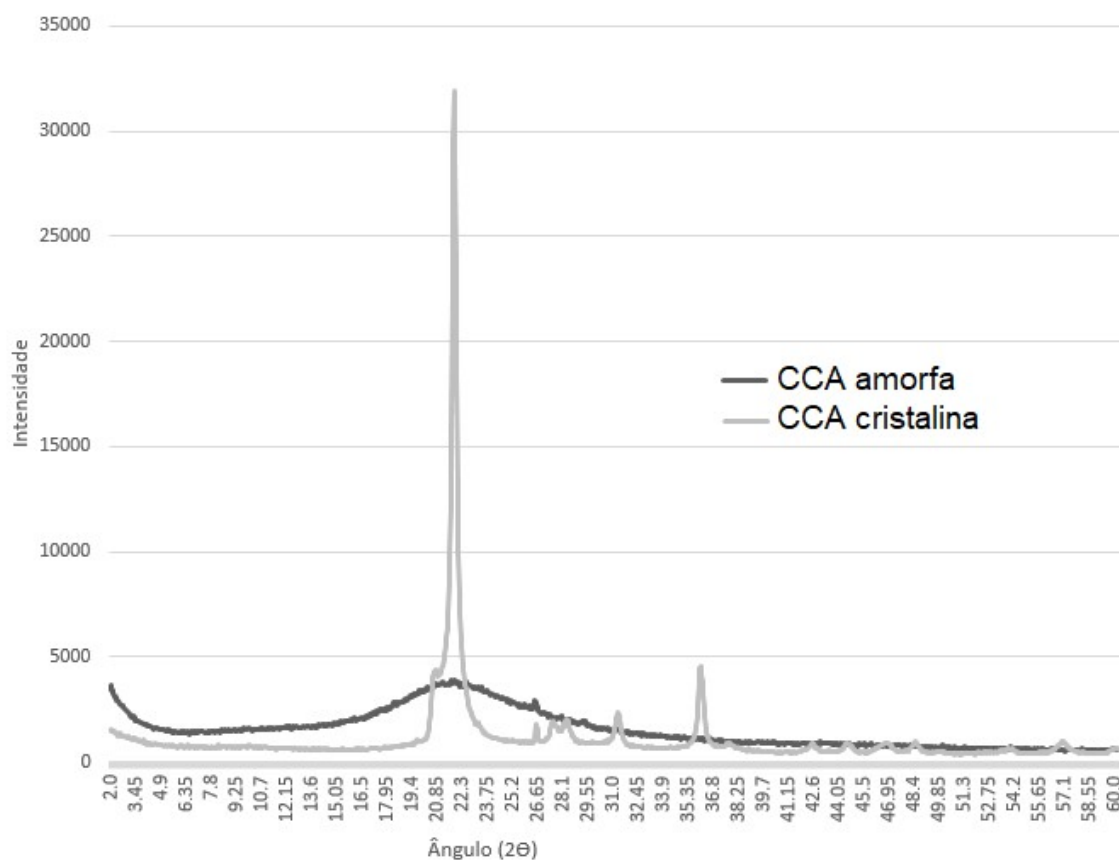


Figura 9: Difratograma de CCA cristalina e amorfa (Pinheiro, 2016 - Adaptado).

Os padrões de DRX em amostras contendo SiO_2 foram estudados por Rêgo (2004), Cordeiro (2011), Xu et al. (2012) e Pinheiro (2016). Eles relataram comportamento semelhantes para CCA amorfa e sílica ativa, com a formação de um halo muito larga no difratograma entre os de 16-28°. Já para as cinzas cristalinas houve um comportamento padrão típico de uma estrutura cristalina organizada, com picos acentuados atribuídos a

cristais de cristobalita e tridimita. O metacaulim, segundo Frias et al. (2012), apresenta picos relativos ao quartzo, caulinita, muscovita e hematita.

Segundo Medeiros *et. al.*, (2015) o halo amorfo do metacaulim, assim como das outras adições minerais altamente reativas como a sílica ativa e a CCA, é responsável pelo consumo do hidróxido de cálcio. Essa fase amorfa ligada principalmente a fases de SiO_2 é bastante reativa e segundo o autor anterior é capaz de consumir toda a portlandita disponível, formando C-S-H e silicoaluminato de cálcio hidratado sem que houvesse o esgotamento da matriz vítrea, identificada pela presença no halo amorfo no difratograma das pastas com adição de metacaulim.

2.3.2.2 Difração de Raios – X: Avaliação semiquantitativa dos difratogramas

Com base nos difratogramas das amostras algumas técnicas de quantificação foram desenvolvidas baseadas na determinação da cristalinidade pela contribuição da área da fase amorfa. Riello (2004) obteve sucesso na quantificação da fração amorfa de materiais semicristalinos. Outros autores como Madsen (2011) e Bhagath Sing e Subramaniam (2017) abordam a utilização de métodos analíticos como PONKCS, DOC e LCM que se baseiam na contribuição da área da fase cristalina para quantificação de amostras de material amorfo.

Esses métodos são baseados no método de Rietveld e as fases cristalinas e amorfas são analisadas separadamente. Bhagath Sing e Subramaniam (2017) analisaram o conteúdo amorfo de amostras de cinzas volantes e de pastas de cimento hidratadas pelo método PONKCS. Utilizando o refinamento de cada fase dos materiais eles encontraram valores de 28,9% de amorfo para as cinzas volantes e de 46,5% para o cimento hidratado. Já para as pastas de cimento contando essas adições o teor de amorfo foi inferior (entre 8,4% e 32,3%) o que aponta que durante a hidratação parte do conteúdo amorfo foi consumido.

O método da semiquantificação pelo difratograma abordado nesse trabalho foi utilizado com bons resultados por Rêgo (2004) e Pinheiro (2016). A quantificação da fase amorfa nesse método é baseada no difratograma bruto gerado pela análise na difração de raios-X. Quando vários componentes estão presentes, cada um contribui para o perfil de intensidade do amorfo total. De acordo com a Prof^ª. Dr^ª. Edi Mendes Guimarães do

Instituto de Geociências da UnB e especialista na Técnica de DRX, a área abaixo das curvas é proporcional à quantidade de material amorfo que há na amostra.

A quantificação do teor de amorfo então obtido pegando como referência umas das fases cristalinas, como a cristobalita na adição de CCA. A cristobalita apresenta picos característicos que pode ser identificado no difratograma. A intensidade desses picos é variável conforme o grau de cristalinidade desse material, numa estrutura amorfa os picos apresentam intensidade baixa, logo com base na área desses picos tendem a ser maiores quanto mais cristalino for o material e a proporção dessa área com base numa difratograma padrão nos o teor de cristalino do material. O teor de amorfo é encontrado subtraindo o teor cristalino do total.

2.3.2.3 Difração de Raios – X: Método de Rietveld

O Método de Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld e caracteriza materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios x são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares 2θ . A altura, largura e as posições dessas reflexões, são determinados utilizando o método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis padrões e a estrutura do material. A introdução desta técnica no meio científico foi um importante avanço na análise de padrões de difração de amostras pois o refinamento conseguiu trabalhar com as sobreposições de reflexões existentes nos difratogramas (Gobbo, 2009).

A qualidade do refinamento deve ser verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para aferir se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório (Larson *et al.* (1994). Os programas comerciais disponíveis se referem normalmente à fornecedores de equipamentos de difração de raios X. Os mais conhecidos para o refinamento de Rietveld estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Programas mais utilizados para refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Gobbo, 2008).

Programa Computacional
DBW
X-ray Rietveld System
LHPM1
GSAS
FullProf

Os refinamentos realizados no software GSAS devem ser acompanhados, no que diz respeito a convergência ao mínimo global, por índices de confiabilidade, para julgar a qualidade dos mesmos, dentre eles o R_{wp} (R ponderado) e o χ^2 , chamado de “*goodness of fit*” ou GOF, os quais estão relacionados com o perfil do difratograma (Paiva-Santos, 2001). Segundo Gobbo (2008) índices GOf inferiores a 5 são mais aceitáveis.

Os resultados de Zhao *et al.* (2017) revelam que a estabilidade quantitativa é bastante sensível a fases menores, idênticas ao padrão interno, em cinzas volantes. Os resultados quantitativos de cinco padrões diferentes feitos por Zhao *et al.* (2017) apresentaram uma boa reprodutibilidade com os erros médios aritméticos e os erros padrão das fases principais identificadas em torno de 1%.

Para materiais altamente pozolânicos, como o metacaulim, o gráfico de refinamento encontrado por Gobbo (2008) apresentou bons padrões de confiabilidade (Figura 10). A determinação por DRX- Rietveld, mostrou elevada proporção de fase amorfa (96,5%).

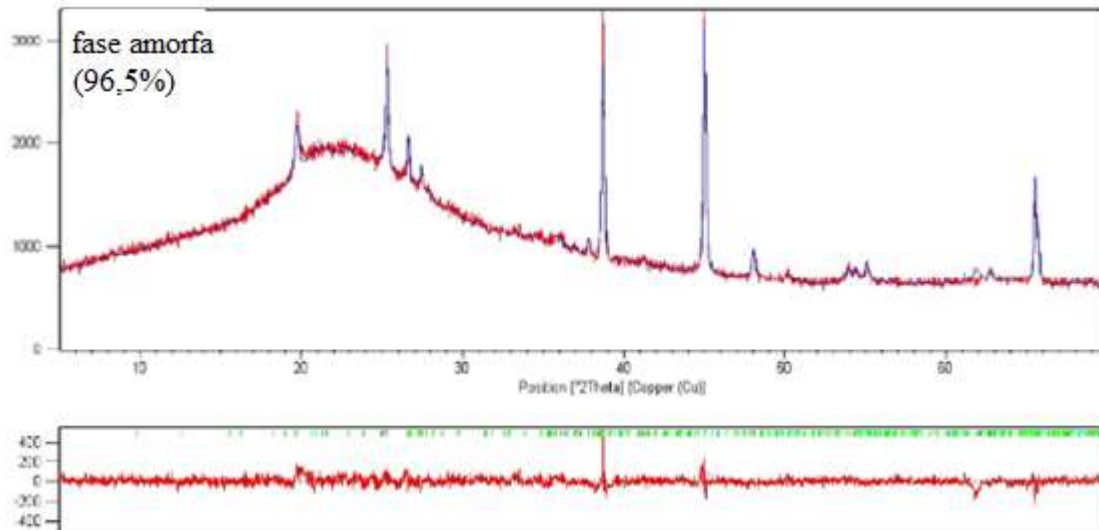


Figura 10: Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld da amostra de metacaulim (Gobbo, 2008 - adaptado)

Gobbo (2008) também analisou amostras de CCA's por DRX- Rietveld produzidas em diferentes temperaturas. Ele testou amostras com conteúdo amorfo em amostras de CCA com temperaturas calcinação entre 500 e 950°C (Figura 11). Os refinamentos das amostras com maior teor de fase amorfa (97,5% e 97,85%) apresentaram indicadores estatísticos mais baixos, GOF de 1,7 e 2,0, enquanto para as amostras com maior proporção de fases cristalina o mesmo indicador estatístico foi bastante superior, 4,0 e 7,1, para as amostras de CCA queimadas a 800 e 950 °C respectivamente. Esse comportamento é justificado pelo autor pela sobreposição de reflexões existentes que é mais acentuada em amostras cristalinas.

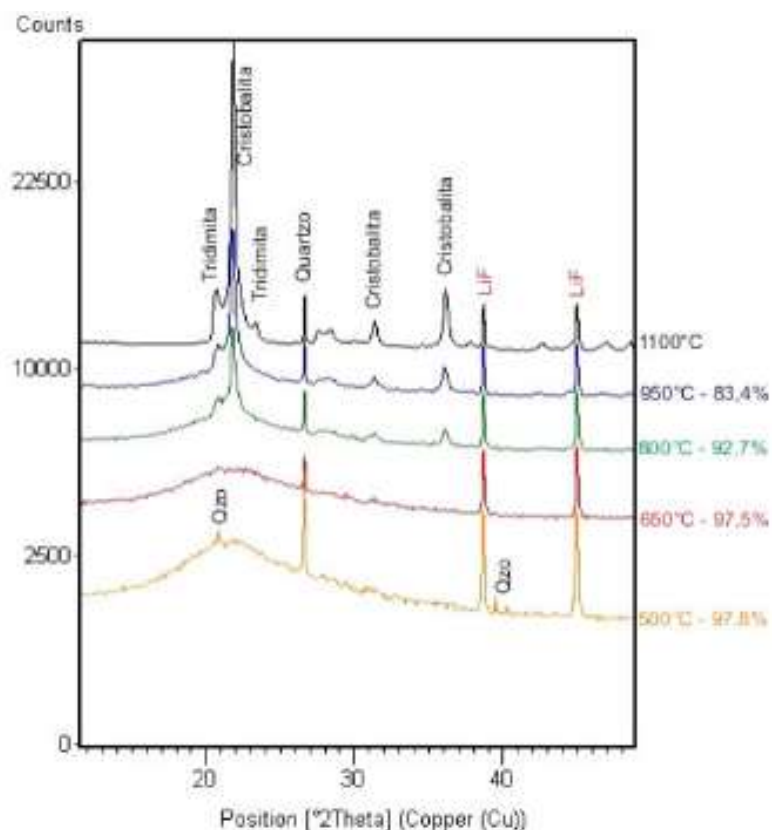


Figura 11: Difratomogramas de CCA's provenientes da queima em diferentes temperaturas – 500, 650, 800 e 950°C com os respectivos teores de fase amorfa (Gobbo, 2009)

As sílicas ativas analisadas por Gobbo (2008) apresentaram um halo amorfo bastante ressaltante entre 15 e 30°, com ponto máximo de altura de background em 21,5° (Figura 12). Este resultado corrobora com o fato das sílicas ativas serem os materiais com maior proporção de fase amorfa, próximas a 100%.

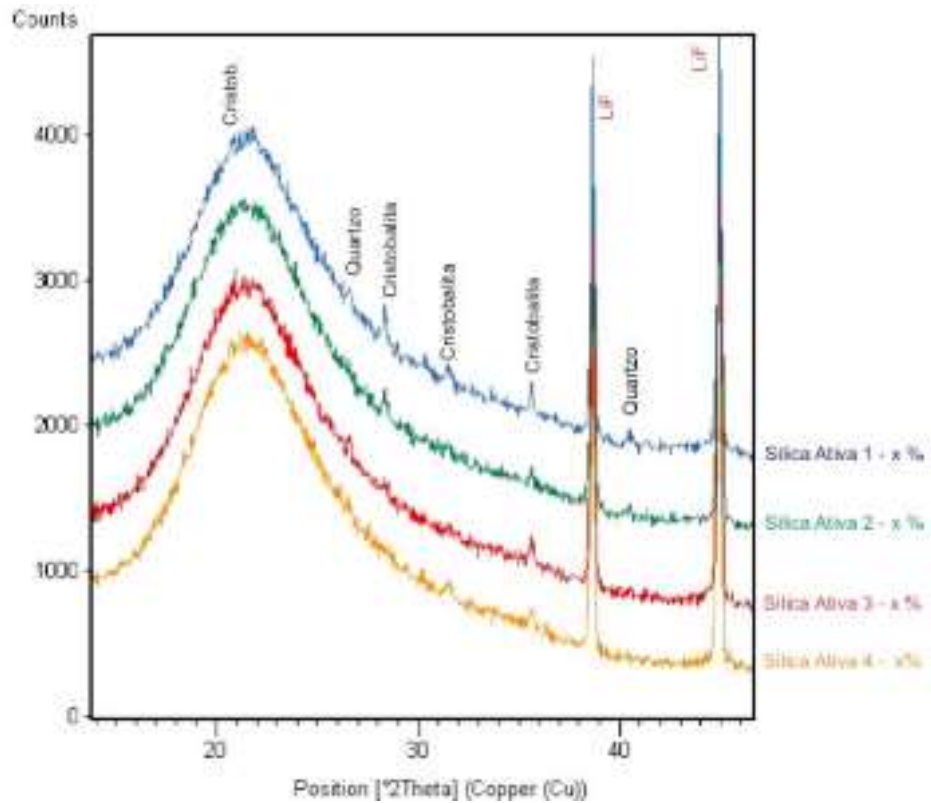


Figura 12: Difratoograma de sílica ativa proveniente de silos diferentes, com padrão interno (Gobbo, 2009).

Snellings et al. (2014) aprofundou ainda mais o método e utilizou o refinamento de Rietveld não só para avaliação das adições minerais, mas também para análises das pastas de cimento com adições em diferentes idades. A Figura 13 apresenta o refinamento feito por ele com a separação das fases dos produtos de hidratação do cimento, cimento e metacaulim com 3 dias de hidratação.

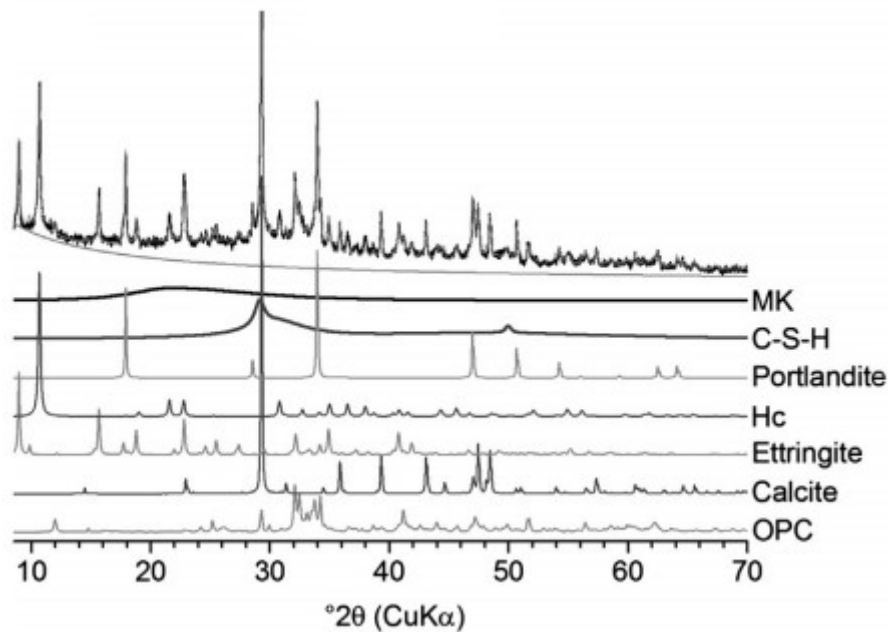


Figura 13: Pasta de cimento contendo 30% de metacaulim com 3 dias de hidratação (Snellings et al., 2014)

Trusilewics (2014) utilizou o método de Rietveld para quantificar o teor de alumínio amorfo em amostras diferentes de argilas calcinadas, entre elas o metacaulim, obtendo valores de entre 29,9 % e 16,9 %. Ela comparou os resultados do método de Rietveld com o método termogravimétrico e obteve bons resultados. Isso mostra que o método de Rietveld pode ser usado não só para identificar o teor de sílica amorfa, mas também o teor de alumínio amorfo em amostras de argilas calcinadas.

2.3.2.4 Método UNE 80225:2012

A norma UNE 80225:212 descreve o método de ensaio para determinar o conteúdo de dióxido de sílica (SiO_2) reativo nos cimentos a base de cimento Portland, em pozolanas e cinzas volantes que são utilizadas na fabricação de cimentos. Segundo ela o ensaio baseia-se no tratamento das amostras com ácido clorídrico (para dissolver o material solúvel, ou seja, o óxido de sílica em estado reativo) e com uma dissolução de hidróxido de potássio (KOH) em ebulição. A quantidade de SiO_2 reativo é determinado pela diferença de SiO_2 total e o SiO_2 insolúvel (cristalino) depois do tratamento.

Nos últimos anos vários pesquisadores têm usando esta técnica para a quantificação da sílica reativa em adições minerais. Costafreda Mustelier *et al.* (2011) utilizaram a norma espanhola para quantificar o teor de sílica amorfa em amostras de zeólitos encontradas no México (56,94%), Espanha (63,31%) e Cuba (63,31%). Sanjuán e Argiz (2016) utilizaram a mesma técnica para obter o conteúdo de sílica reativa em amostras de cinzas volantes e determinar a influência dos álcalis, contidos nas cinzas, na reatividade das amostras. Eles chegaram à conclusão que a sílica amorfa é o principal parâmetro que influencia a quantidade íons equivalentes de álcalis.

2.3.2.5 Método de Payá

É um método químico analítico rápido para a determinação do teor de material amorfo em CCA. Ele consiste numa titulação ácido/base das amostras com uma solução de glicerol de hidróxido de bário numa concentração de 0,005M. Durante a titulação das amostras com essa solução é utilizado um indicador ácido base (fenolftaleína). A solução titulada ao mudar de cor, atingindo assim um Ph entre 8,1 e 9,8, torna possível quantificar o teor de sílica ativa livre. Para esse ensaio é indispensável a utilização de uma amostra de sílica amorfa padrão (altamente reativa) como referência (Payá *et al.*, 2001).

Este método é baseado no método de Kreskov *et al.* (1965) em que a fração amorfa de SiO₂ das amostras são dissolvidas no meio de glicerol. As moléculas de glicerol segundo Payá *et al.* (2001) funcionam como ligantes de coordenação para o silício.

A norma espanhola UNE 80225:2012 específica que percentagem de sílica ativa contida em pozolanas é determinada pela diferença entre a quantidade total de sílica e a sílica que permanece inalterada como um resíduo insolúvel após ataque por ácido clorídrico e hidróxido de potássio 4 M em ebulição em uma extração de 4 horas, no entanto, segundo Payá *et al.* (2001) este tratamento é muito drástico porque dissolve não só a sílica amorfa, mas também a parte de sílica cristalina.

Payá *et al.* (2001) obteve em seus ensaios excelentes concordância entre a norma espanhola (KOH) e o seu método baseado em Kreskov *et al.* (1965). A Figura 14 apresenta os resultados encontrados por ele em comparação ao método com KOH (UNE 80225:2012). O método do glicerol (Payá *et al.* 2001) oferece um procedimento rápido para amostras contendo uma ampla gama de conteúdo de sílica amorfa.

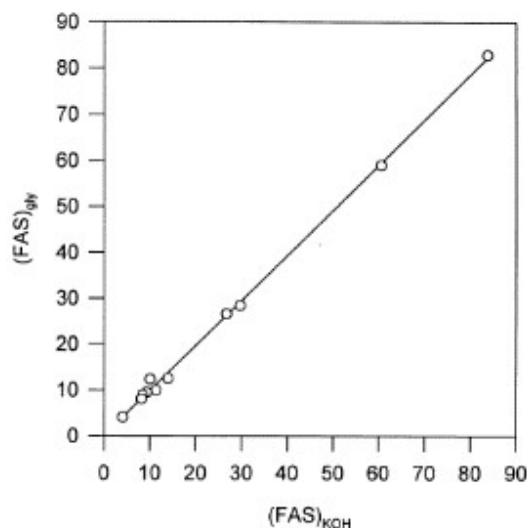


Figura 14: Teor de sílica amorfa livre (FAS) nas amostras: comparações entre os dados FAS obtidos pelo método KOH e método do glicerol (gly) – Payá *et al.* (2001)

2.3.2.6 Identificação de grupos silanóis livres e geminais pela Espectroscopia no Infravermelho

A radiação infravermelha é responsável por transições moleculares entre estados energéticos vibracionais e rotacionais. Apenas moléculas que sofrem variação do momento de dipolo podem absorver a radiação infravermelha, pois esta é a condição para que ocorra a interação entre a molécula e o campo elétrico alternado. Como resultado desta interação, há alteração nos movimentos vibracionais e/ou rotacionais nas moléculas. As vibrações podem ser por estiramento ou por deformação angular (Sousa, 2017).

A Espectroscopia no Infravermelho fornece muitas informações sobre a superfície da sílica. A região de $3660\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ é a mais estudada, pois mostra os modos vibracionais associados ao estiramento O-H dos grupos de diferentes tipos de grupos silanóis (isolado, geminal), os quais são também sensíveis ao ambiente, ou seja, às interações com substratos e outras moléculas (Bergna, 2006; Monredon, 2004).

A Tabela 3 mostra um resumo dos deslocamentos químicos observados nas frequências aproximadas de estiramento O-H e estiramento e deformação Si-O observadas nos espectros vibracionais de sílicas na região do infravermelho.

Tabela 3: Dados característicos de IR de diferentes tipos de superfície de silanol e siloxanos (Sousa, 2017- adaptado)

Silanol	Geminal	Isolado	Vicinal	Siloxano
IR	$\nu_{\text{OH}} \cong 3747 \text{ cm}^{-1}$ (sem ligação H) $\nu_{\text{OH}} \cong 3740 \text{ cm}^{-1}$ (uma ligação H)	$\nu_{\text{OH}} \cong 3747 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO-H}} \cong 950 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}} \cong 3660 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{OH}} \cong 3720 \text{ cm}^{-1}$ terminal $\nu_{\text{SiO-H}} \cong 950 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{\text{SiO}} \cong 470 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO}} \cong 1110 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO}} \cong 1050 - 1085 \text{ cm}^{-1}$

Os grupos SiO de silanol isolados (superficial) e vicinais apresentam transmitância do espectro na região do infravermelho nas bandas de 950 cm^{-1} , os silanóis geminais e vicinais é possível a identificação pelos grupos OH. Já os grupos Siloxanos apresentam bandas de SiO localizada em 1100 cm^{-1} .

2.3.2.7 Identificação de grupos silanóis livre, geminais e vicinais pela Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Segundo Nair *et al.* (2008) o RMN de estado sólido ^{29}Si sonda a estrutura local de um átomo de silício e fornece informações importantes quanto a composição e reatividade. A análise dos grupos silicosos por meio de RMN baseia-se nos deslocamentos químicos de ^{29}Si que dependem do grau de condensação dos tetraedros de SiO_4 no seu material.

A atribuição dos espectros de silicatos é feita com base na segunda esfera de coordenação do silício usando a nomenclatura de Q^n . Aqui 'n' designa o número de ligações de siloxano em que um determinado átomo de silício está participando. Através destas ligações de siloxano um átomo de silício pode ser ligado a um máximo de quatro outros núcleos de silício. Uma vez que cada uma das espécies Q^n tem um desvio químico distintivo, a RMN ^{29}Si pode fornecer informações sobre o grau de condensação de uma rede de sílica. Dentro de cada espécie Q o valor exato do deslocamento químico depende dos ângulos de ligação Si-O-Si. As amostras cristalinas são caracterizadas por ângulos de ligação bem definidos que se refletem em ressonâncias RMN estreitas, enquanto que as amostras amorfas são caracterizadas por distribuições em ângulos de ligação em geral levando a linhas largas gaussianas (Nair *et al.*, 2008).

A Figura 15 são espectros de amostras de CCA's preparadas a 500°C e 700°C em que são dominados por um pico largo de aproximadamente -111 ppm e um pequeno ombro a -102 ppm. Nair (2008) concluiu, então, que nestas cinzas uma rede de sílicatos muito densa formou-se constituído por ramos Q⁴, representado na figura pelo pico em -111 ppm (grupo siloxano) e com uma pequena quantidade de locais Q³ a partir de grupos de silanol ressonantes em -102 ppm.

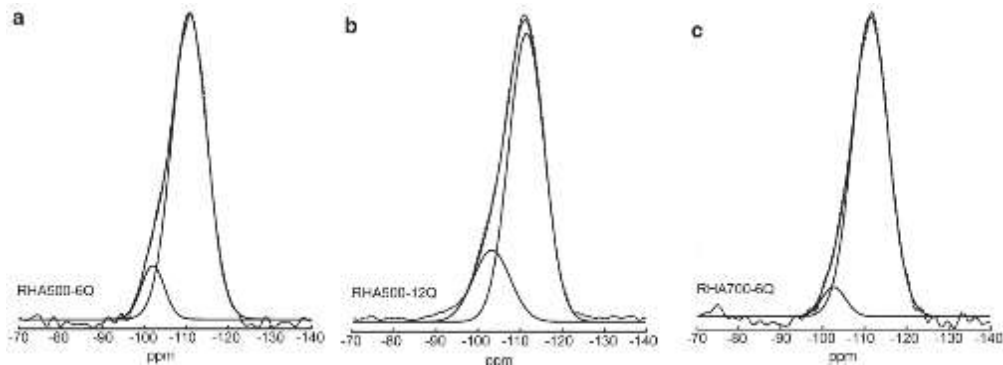


Figura 15: Espectros de RMN MAS ²⁹Si para amostras de RHA queimadas a diferentes temperaturas durante um tempo variável. a) Amostra de RHA queimada a 500 ° C durante 6 h e arrefecida rapidamente (RHA500-6Q). b) RHA500-12Q e c) RHA700-6Q. A ressonância larga a -111 ppm é atribuída a ramos Q⁴ em sílica amorfa condensada. O ombro a -102 ppm indica a presença de sítios de silanol (Q³) (Nair (2008)).

Amostras altamente cristalinas apresentam estreitamento de linhas. Nair *et al.* (2008) observou esse evento ao analisar CCA's tratada em temperaturas de 1100°C. A Figura 16 apresenta um espectro encontrado por ele para esse material. Nota-se que as linhas apresentam de forma bem mais estreitas do que os espectros da Figura 15. Essas linhas estreitas indicam que a amostra consiste na maior parte em misturas de cristobalita e tridimita, ou seja, grupos siloxanos.

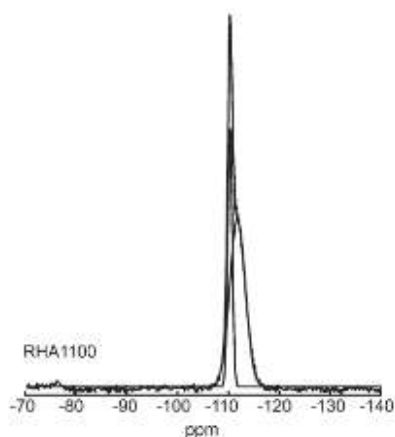


Figura 16: Espectro RMN de ^{29}Si MAS de RHA1100. As linhas estreitas em -110 e -112 ppm são atribuídos a cristobalita cristalina e tridimita (Nair *et al.*, 2008).

A Tabela 4 mostra um resumo dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de sílicas e das frequências aproximadas de estiramento O-H, estiramento e deformação Si-O observadas nos espectros vibracionais de sílicas na região do infravermelho.

Tabela 4: Dados característicos da espectroscopia pela RMN ^{29}Si e IR de diferentes tipos de superfície de silanol e siloxanos (Sousa, 2017)

Silanol	Geminal	Isolado	Vicinal	Siloxano
RMN ^{29}Si	Q^2 $\cong -90$ ppm	Q^3 $\cong -100$ ppm	Q^3 $\cong -100$ ppm	Q^4 $\cong -110$ ppm
IR	$\nu_{\text{OH}} \cong 3747 \text{ cm}^{-1}$ (sem ligação H) $\nu_{\text{OH}} \cong 3740 \text{ cm}^{-1}$ (uma ligação H)	$\nu_{\text{OH}} \cong 3747 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO-H}} \cong 950 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}} \cong 3660 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{OH}} \cong 3720 \text{ cm}^{-1}$ terminal $\nu_{\text{SiO-H}} \cong 950 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{\text{SiO}} \cong 470 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO}} \cong 1110 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SiO}} \cong 1050 - 1085 \text{ cm}^{-1}$

Nota-se que o infravermelho permite diferenciar os silanóis isolados e vicinais que têm aproximadamente o mesmo deslocamento químico no RMN. No entanto, segundo Monredon (2004) a diferenciação de silanóis livres e geminais não é conclusiva por IR, assim como a distinção entre silanóis superficiais internos e externos. Já para o RMN os grupos geminais apresentam bandas em -90ppm enquanto que os grupos Q^3 fica na faixa de -100ppm.

2.4 ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS ADIÇÕES MINERAIS

2.4.1 Adições pozolânicas

Segundo a ABNT NBR 12653:2014, a pozolana é um material por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia, mas que, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentante. Alguns autores, como Rêgo (2015a), citam ainda a importância das adições minerais oriundas de resíduos industriais para o equilíbrio ambiental.

2.4.2 Métodos para avaliação da atividade pozolânica

De acordo com Santos (2006), os métodos para a avaliação da atividade pozolânica são uma combinação de muitos fatores, que na maioria das vezes, não podem ser totalmente controlados. As características físicas e/ou mineralógicas do material, a proporção utilizada, aliada a fatores externos como o cimento utilizado, a relação água/materiais cimentantes, temperatura e condições de cura, são determinantes no resultado destes testes. Segundo o mesmo autor, os requisitos básicos para um método de ensaio seriam: ser capaz de distinguir entre materiais pozolânicos ou não; fornecer informações sobre o grau de atividade pozolânica da mistura, além de dados sobre o desenvolvimento de resistência da mesma; permitir a avaliação dos resultados em um curto espaço de tempo, para que eles possam ser utilizados o quanto antes pela indústria da construção.

Os métodos diretos comumente empregados para medir a atividade pozolânica consistem da análise da evolução dos produtos hidratados como o método Chapelle e a dissolução saturada de cal. Os métodos indiretos a atividade pozolânica é caracterizada em função de uma de suas propriedades resultantes, como por exemplo na compressão pelo Índice desempenho aos 7 dias.

2.4.2.1 Índice de desempenho aos 7 dias

A norma ABNT NBR 13956:2012 descreve as especificações para o uso de Sílica ativa com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Esta norma é dividida em quatro partes, a primeira parte especifica os requisitos e métodos de ensaio para o recebimento da sílica ativa destinada à utilização com cimento Portland em concreto

argamassa e pasta, bem como para o emprego como adição durante a fabricação de cimento Portland.

A terceira parte da norma determina o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. Nesta parte, são moldados corpos de prova, segundo a ABNT NBR 7215:2012 com cimento Portland CII-F-32. Este método também determina a pozolanicidade fisicamente através da determinação da resistência mecânica dos corpos de prova aos sete dias. A determinação do índice de desempenho é feita conforme a seguinte equação:

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100$$

Onde:

I_{cimento} é o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. O resultado deve ser expresso em porcentagem (%) e arredondado para um número inteiro;

f_{cB} é a resistência média aos 7 dias da argamassa utilizando 10% de sílica ativa (argamassa B), aproximada ao décimo e expressa em megapascal (MPa);

f_{cA} é a resistência média aos 7 dias da argamassa A, moldada somente com cimento Portland CII-F-32, aproximada ao décimo e expressa em megapascal (MPa).

Sanjuan et al (2015) realizou ensaios de índice de desempenho para amostras de pastas de cimento contendo sílica ativa e observou uma elevação na ordem de 10% para as idades de 7 dias, que ele atribuiu ao efeito da atividade pozolânica do material e ao tamanho das partículas de sílica. Segundo a ABNT NBR 13956-3:2012 o índice de desempenho da sílica ativa deve ser maior que 105%. Já para o metacaulim a determinação do índice de desempenho é feita pela norma ABNT NBR 15894-2:2010. A primeira parte da norma estabelece os requisitos para metacaulim. Já na segunda parte da norma, especifica um método para determinação do índice de desempenho para metacaulim com cimento Portland aos sete dias. A principal modificação encontra-se no teor de metacaulim que é adicionado na argamassa que deve conter 15% de metacaulim. O índice de desempenho mínimo é igual a argamassa com sílica ativa (105%)

2.4.2.2 Ensaio de Chapelle Modificado

A proposta do método de Chapelle é que a pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana, através da comparação de uma mistura de pozolana com óxido de cálcio, e outra sem pozolana.

A capacidade da adição mineral em fixar cal, por ação pozolânica, para a formação de compostos hidratados em ensaio acelerado, é determinada por meio do método prescrito na ABNT NBR 15895:2010. O ensaio consiste, basicamente, em manter sob agitação, por um período de 16 ± 2 horas, à temperatura de (90 ± 5) °C, uma mistura de 1,0 (um) grama de adição mineral e 2,0 (dois) gramas de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água, acondicionada em Erlenmeyer polimérico. O resultado, obtido por titulação, é expresso pela quantidade, conforme equação 1 (Hoppe *et al.*, 2017b).

$$\text{mg CH/g adição mineral} = 2 * \frac{V_1 - V_2}{V_1} * \frac{74}{56} * 1000 \quad \text{Eq. 1}$$

Este método se aplica a materiais silicosos e sílico-aluminosos, cuja fase amorfa tenha a capacidade de ficar hidróxido de cálcio. Pode ser usado em pozolanas naturais, pozolanas artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim.

Hoppe *et al.* (2017b), Pinheiro (2016) e Andrade (2017) utilizaram o método de Chapelle modificado para avaliação da pozolanicidade de adições minerais, entre elas CCA's, metacaulim e sílica ativa. Eles obtiveram bons resultados principalmente para amostras com alto teor de sílica amorfa. Já Pinheiro (2016) observou também que as amostras de CCA com teor intermediário de sílica amorfa apresentou alto consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado ao ser moído por mais tempo.

Para amostras de metacaulim Ferraz et al (2015) avaliou seis amostras de metacaulim comercial e mostrou que todas as amostras tiveram elevado consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado (valores entre 920 a 1560 mg Ca(OH)₂/g de adição). Adorno et al (2018) de forma semelhante avaliou amostras de CCA altamente reativas e obteve valores na ordem de 1336 mg Ca(OH)₂/g de adição.

As análises de Hoppe *et al.* (2017b) mostraram que a sílica ativa apresentou a maior reatividade entre as pozolanas, com consumo de 1.542 mg Ca(OH)₂/g de adição,

seguida da sílica de casca de arroz e, por fim, do metacaulim. Os valores de consumo de cal são superiores ao consumo de 750 mg CaO/g de adição valor mínimo estabelecido pela ABNT NBR 15895:2010 para classificação da adição mineral como material altamente pozolânica.

2.4.2.3 Dissolução saturada de cal

Método químico acelerado tem sido usado há décadas para conhecer a capacidade de reação de um resíduo em sistemas de resíduos/Ca(OH)₂ puros. O método é muito rápido e em poucos dias, revela a atividade pozolânica das amostras. A informação obtida neste sistema é muito importante para conhecer o comportamento subsequente em sistemas de resíduos/ cimento reais (Frias *et al.*, 2013).

Este método envolve deixar o material (1 g) numa solução saturada de cal (75 mL) e analisar as concentrações de CaO aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias no tempo de reação. A diferença entre a sua concentração na solução de controle saturada com cal (17,69 mmol/L) e o teor de CaO da solução em contato com a amostra dá o teor combinado de CaO (mmol/L). A amostra sólida hidratada é então filtrada, lavada em etanol e aquecida a 60 ° C durante 24 h até a reação de hidratação ter terminada (Frias *et al.* 2012).

Frias *et al.* (2017) utilizou a técnica para estudar a atividade pozolânica de cinzas de bagaço de cana de açúcar em comparação a atividade pozolânica com a sílica ativa (Figura 17). No primeiro dia ele encontrou que a sílica ativa apresentava uma fixação de cal 32% maior e com 7 dias a fixação de cal da cinza de bagaço de cana de açúcar igualou a fixação de cal da sílica ativa e mantendo valores próximos ao final de 90 dias.

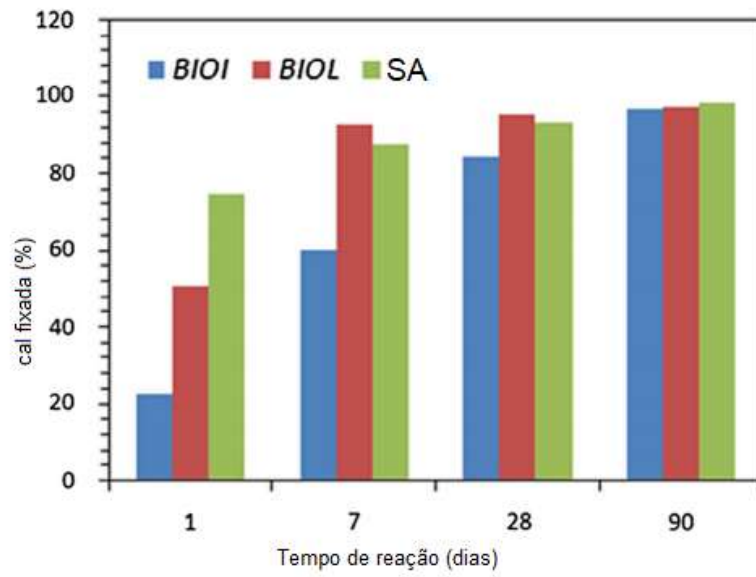


Figura 17: Evolução de cal fixada versus o tempo de reação (Frias et al. 2017)

3 METODOLOGIA

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas para caracterização das amostras de adição altamente reativas e das CCA's produzidas em laboratório. As amostras de adições minerais em seguidas avaliadas e caracterizadas de acordo com o teor de sílica amorfa e pela atividade pozolânica.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para cumprir com os objetivos da pesquisa foram testados dois grupos de adições minerais: adições minerais altamente reativas comerciais (Grupo I) e as CCA's produzidas em laboratório com diferentes condições de temperatura e moagem (Grupo II). Para a operacionalização da pesquisa, as variáveis serão classificadas em dependentes e independentes. As variáveis independentes são aquelas que afetam outras variáveis, mas não precisam estar relacionadas entre si. As variáveis dependentes são aquelas afetadas ou explicadas pelas variáveis independentes, variando de acordo com as mudanças nas variáveis independentes.

I. Grupo I: adições minerais altamente reativas comerciais

Para o Grupo I as variáveis independentes foram:

- Tipo de adição mineral altamente reativa

As variáveis dependentes do grupo I:

- Composição química;
- Granulometria
- Teor de sílica amorfa;
- Atividade pozolânica.

As amostras de adições minerais altamente reativas utilizadas nestas pesquisas foram a sílica ativa, metacaulim e a CCA. Todas as amostras foram obtidas comercialmente e caracterizadas pelo fornecedor como altamente pozolânicas. As nomenclaturas utilizadas nas amostras são apresentadas na Tabela 5. Essas mesmas amostras foram utilizadas na pesquisa de Andrade (2017) e alguns dos resultados de caracterização foram publicados em seu trabalho e aproveitados aqui.

Tabela 5: Nomenclatura adotada para as amostras de adições altamente reativas comerciais.

Adições minerais	Nomenclatura utilizada
Sílica ativa	SA
Metacaulim	MK
Cinza de Casca de arroz comercial	CCA

II. Grupo II: CCA's com diferentes teores de sílica amorfa.

Para o Grupo II as variáveis independentes foram:

- Temperatura de calcinação;
- Tempo de moagem.

As variáveis dependentes do grupo II:

- Granulometria
- Teor de sílica amorfa;
- Atividade pozolânica.

As amostras de CCA's produzidas em laboratório utilizadas nesta pesquisa foram produzidas no Laboratório de Estruturas e Matérias (LEM) da Universidade de Brasília. A escolha das amostras de CCAs foi baseado no teor de sílica amorfa em função da temperatura de queima. Rêgo (2004), Cordeiro et al. (2011) e Pinheiro (2016) apontaram que a CCA tem grande quantidade de material amorfo quando calcinada em temperaturas abaixo de 800° C e altos teores de sílica cristalina quando calcinadas em temperaturas acima de 1000°. Desta forma, para este trabalho foram utilizados 6 tipos de CCA: duas amostras, com alto teor de sílica amorfa (AA) produzidas a 600°C, duas com teor intermediário de sílica amorfa (IA), produzidas a 900°C e duas com baixo teor de sílica amorfa (BA) produzidas a 1100°C. O resfriamento das amostras foi realizado mantendo-as em temperatura ambiente. A moagem foi realizada em um moinho de panelas HERZOG utilizando dispositivos revestidos de tungstênio para evitar a contaminação da amostra. Os tempos de moagem utilizado foram de 5 segundos e 5 minutos. A quantidade de amostra levada ao moinho em torno de 100 gramas. As amostras foram calcinadas em um forno tipo Mufla, também localizado no LEM da UnB.

A seguir serão apresentadas as etapas de caracterização das amostras e avaliação do teor de amorfo e pozolanicidade. As nomenclaturas utilizadas e condições de preparo das amostras de CCA's estão apresentadas na Tabela 6. A classificação das amostras quanto ao teor de amorfo foi dado por Pinheiro (2016). Alguns dos ensaios de caracterização também foram aproveitados desse mesmo autor.

Tabela 6: Nomenclatura das amostras de CCA's e condições de preparo (grupo II).

Amostras	Temperatura queima	Tempo de moagem	Teor de amorfo
CCA 600 5S	600°C	5 segundos	AA
CCA 600 5M	600°C	5 minutos	AA
CCA 900 5S	900°C	5 segundos	IA
CCA 900 5M	900°C	5 minutos	IA
CCA 1100 5S	1100°C	5 segundos	BA
CCA 1100 5M	1100°C	5 minutos	BA

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS

Esta etapa tem como objetivo a caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa. Os resultados da caracterização das adições minerais foram fundamentais para o entendimento das influências das propriedades físicas e químicas exercem sobre o teor de sílica amorfa e na atividade pozolânica.

Foi aproveitado aqui nesta etapa os resultados da caracterização das amostras das pesquisas de Pinheiro (2016) e Andrade (2017). Ao total foram analisadas 9 amostras, sendo 3 referente ao trabalho de Andrade (2017), as amostras altamente reativas comerciais e 6 amostras do trabalho de Pinheiro (2016), as amostras de CCA's produzidas em laboratório.

Na Tabela 7 é apontado os ensaios de caracterização das amostras utilizados nesta pesquisa. Conforme, já descrito alguns resultados de caracterização foram aproveitados dos trabalhos de Andrade (2017) e Pinheiro (2017) e outros foram realizados pelo próprio autor e descritos nesta metodologia.

Tabela 7: Ensaios de caracterização das amostras de acordo com a autoria de cada ensaio.

Ensaio de caracterização	Andrade	Pinheiro	Autor
Fluorescência de Raios –X	Grupo I	Grupo II	
Granulometria a laser	Grupo I	Grupo II	
Superfície específica Blaine		Grupo II	Grupo I
Massa específica		Grupo II	Grupo I
Índice de Desempenho aos 7 dias	Grupo I	Grupo II	
Ensaio de Chapelle modificado	Grupo I	Grupo II	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)			Grupo I Grupo II
Superfície específica BET	Grupo I		Grupo II

A Figura 18 mostra um organograma com as fases desta pesquisa com os materiais e técnicas a serem utilizados.



Figura 18: Organograma com as fases da pesquisa com os materiais e técnicas utilizados

3.2.1 Superfície específica Blaine

Os ensaios desta pesquisa foram realizados no LEM da UnB, utilizando sala com temperatura e umidade controlada. O ensaio foi realizado observando o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de material compactado, com dimensões, porosidade e condições climáticas conhecidas (ABNT NBR 16372:2015). Sob condições normalizadas, a superfície específica Blaine é proporcional ao tempo para o ar fluir entre a camada compactada do material. O aparelho utilizado para os ensaios foi da marca Solotest e atende todas as dimensões estabelecidas na norma ABNT NBR 16372:2015.

3.2.2 Superfície específica BET

O ensaio de superfície específica BET das amostras altamente reativas foi realizado no laboratório de FURNAS em Aparecida de Goiânia. As amostras de CCA's com diferentes teores de sílica amorfa foram analisadas pelo laboratório de Geotecnia da UnB. Esta técnica foi aplicada para avaliação da superfície específica do das amostras. Esta é uma técnica que baseia-se em uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás hidrogênio sobre uma superfície sólida e serve como base para análise e medição da área superficial específica de um material. Esta avaliação

é fundamental, pois a superfície específica é um dos fatores que determinam a reatividade das adições minerais altamente reativas.

3.2.3 Massa específica

Para a determinação da massa específica das adições minerais foi utilizado o equipamento de pentapicnômetro modelo Pentapyc 5200e da “Quantachrome Instruments” do laboratório de geotecnia da UnB. Esse equipamento permitiu serem analisadas simultaneamente até cinco amostras.

As amostras, com massa conhecida, foram colocadas em pequenas câmaras preenchidas com gás hélio, o equipamento gera leituras para cada câmara automaticamente.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta pesquisa utilizou-se o MEV Hitachi S-4800 (Figura 19) com detectores de raios X por dispersão de energia (EDS) para avaliação da morfologia das adições minerais. O ensaio foi realizado em todas as amostras do grupo I e II no Instituto de Ciência da Construção Eduardo Torroja (IETcc) em Madrid-ES. Para realização deste ensaio as amostras foram banhadas em carbono.



Figura 19: Equipamento de Microscopia Hitachi s-4800 com EDS

3.3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

A avaliação do teor de sílica amorfa é um dos objetivos principais deste trabalho. A partir dela, pode-se estabelecer as possíveis propriedades de cada adição e sua relação com as técnicas de determinação da atividade pozolânica.

Outro objetivo importante será a comparação dos resultados obtidos pelas diversas técnicas utilizadas para avaliar o teor de sílica amorfa. Algumas dessas técnicas utilizam propriedades físicas como a difração de raios X e outras propriedades químicas como o método de Payá.

Os ensaios para determinação da sílica amorfa nas adições minerais utilizados na pesquisa seguem a abaixo.

3.3.1 DRX – Identificação da fase cristalina.

Os ensaios de DRX foram executados no Laboratório de Geociência da UnB. Essa técnica permitiu analisar qualitativamente as fases cristalinas dos materiais ensaiados. É uma análise rápida e importante para o desenvolvimento das demais técnicas deste trabalho, pois apesar de impreciso quanto a determinação exata do teor de sílica amorfa, qualitativamente pode-se classificar o material em: AA, IA e BA de acordo com os critérios adotado por Pinheiro (2016).

As amostras já preparadas previamente (no caso das CCA's moídas em dois tempos diferentes) foram colocadas em placas de vidro própria em seguida levada para o equipamento. A leitura foi feita incidindo feixes de raios X na amostra, ocorrendo então a penetração dos raios na rede cristalina ocasionando as difrações. O equipamento de difração possui um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e assim traçando o desenho da rede cristalina.

Para execução deste ensaio foi utilizado o difratômetro de raios x Rigaku (Figura 20), operando com um tubo de cobre e um filtro de níquel a 35 KV e 15 mA. Sua varredura variou de 2° a 70° a uma velocidade de 0,05° por minuto. A identificação dos cristais contidos nas amostras foi determinada pelo banco de dados da biblioteca do laboratório de Difração de raios-x da geociência- UnB.



Figura 20: Equipamento de DRX – Rigaku Ultima IV

3.3.2 DRX – Método semiquantitativo

A determinação do teor de amorfo por meio do difratograma foi realizada por comparação entre os difratogramas das amostras das adições minerais analisadas e um difratograma padrão de uma amostra de cristobalita. O software acoplado ao equipamento de raios X utilizado na identificação de fase gerou os dados de áreas das fases cristalinas das amostras. Para análise é utilizado um padrão cristalino da cristobalita obtido da biblioteca do equipamento. A fase cristalina da cristobalita é caracterizada por alguns picos, entre eles o pico em aproximadamente $2\theta \approx 22^\circ$. Com base nisso é recolhido a área de todos os picos dessa fase. O teor de sílica cristalina é obtido então conforme equação 2.

$$\text{Teor de Cristalino (\%)} = (A1/A2) \times 100 \quad \text{eq.2}$$

Onde:

A1: área da fase cristalina da cristobalita da amostra.

A2: área da fase cristalina da cristobalita amostra padrão.

As informações de área das frações cristalinas evidentes foram analisadas pelo com auxílio da professora Edir Guimarães do instituto de geociência da UnB. A fração amorfa é obtida então pela subtração da fração cristalina do total.

3.3.3 DRX – Método de Rietveld

A difração de raios X (refinamento Rietveld) foi utilizada para quantificar as fases cristalinas e teor amorfo das amostras. Para execução do refinamento difratogramas gerados pelo equipamento Raio-x Geigeflex T / Max RIGAKU, operando com um tubo de cobre e um filtro de níquel a 35 KV e 15 mA. Sua varredura irá variar de 2° a 70° velocidade em 0,05° por minuto.

Para realização dos refinamentos dos difratogramas pelo MR desta dissertação utilizou-se o programa GSAS (General Structure Analysis System) e o EXPGUI. Os procedimentos aqui abordados foram utilizados com sucesso por Oliveira (2017) e detalhados por Gualtiere (2003). O procedimento simplificado é descrito abaixo na Figura 21.

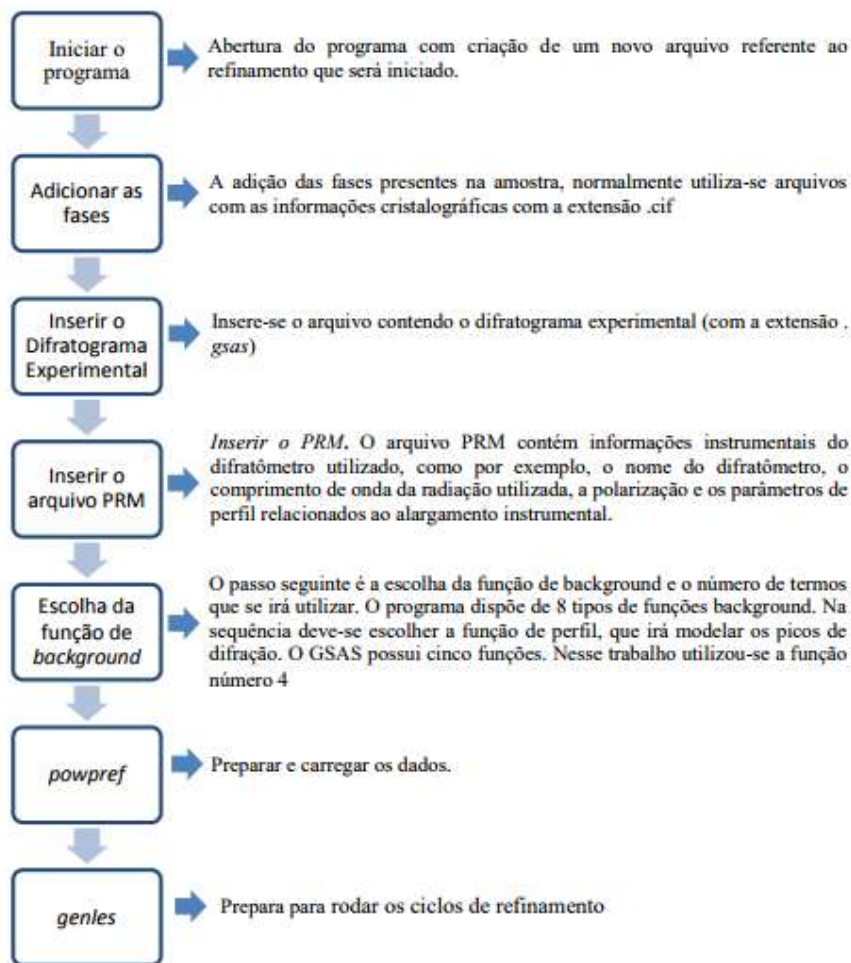


Figura 21: Diagrama de blocos com ordem dos procedimentos para início do refinamento no EXPGUI (Oliveira 2017).

Concluído os processos descritos na Figura 21, inicia-se o refinamento dos parâmetros na seção “*profile*” (Figura 22). Nessa seção é permitido a manipulação de variáveis que determinam o refinamento.

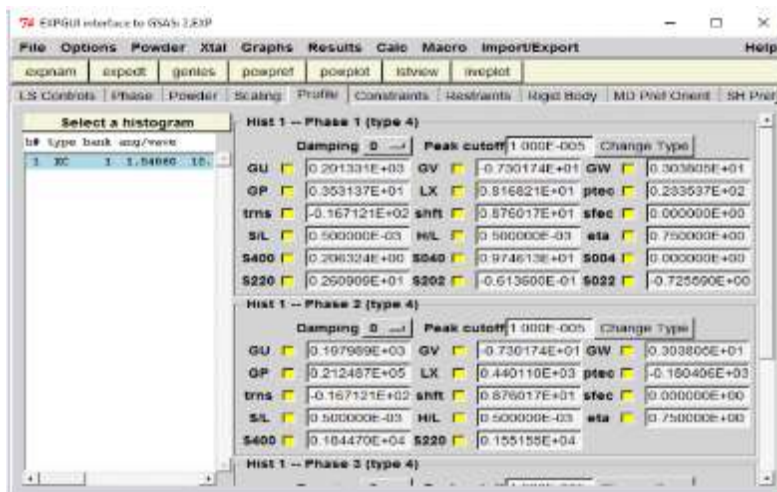


Figura 22: Interface do EXPGUI para refinamento dos parâmetros (Oliveira, 2017)

Para refinamento dos parâmetros o conhecimento da correlação de cada fator torna mais fácil o sucesso e a qualidade final do refinamento. Escolhendo-se a função de perfil 4 tem-se as seguintes correlações mostradas na Tabela 8:

Tabela 8: Correlações e definições para as variáveis envolvidas no refinamento pelo MR no EXPGUI (Oliveira 2017)

PARÂMETRO	CORRELAÇÃO NO MODELO REFINADO
GV e GW	Definem a largura da gaussiana relacionada ao alargamento instrumental.
GU	Define a largura da gaussiana relacionada à micro deformação da rede.
GP	Define a largura da gaussiana relacionada ao tamanho de cristalito.
LX	Define a largura da <i>lorentziana</i> relacionada ao tamanho de cristalito.
PTEC	Avalia a anisotropia do tamanho de cristalito relacionada ao alargamento de Lorentz.
SHKL	Define a micro deformação da rede relacionada ao alargamento de Lorentz. Seu número de termos depende da simetria de <i>Laue</i> .
TRNS	Descreve a profundidade de penetração dos raios X em uma amostra.
SHIFT	Determina o deslocamento em 2θ devido à posição da amostra no porta amostra
SFEC	Avalia a anisotropia quando há falhas de empilhamento da rede.
ETA	É o termo de mistura entre as contribuições de Gauss e de Lorentz.
S/L e H/L	São termos de assimetria relacionados à divergência axial.

O refinamento é feito até que o valor de χ^2 fica próximo a 1 (Oliveira, 2017). No entanto nem sempre é possível conquistar esse índice.

3.3.4 Métodos de ensaio de cimentos, análises química, determinação do dióxido de silício (SiO₂) reativo em cimentos, em pozolanas e cinzas volantes (UNE 80225:2012).

Este ensaio foi realizado no Instituto de ciências da construção Eduardo Torroja – IETcc. O dióxido de sílica (SiO₂) reativo nas pozolanas e cinzas se define como a quantidade de dióxido de sílica em dissolução depois do tratamento das amostras com ácido clorídrico e com uma dissolução de hidróxido de potássio em ebulição. A quantidade de SiO₂ reativo foi determinado pela diferença de SiO₂ total e o SiO₂ insolúvel (cristalino) depois do tratamento conforme a equação abaixo.

$$\text{SiO}_2 \text{ r (\%)} = \text{SiO}_2 \text{ bruto (\%)} - \text{SiO}_2 \text{ RI (\%)}$$

Onde:

SiO₂ r: Conteúdo de dióxido de sílica reativo, em %;

SiO₂ bruto : Conteúdo de dióxido de sílica bruto da amostras , em %;

SiO₂ RI: Conteúdo de dióxido de sílica residual insolúvel em ácido clorídrico e hidróxido de potássio bruto, em %.

As unidades de massa do ensaio foram expressas em gramas e o erro máximo para esta medida será de 0,0005g. As amostras foram homogeneizadas de acordo com procedimento previstos pela UNE 80225:21012 e a determinação do teor de dióxido de sílica foi realizado sobre amostras dessecada durante 2h a 105°C.

3.3.5 Método de Payá *et al.* (2001)

O ensaio de Payá, foi realizado no Laboratório de Matérias de Construção da UnB - LEM. O método consiste em levar a fração de sílica amorfa da pozolana em solução de glicerosilicatos. Uma titulação foi feita por meio de uma solução de glicerol de hidróxido de bário numa concentração de 0,005M. As titulações das adições em meio ao glicerol foram realizadas e as massas de adição e o volume de titulante foram observados e aplicadas na equação abaixo.

$$\%FAS_{gly} = \frac{m_2(V_3 - V_2)}{m_1(V_1 - V_2)} \times 100.$$

Onde:

FAS_{gly}: Teor de sílica amorfa

m₁: Massa de adição mineral analisada;

m₂: Massa de sílica amorfa padrão

V₁: Volume titulante com sílica amorfa padrão

V₂: Volume titulante sem adição mineral

V₃: Volume titulante com adição mineral

Para a titulação, o método recomenda a utilização de uma solução de fenolftaleína como indicador ácido/base para determinação do ponto de viragem. No entanto, como as amostras, de CCA's principalmente, eram de coloração escuras, o ponto de viragem pela identificação da cor ficaria comprometido. Para evitar esse empecilho foi utilizado fitas de determinação de Ph para determinação do ponto de viragem.

O método foi repetido duas vezes para configuração exata das massas de adições utilizadas, que variavam segundo seu grau de amorfismo. O primeiro ensaio realizado foi descartado e o segundo ensaio foi considerado mais representativo, por ter massas de adições ajustados.

3.3.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN)

Os espectros de RMN-MAS ^{29}Si foram obtidos a partir de pulsos de rádio frequência com duração de $4,2\mu\text{s}$. Para melhorar a relação sinal ruído o experimento é repetido (da ordem de 1000 até 3000 vezes) e é obtido um sinal médio. O tempo entre experimentos, necessário para permitir o retorno dos núcleos ao estado de equilíbrio, foi de 3600s para o caso do ^{29}Si . Todos espectros foram obtidos por transformada de Fourier a partir dos decaimentos medidos. Para a quantificação dos resultados é observado o relaxamento da rede espiral. E as diferenças acentuadas no T_1 (tempo de relaxamento) nas ligações Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 .

O aparelho utilizado foi o Bruker Magneto Ascend 600 MHz. O tratamento dos dados dos experimentos foi feito usando os softwares ACD/Specmanager, OPUS e OMNIC. O software ACD/Specmanager foi utilizado para a transformada de Fourier e diminuição dos ruídos dos espectros brutos gerados pelo equipamento. O OPUS é um software intermediário utilizado para definir a área do gráfico para análise (no caso, para RMN ^{29}Si , de -140 a -80). Por fim o software OMNIC utilizado para gerar as deconvoluções.

3.3.7 Avaliação qualitativa pela Espectroscopia no Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Varian 640 (Figura 23) no laboratório multiusuário do instituto de química da Universidade de Brasília. A análise das amostras sólidas foram realizadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) para obtenção de pastilhas por meio de prensagem. Em ambas as análises o background foi feito com ar. Por meio dessa técnica foi possível obter informações qualitativas sobre a composição das amostras. Os espectros obtidos dos sólidos forneceram informações do material como um todo.

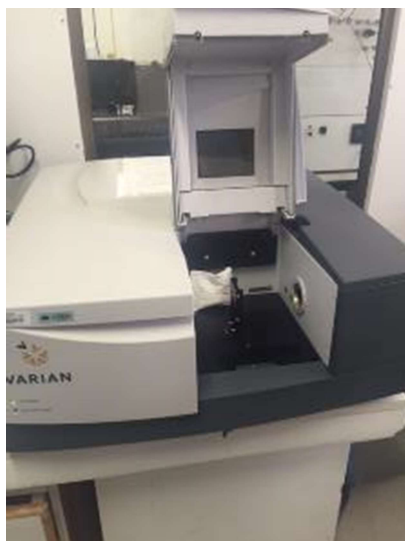


Figura 23: Equipamento de espectroscopia no Infravermelho.

3.4 ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Para determinação da atividade pozolânica das adições minerais foi realizado o ensaio de Dissolução Saturada de Cal no período de 1, 3, 7, 28 e 90 dias conforme apresentado a seguir. Além disso foi complementado pelos trabalhos de Pinheiro (2016) e Andrade (2017), que utilizaram o Chapelle modificado e índice de desempenhos aos 7 dias para quantificar a atividade pozolânica das amostras do grupo I e II.

3.4.1 Dissolução saturada de cal (DSC)

O DSC é uma técnica acelerada pela qual em poucos dias se tem a noção do comportamento da atividade pozolânica ao longo do tempo.

Este método foi desenvolvido pela Professor Maria Isabel Rojas do IETcc e envolveu deixar o material (1 g) numa solução saturada de cal (75 ml) e analisar as concentrações de CaO aos 1, 3, 7, 28 e 90 dias no tempo de reação. A diferença entre a sua concentração na solução de controle com cal saturada (17,69 mmol/L) e o teor de CaO da solução em contato com a amostra revela o teor fixado de CaO (mmol/L).

No final do tempo de reação, a amostra sólida hidratada foi filtrada, lavada com etanol e aquecida a 60 °C durante 24 h, para parar a reação de hidratação. Em seguida, estudou-se a mineralogia por DRX para identificar as fases hidratadas da reação pozolânica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar o entendimento e as avaliações dos resultados as análises foram divididas em dois grupos: as adições minerais altamente reativas (Grupo I) e as CCA's produzidas em laboratório com teores de sílica amorfa variados (Grupo II).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES MINERAIS

Os resultados dos ensaios de caracterização das adições minerais do grupo I e II são apresentados a seguir.

4.1.1 Composição química

Na Tabela 9 é apresentado o resultado completo da composição química das adições minerais do grupo I através da fluorescência de Raios X.

Tabela 9: Resultados de Fluorescência de Raios X das amostras do grupo I (Andrade, 2017).

	Adição mineral	SiO	AlO	CaO	FeO	MnO	SO	MgO	KO	PO	Perda ao Fogo (%)
Andrade (2017)	Sílica ativa	92,54	0,12	0,98	0,14	x	x	1,19	0,46	x	3,9
	Metacaulim	57,43	32,58	0,07	2,08	x	x	1,51	0,33	x	2,89
	CCA comercial	93,11	x	0,46	0,05	x	x	1,07	x	x	3,13

As amostras apresentaram uma composição com predominância de Sílica (Si). A sílica ativa apresentou 92% de Si e a CCA comercial, 93%. O metacaulim, além da sílica (57%), apresentou quantidades significantes de Alumínio (32%). Segundo Mikhaelenko *et al.* (2018), essa composição diferenciada é a responsável pela cinética das reações nas primeiras idades de hidratação do cimento com MK.

A ABNT NBR 12653:2015, estipula a quantidade máxima de 6% de perda ao fogo. As amostras comerciais apresentaram teores de perda ao fogo inferiores ao valor máximo permitido pela norma. Entre as amostras a sílica ativa apresentou o maior índice de perda ao fogo com o valor de 3,9%.

Na Tabela 10 é apresentado o resultado completo da composição química das amostras do grupo II através da fluorescência de raios X. As amostras também apresentaram uma composição com predominância de Sílica.

Tabela 10: Resultados de Fluorescência de Raios X das amostras do grupo II (Pinheiro, 2016).

Adição mineral	Si	Al	Ca	Fe	Mn	S	K	P	Perda ao fogo (%)
CCA 600 5S	82,88	1,57	2,65	0,63	0,54	0,29	9,85	1,36	4,00
CCA 600 5M	81,42	1,91	3,32	0,90	0,60	0,27	10,24	1,23	
CCA 900 5S	84,12	1,97	2,65	0,98	0,56	0,21	7,99	1,22	1,00
CCA 900 5M	84,12	1,55	2,97	0,73	0,51	0,26	8,24	1,50	
CCA 1100 5S	86,67	1,82	2,67	0,73	0,58	0,11	6,04	1,16	0,60
CCA 1100 5M	89,08	1,83	2,40	0,73	0,50	0,07	4,53	0,75	

As amostras de CCA's também apresentaram teores de perda ao fogo inferiores ao valor máximo permitido pela norma. As amostras do grupo II mostraram um aumento do teor de sílica com o aumento da temperatura de calcinação e diminuição do teor de perda ao fogo. A perda ao fogo também indica um conteúdo de material orgânico que segundo os autores Wansom *et al.* (2010) e Zain *et al.* (2011) diminui com o aumento da temperatura

Vale destacar que condições visuais das amostras do grupo II, as CCA's incineradas em altas temperaturas apresentaram coloração mais acinzentadas e as com

temperaturas menores apresentaram colorações negras (Figura 24). Esse comportamento foi observado por COOK (1986). Esse aspecto ocorre devido à perda de carbono com o aumento da temperatura.

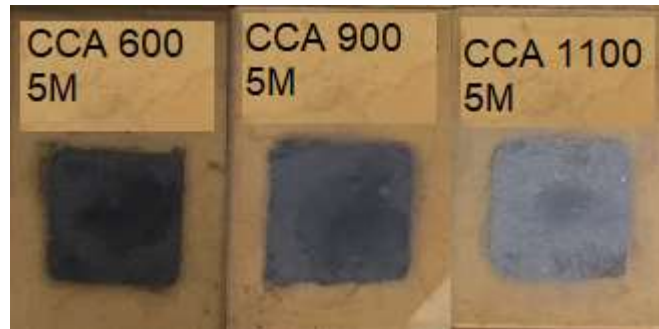


Figura 24: Coloração das amostras de CCA's produzidas em laboratório.

4.1.2 Granulometria

O ensaio de granulometria contou com um ultrassom que juntamente com o defloculante (hexa-metafosfato de sódio) atua dispersando as partículas e evitando a formação de aglomerados de grãos. A distribuição granulométrica das adições minerais do grupo I obtida pelo ensaio de granulometria a laser está apresentada na Figura 25.

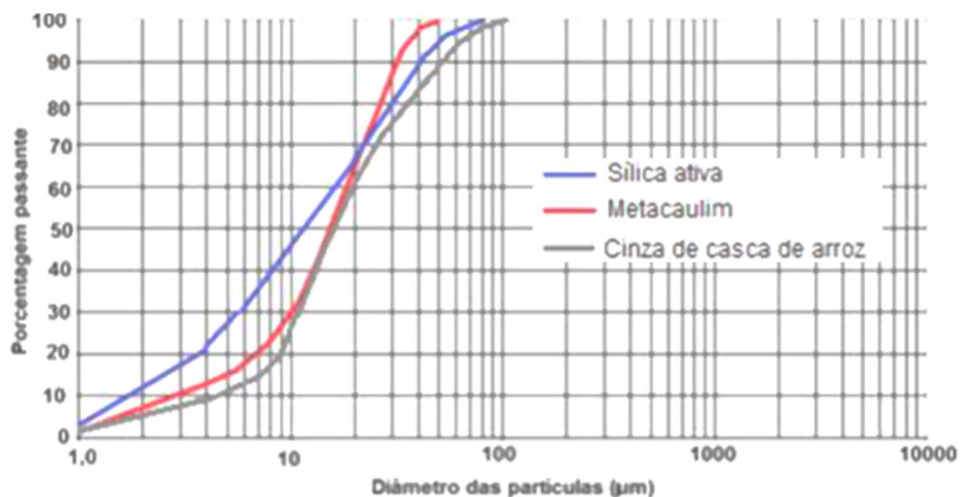


Figura 25: Distribuição granulométrica das adições minerais do grupo I (Andrade, 2017).

A CCA comercial apresentou o maior diâmetro médio ($35,7\mu\text{m}$), seguido do metacaulim ($29,07\mu\text{m}$) e da Sílica ativa ($15,45\mu\text{m}$). A Tabela 11 apresenta a distribuição das partículas de acordo com os diâmetros padrões D10, D50 e D90. Esses resultados são

compatíveis para as amostras de CCA e MK, no entanto, as partículas de sílica ativa apresentaram valores maiores do que o esperado. Outros pesquisadores como, Andrade (2017) e Hoppe *et al.* (2017b) apontam que esse comportamento se dá pela facilidade de aglutinação das partículas de sílica ativa.

Tabela 11: Resultados de Granulometria à laser das amostras analisadas do grupo I (Andrade, 2017).

	Adições minerais	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
Andrade (2017)	Sílica ativa	2,45	18,44	31,8	15,45
	Metacaulim	2,27	9,05	59,01	29,07
	CCA comercial	3,01	12,26	63,35	35,7

Os resultados de granulometria das partículas do grupo II estão apresentados na Tabela 12. As CCA's com tempos maiores de moagem apresentaram partículas com diâmetros médios menores. Quanto a influência temperatura de queima na redução do tamanho da partícula, observa-se comportamento semelhante entre as temperaturas testadas.

Tabela 12: Resultados de Granulometria à laser das amostras do grupo II (Pinheiro, 2016).

Adição Mineral	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
CCA 600 5S	3,94	22,47	59,97	27,67
CCA 600 5M	1,14	5,29	15,32	6,94
CCA 900 5S	3,46	15,81	41,25	19,63
CCA 900 5M	0,83	3,56	15,54	5,78
CCA 1100 5S	3,61	17,57	46,22	21,85
CCA 1100 5M	0,90	3,89	14,80	5,95

4.1.3 Massa específica e Superfície Blaine

Os resultados de Massa específica e Superfície Blaine das amostras do grupo I estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados de Superfície específica Blaine e Massa Específica do grupo I.

Adições minerais	Massa específica (cm ³ /g) (Andrade, 2017)	Sup. Blaine (cm ² /g)
Sílica ativa	2,43	3.146,00
Metacaulim	2,82	5.125,00
CCA	2,39	5.154,00

Observa-se que o Metacaulim apresentou a maior massa específica (2,82 cm³/g). Esse valor superior aos demais pode ser influenciado pela composição química diferenciada com a presença de componentes como o alumínio. A sílica ativa e a CCA comercial, apresentaram massa específica semelhantes.

Quanto a superfície específica pelo método de permeabilidade ao ar de Blaine, os resultados apontaram que a sílica ativa apresentou menor área superficial (3.146 cm²/g) e o metacaulim e a CCA apresentaram valores próximos.

Os resultados de Massa específica e Superfície Blaine das CCA's do grupo II estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de Superfície específica e Massa específica das CCA's do grupo II.

Adição mineral	Massa específica (cm ³ /g)	Sup. Blaine (cm ² /g)
CCA 600 5S	2,45	15.325,37
CCA 600 5M	2,21	24.547,33
CCA 900 5S	2,67	9.948,90
CCA 900 5M	2,42	15.417,60
CCA 1100 5S	2,60	6.039,10
CCA 1100 5M	2,48	18.258,30

Observa-se que as amostras com menor tempo de moagem apresentaram sempre a maior massa específica em relação à mesma temperatura de incineração e com maior tempo de moagem. Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição de poros internos dentro das amostras de cinzas. Esse mesmo comportamento é apontado por Rêgo (2014) e Cordeiro (2011) que destacam ainda a morfologia peculiar das CCA semelhante a favos de mel.

A superfície específica pelo método de Blaine mostrou que o aumento do tempo de moagem aumentou a superfície específica. Esse comportamento está vinculado com a diminuição do tamanho das partículas e consequente aumento da área superficial. Pinheiro (2016) e Cordeiro *et al.* (2011) relatam o mesmo evento em suas amostras.

4.1.4 Superfície específica BET

Na Tabela 15 é apresentado os resultados de BET das adições minerais altamente reativas comerciais (grupo I).

Tabela 15: Resultados de superfície específica BET das amostras do grupo I (Andrade, 2017 – adaptado)

Área superficial específica (m ² /g)	Sílica ativa	Metacaulim	Cinza de casca de arroz
	23,54	18,54	46,70

Os resultados de superfície específica BET apresentaram resultados superiores ao método de Blaine em todas as amostras. Segundo Hoppe *et al.* (2017b) esse comportamento é explicado porque a área específica Blaine é obtida a partir de um fluxo contínuo de ar, limitando-se à superfície externa das partículas, enquanto o método BET mede também a superfície interna dos poros abertos e interconectados. Portanto, a área específica BET é mais fidedigna para se inferir a disponibilidade de área das partículas para a interação com as espécies químicas presentes no meio aquoso.

Hoppe *et al.* (2017b) em suas amostras adições minerais encontrou valores de 20,24 m²/g; 23,26 e 14,69 respectivamente para a sílica ativa, metacaulim e CCA. Segundo Rêgo (2014) CCA's amorfas apresentam maiores valores de BET, mas esse valor tende a aumentar com a moagem. Já a sílica ativa e o metacaulim apresentaram resultados semelhantes.

A cinza de casca de arroz apresentou um valor de área específica maior do que o metacaulim e a sílica ativa. Embora tenha apresentado um diâmetro médio de partícula maior que a sílica ativa e o metacaulim, este resultado explica-se pelo fato da morfologia das partículas da CCA ser dotada de poros intersticiais. Rêgo *et al.* (2014) comenta que os poros intersticiais da CCA têm uma significativa influência sobre a superfície específica e a reatividade da CCA.

Segundo Hoppe *et al.* (2017b) a área específica pelo método BET é mais fidedigna, pois o método BET mede também a superfície interna dos poros abertos e interconectados.

Os resultados de BET das amostras do grupo II são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: resultado de BET para CCA's do grupo II produzidas em laboratório.

BET	
Amostra	Superfície específica (cm²/g)
CCA 600 5S	55.430,00
CCA 600 5M	81.150,00
CCA 900 5S	38.010,00
CCA 900 5M	71.530,00
CCA 1100 5S	7.353,00
CCA 1100 5M	*
*A amostra com falhas no resultado	

De forma similar ao que aconteceu no método Blaine as amostras apresentaram aumento da superfície específica BET ao passarem pela moagem. As temperaturas mais baixas apresentam maior superfície específica pelo método de BET, indicando uma rede porosa nas amostras mais amorfas. Segundo Rêgo *et al.* (2015a) as CCA's amorfas (submetida a temperaturas de calcinação inferior a 800°C) apresentam uma estrutura com microporos que causam o aumento de sua superfície específica pelo método BET.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para investigação da morfologia das adições minerais altamente reativas foi obtido imagens de MEV das amostras. A sílica ativa conforme já comentado na granulometria possui a menor tamanho de partículas entre as adições minerais estudadas.

A morfologia da sílica ativa pode ser observada na Figura 26. Nessa imagem observa-se as aglomerações das partículas de sílica ativa e o seu formato esférico.

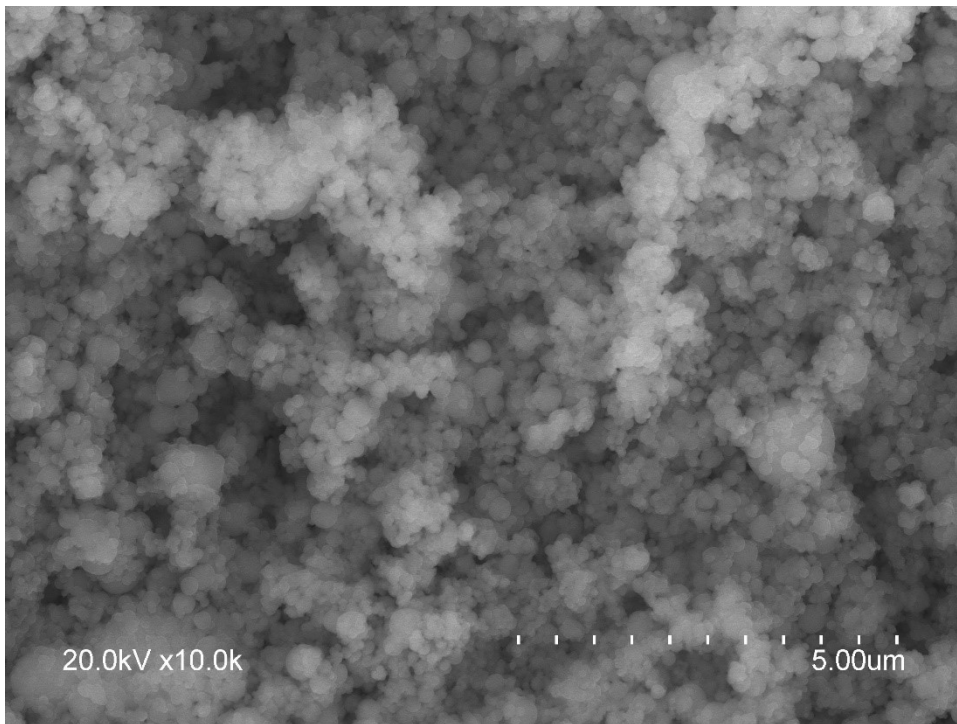


Figura 26: MEV da amostra de Sílica Ativa aglomeradas com ampliação de 10.000x.

Formato esférico das partículas de sílica ativa também foram observados por Andrade (2017) que com imagens de MEV em escalas maiores observou também a aglomeração das partículas (Figura 27). Chen *et al.* (2016) também observaram uma tendência de aglomeração das partículas de sílica ativa, com formato esférico, com diâmetro médio de 0,1 μm , por meio da microscopia eletrônica de varredura.

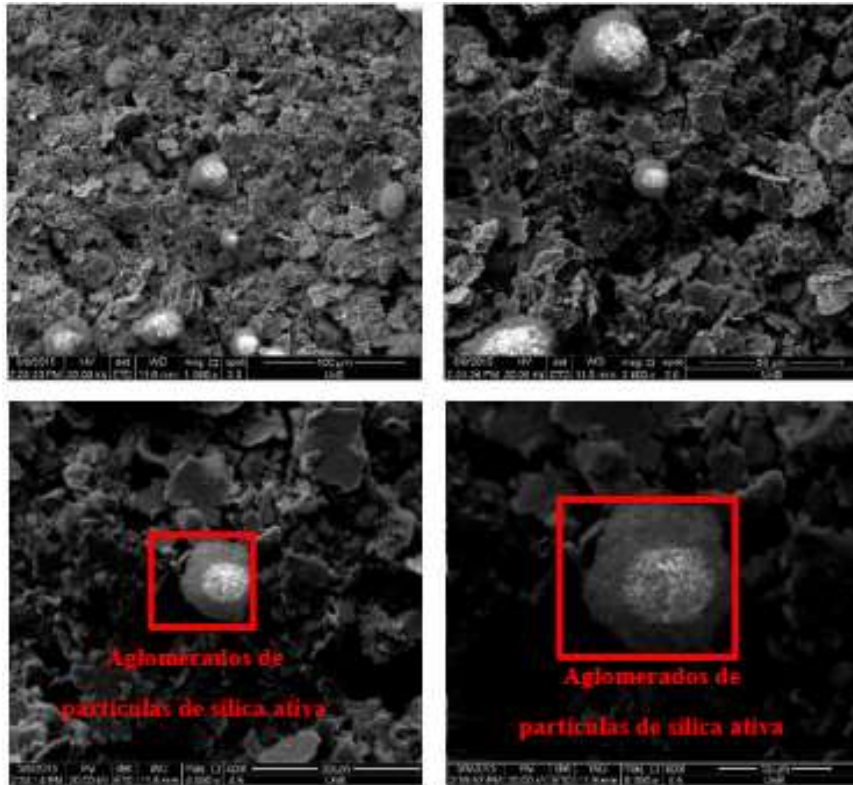


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura de amostras de sílica ativa com aglomeração (Andrade, 2017).

Na Figura 28 é exibida a imagem de MEV da amostra de metacaulim. Observa-se uma composição de partícula de tamanhos variados. Comportamento típico do metacaulim, mas que pode variar de acordo com a composição química e jazida da argila de origem (Jiang *et al.*, 2015).

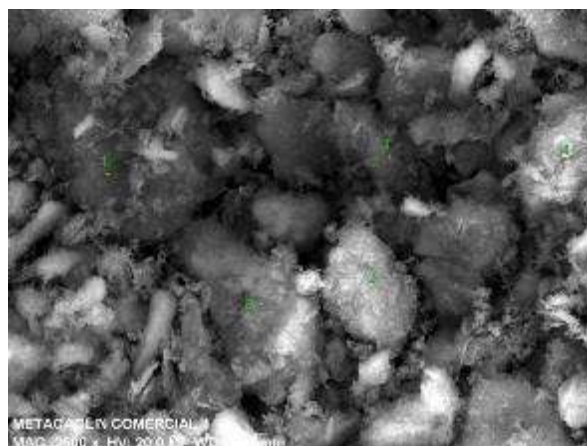


Figura 28: MEV das amostras de MK com ampliação de 2.500x mostrando a morfologia do material.

A Figura 29 retrata a morfologia das partículas da CCA comercial utilizada nesta pesquisa, que é caracterizada por elementos de formatos variados e diversos tamanhos. Pouey (2006) e Cordeiro *et al.* (2011) constataram que a microestrutura da CCA varia conforme o tipo de queima. A CCA produzida com alto teor de sílica amorfa possui uma estrutura porosa e a com baixo teor de sílica amorfa possui uma estrutura mais compacta e granulada, podendo influenciar na reatividade.

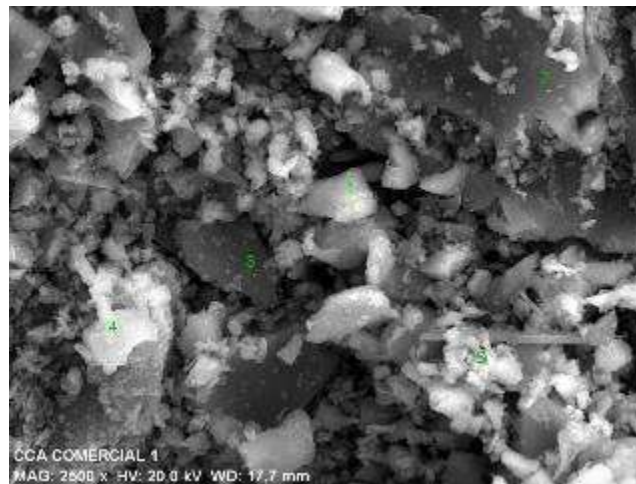


Figura 29: MEV da amostra de CCA comercial com ampliação 2.500x mostrando a morfologia do material.

Na Figura 30 e Figura 31 é apresentado as imagens de MEV das amostras queimadas a 600°C (grupo II). Observa-se que a amostra CCA 600 5S apresentou partículas visualmente maiores que a amostra com tempo de moagem de 5 minutos (Figura 31). Essa relação também é confirmada pela granulometria à laser. A estrutura em favos de mel está presente nos microporos internos aos grãos de CCA 600 (Rêgo, 2004).

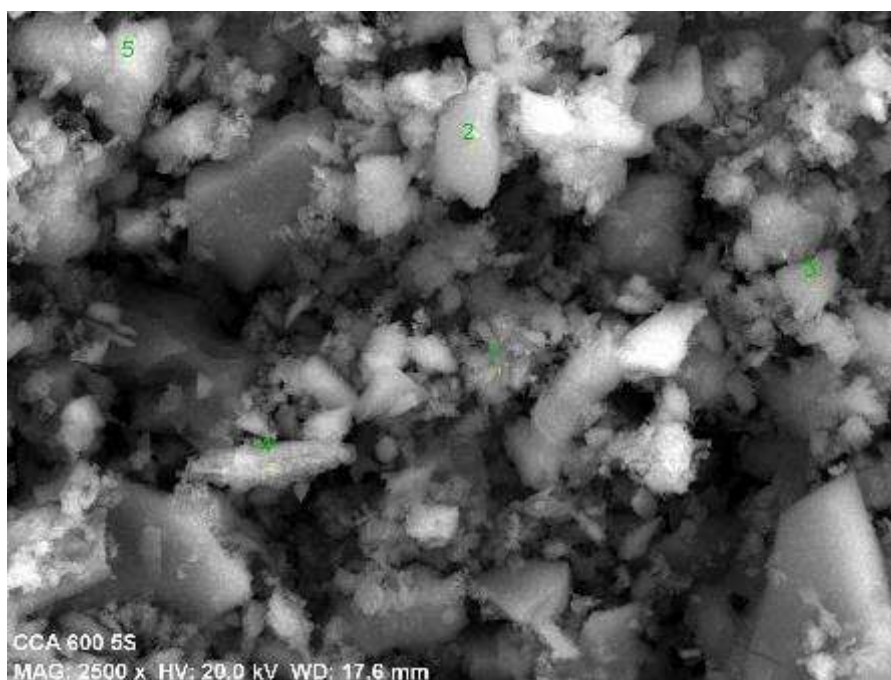


Figura 30: MEV da amostra de CCA 600 5S com ampliação de 2500x revelando a morfologia das partículas.

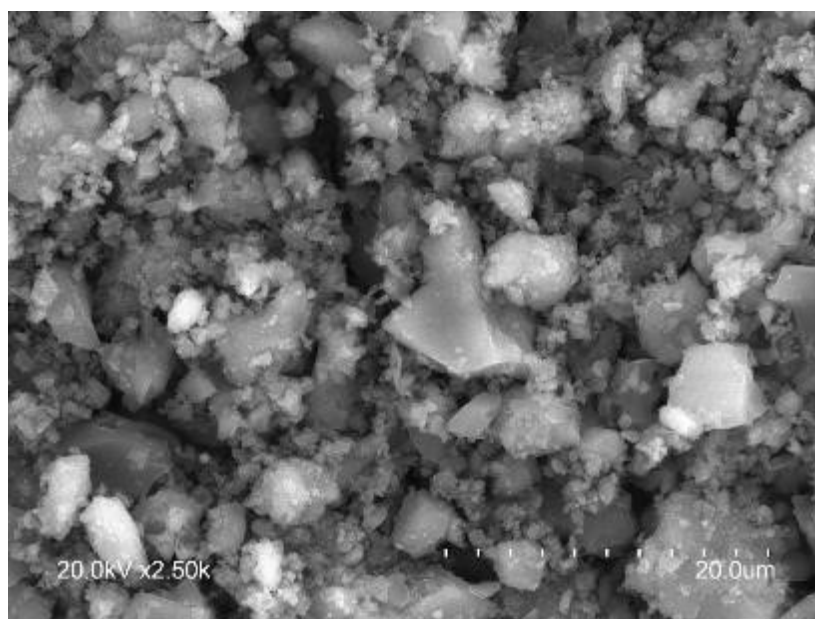


Figura 31: MEV da amostra de CCA 600 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.

Nas amostras com temperaturas mais elevadas, nas Figura 32, Figura 33, Figura 34 e Figura 35 pode-se perceber o efeito da moagem, com diminuição dos grãos e homogeneização deles. A granulometria à laser aponta que o diâmetro médio das

amostras moídas por 5 minutos é menor nas temperaturas de 900° e 1100° em relação as amostras moídas por 5 segundos.

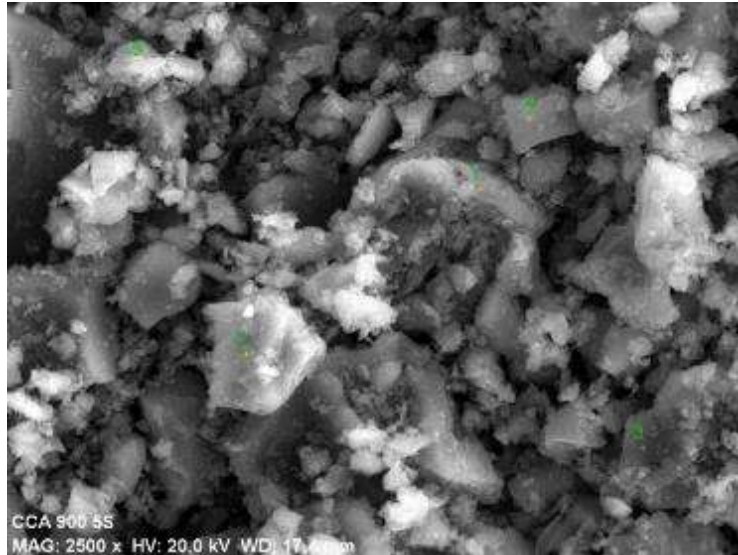


Figura 32: MEV da amostra de CCA 900 5S com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.

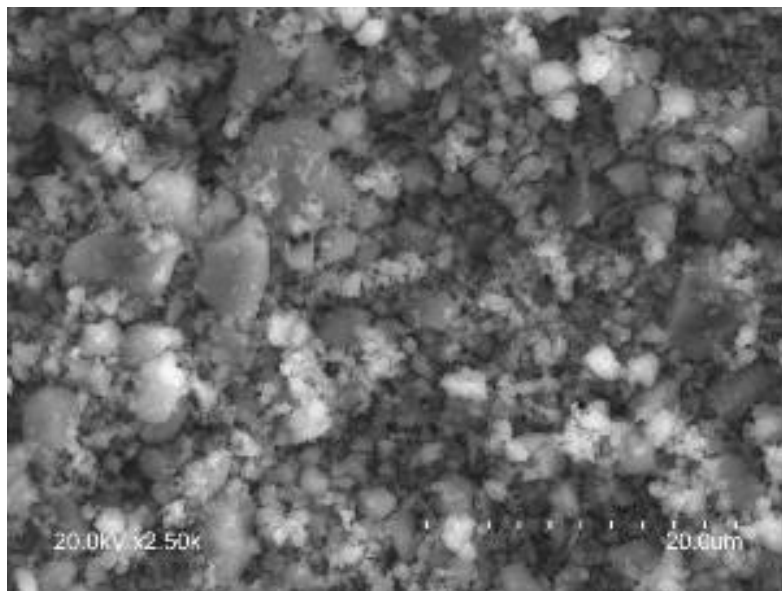


Figura 33: MEV da amostra de CCA 900 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.

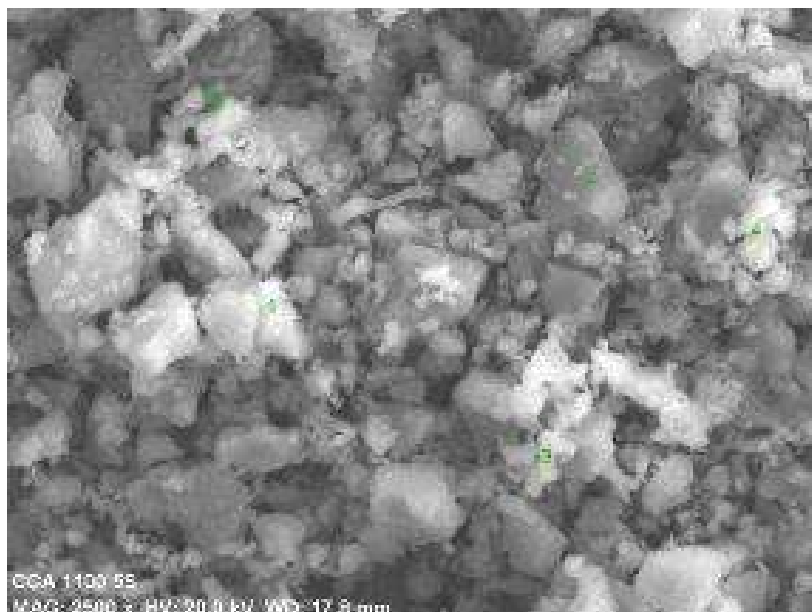


Figura 34: MEV da amostra de CCA 1100 5S com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.

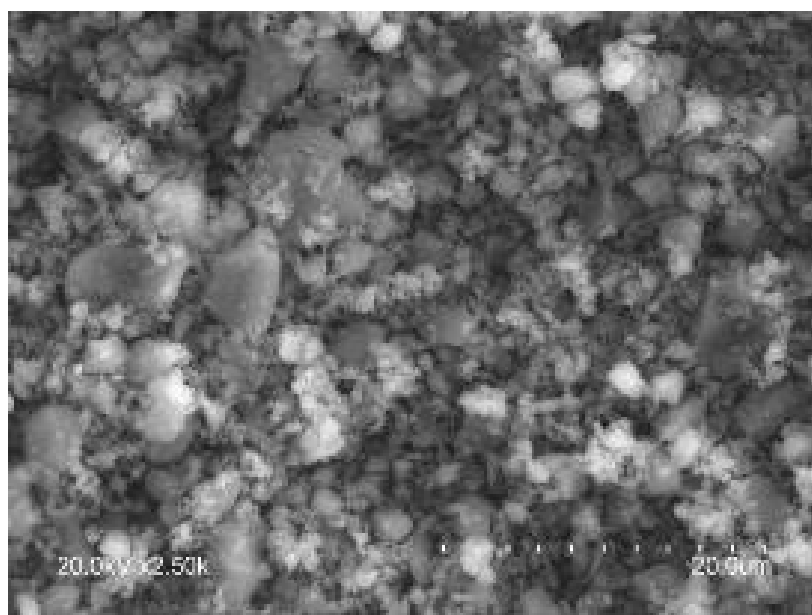


Figura 35: MEV da amostra de CCA 1100 5M com ampliação de 2.500x revelando a morfologia das partículas.

4.2 AVALIAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

Para avaliação do teor de sílica amorfa nas adições minerais foram utilizados a Difração de Raios-X (DRX) com a identificação de fases cristalina, o método semiquantitativo e o Método de Rietveld; Métodos Químicos com o método da UNE 80225:2012 e o Método de Payá; Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a espectroscopia no Infravermelho (IR). Os resultados das adições dos grupos I e II estão a seguir.

4.2.1 Difração de Raios X: Avaliação qualitativa pelo difratograma

As amostras foram submetidas ao ensaio de Difração de Raios X. De acordo com os difratogramas e análises feitas pelo software do Rigaku apontou os seguintes fases cristalinas nas amostras de adições minerais comerciais: quartzo, cristobalita, tridimita, caulinita, muscovita, rutilo e anatásio. A Tabela 17 apresenta os cristais encontrados por adição mineral do grupo I.

Tabela 17: Cristais identificados nas amostras de adições minerais comerciais (grupo I)

Adições minerais	Quartzo	Cristobalita	Caolinita	Tridimita	Anatásio	Muscovita	Rutilo
SA	x	x		x			
MK	x	x	x		x	x	x
CCA COMERCIAL		x					K

A diferenciação das fases foi baseada pelo padrão dos difratogramas encontrados. A Figura 36 apresenta os difratogramas das adições minerais comerciais. A parte amorfa pode ser facilmente identificada na CCA e na SA, pois apresenta um halo amorfo entre os ângulos de difração (2θ) de 14° a 28° . A CCA comercial apresentou ainda um pequeno pico no meio do halo amorfo, característico da cristobalita, indicando uma cristalização. A sílica ativa não apresentou qualquer pico no difratograma, portanto, trata-se de um material completamente amorfo. Já o metacaulim contém, além da matriz amorfa entre 19° e 24° , picos característicos de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), muscovita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$)

e quartzo, comportamento encontrado também por outros autores como Hoppe *et al.* (2017b) e Pinheiro (2016).

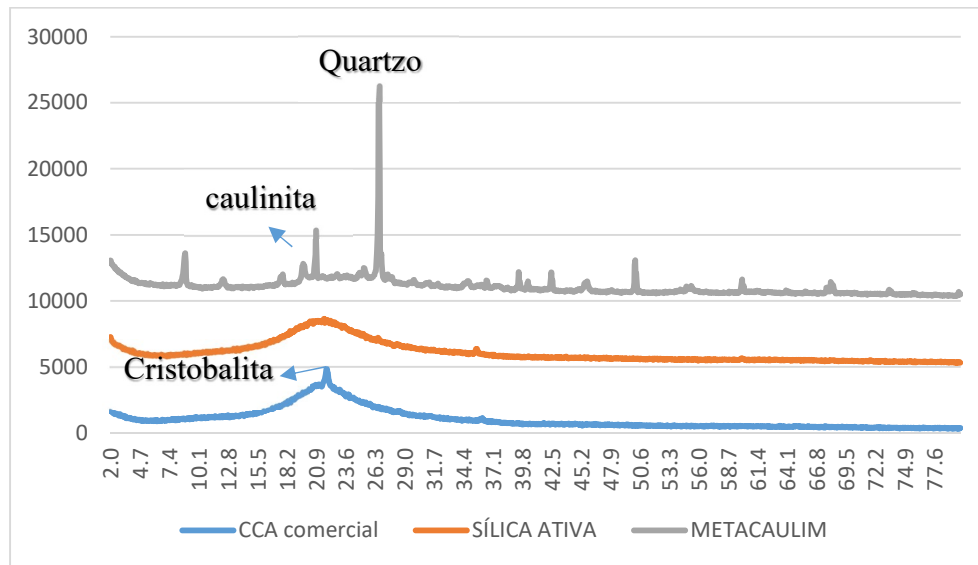


Figura 36: Padrão de difratograma das adições minerais comerciais: Sílica Ativa (SA), Metacaulim (MK) e Cinza de Casca de Arroz comercial (CCA comercial).

A Tabela 18 apresenta os cristais encontrados por adição mineral do grupo II.

Tabela 18: Cristais identificados nas amostras de CCA's do grupo II.

CCA's	Quartzo	Cristobalita	Tridimita
CCA600 5S	x	x	
CCA600 5M	x	x	
CCA900 5S	x	x	x
CCA900 5M	x	x	x
CCA1100 5S	x	x	x
CCA1100 5M	x	x	x

Nota-se o predomínio de cristais compostos principalmente por SiO_2 . O padrão de difração de Raios X (DRX) das CCA 600°C é apresentado na Figura 37, as CCA 900°C são apresentadas na Figura 38 e as amostras de CCA 1100°C na Figura 39.

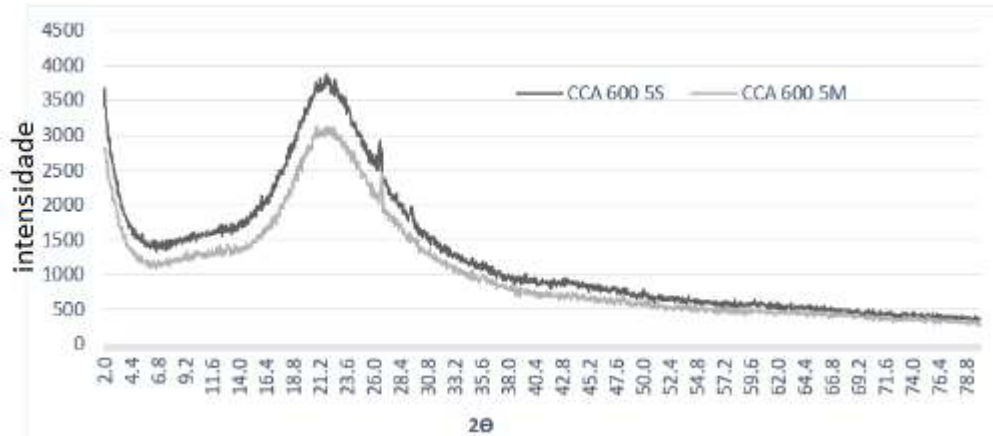


Figura 37: Padrão de DRX das amostras CCA 600 5S e da CCA600 5m. A linha larga centrada em $2\theta \approx 22^\circ$ é típica para sílica amorfa.

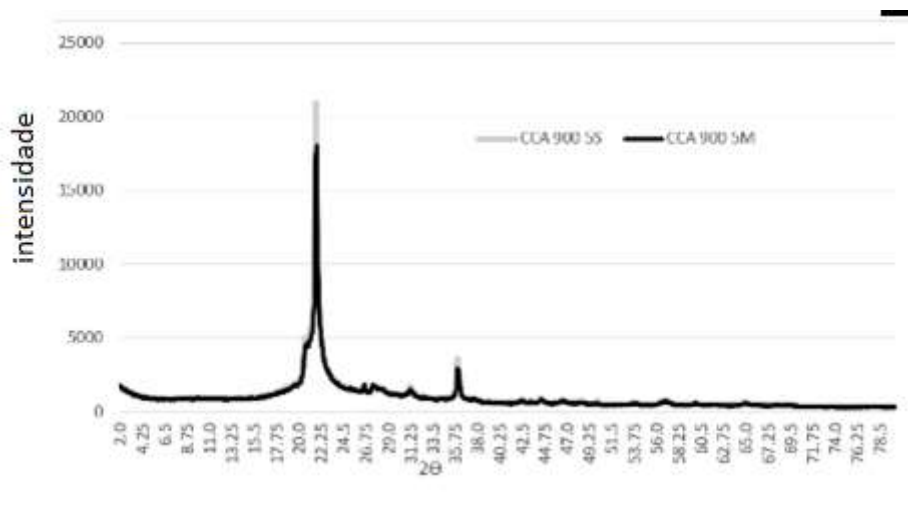


Figura 38: Padrão de DRX das amostras CCA 900 5S e CCA 900 5M. Amostras com picos cristalinos definidos, mas com intensidade intermediária.

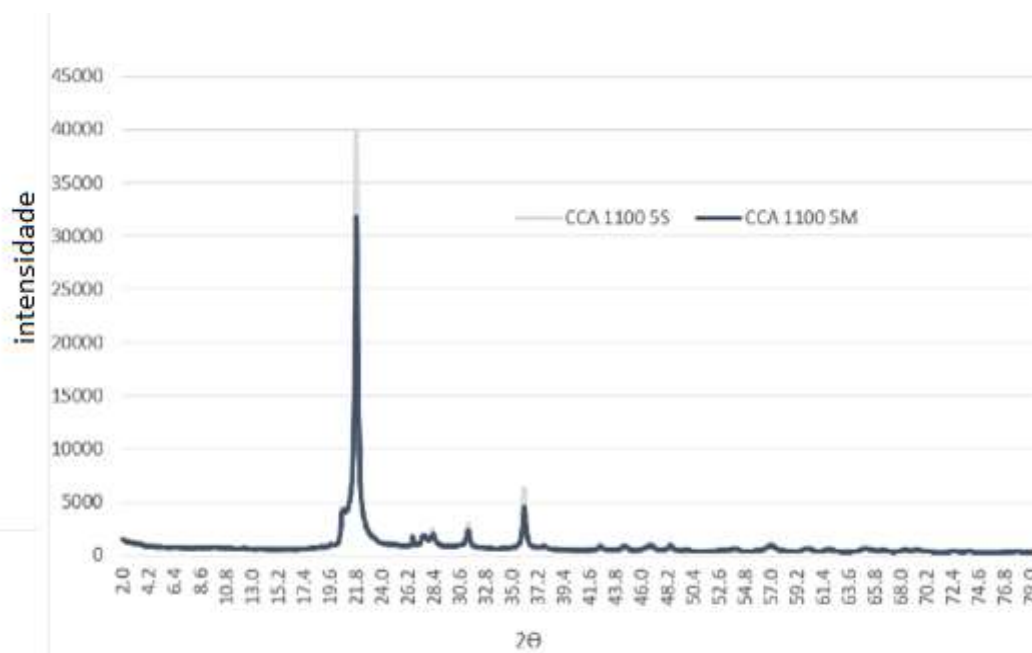


Figura 39: Padrão de DRX da CCA 1100 5S e CCA 1100 5M.

As análises por DRX foram realizadas nas CCA's selecionadas para identificar as fases amorfas ou cristalinas das CCA's para diferentes temperaturas e tempos de moagem. Uma avaliação qualitativa da cristalinidade das amostras fora obtida a partir da intensidade das reflexões estreitas. As bandas largas observadas nos difratogramas entre os ângulos de 14° e 40° para as amostras CCA 600 5S e CCA 600 5M (Figura 37) indica a natureza amorfa da sílica. Picos afiados foram obtidos para as amostras CCA com temperatura de queima de 900°C (Figura 38), com a presença de picos cristalinos com intensidade média e com um sutil fundo amorfo, evidenciando que nessa temperatura começam a formar-se cristais de cristobalita, resultado que também é apontado por Rêgo *et al.* (2015a). Só depois da incineração a 1100°C (Figura 39), o material torna-se altamente cristalino, mostrando linhas afiadas e com intensidade superior as amostras de temperatura mais baixas. As reflexões cristalinas típicas da cristobalita ($2\theta \approx 22^\circ$) e tridimita ($2\theta \approx 20,5^\circ$) são notadas.

Observa-se, ainda, dos difratogramas das figuras acima que as amostras com tempos de moagem curtos de 5 segundos sempre apresentaram uma maior intensidade em seus picos, ou seja, elas são mais cristalinas do que as amostras moídas por 5 minutos. Isso pode ser explicado pela moagem transformar grupos silanóis internos em silanóis superficiais. Essa alteração altera a estrutura cristalina e torna a adição mais reativa. Essa

situação também é relatada por Senff (2009) que sugere que o aumento de da área superficial tenda a formação de grupos silanóis superficiais que são tidos como amorfos.

4.2.2 Difração de Raios X: Avaliação semiquantitativa pelo difratograma

A Tabela 19 abaixo apresenta os resultados obtidos na semiquantificação das amostras do grupo I baseada na fase cristalina da cristobalita. Os dados de área e intensidade dos picos podem ser consultados no apêndice A.

Tabela 19: Quantificação do teor de sílica amorfa das adições minerais do grupo I, com base na semiquantificação via DRX baseado na área da fração cristalina da cristobalita.

Semiquantificação pelo DRX			
Amostra	% Cristalina	% Teor de Amorfo	Teor de sílica amorfa (%)
SA	1,32%	98,7%	91,37%
MK	0,47%	99,5%	57,14%
CCA COMERCIAL	3,16%	96,8%	90,13%

O metacaulim apresentou o maior teor de amorfo entre as adições minerais comerciais estudadas (99,5%), mas a composição do metacaulim apresenta apenas 57,43% de Sílica o que nos dá 57,14% de sílica amorfa. Ou seja, praticamente toda a sílica (SiO_2) presente no metacaulim está no estado amorfo. A sílica ativa (91,37%) conforme prevista na identificação de fases apontou um comportamento semelhante a Cinza de Casca de arroz (90,13%) com fração de sílica amorfo superior a 90%.

A semiquantificação do teor de sílica amorfa das amostras do grupo II, estão apresentados na Tabela 20. Os resultados indicam uma compatibilidade com as análises feitas qualitativamente com os difratogramas. Os picos característicos dos cristais cristobalita ($2\theta \approx 22^\circ$), foram utilizados para obter a semiquantificação. Todos os dados gerados com informações de área dos difratogramas estão no apêndice A.

Tabela 20: Semiquantificação do teor cristalino e amorfo pelas reflexões do DRX da cristobalita do grupo II.

SEMIQUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA			
Amostra	Teor da Silica cristalina (%)	% Teor da sílica amorfo (%)	Teor De Sílica amorfa em relação a amostra total (%)
CCA 600 5S	0,77%	99,23%	82,24%
CCA 600 5M	0,00%	100,00%	81,42%
CCA 900 5S	66,13%	33,87%	28,49%
CCA 900 5M	58,26%	41,74%	35,11%
CCA 1100 5S	100,00%	0,00%	0%
CCA1100 5M	98,50%	1,50%	1,33%

A CCA 600 5M apresentou a maior teor de sílica amorfa e as CCA's submetidas a temperaturas de 1100 °C apresentaram o menor teor de sílica amorfa (próximos de 0%). Segundo Rêgo (2015a,b) e Pinheiro (2016) essas amostras com baixo teor de sílica amorfa apresentam sua atividade pozolânicas condicionadas aos efeitos físicos.

A temperatura mostrou-se como a principal influência para a cristalinidade das amostras, mas o tempo maior de moagem foi capaz de torna parte da cristobalita cristalina em material amorfo. Segundo Madson *et al.* (2011) e Senff (2009) o aumento da área superficial provocado pela moagem faz com que aumente o número de camadas superficiais amorfas pelo aumento de grupos silanóis na superfície. Rêgo *et al.* (2015a) encontrou o mesmo comportamento em suas amostras. Observa-se também que esse efeito é principalmente acentuado para amostras IA em que a semiquantificação apontou um aumento de quase 8% no teor de sílica amorfa.

4.2.3 Método de Rietveld

Os resultados da quantificação pelo refinamento de Rietveld das amostras do grupo I são apresentados na Tabela 21. Os difratogramas refinados encontram-se no apêndice B.

Tabela 21: Teor de sílica amorfa pelo método de Rietveld das adições minerais altamente reativas (grupo I).

Método de Rietveld		
Amostras	Teor de sílica amorfa	χ^2
SA	92,54 %	2,5
MK	32,03 %	8
CCA comercial	76,96 %	4,5

A sílica ativa apresentou o maior teor de conteúdo de sílica no estado amorfo entre as adições minerais. O metacaulim apresentou a maior diferença em relação ao método semiquantitativo, isso ocorreu porque no método de Rietveld não há sobreposição de fases como ocorre na semiquantificação. A CCA comercial apresentou um teor de sílica amorfa inferior em relação ao método anterior, no entanto ainda considerado alto por Pinheiro (2016) e Rêgo (2015). Os índices de confiabilidade tenderam a ser maiores à medida que a cristalinidade foi maior. Esse comportamento foi descrito por outros autores como Gobbo (2008).

Os resultados da quantificação pelo refinamento de Rietveld do grupo II são apresentados na Tabela 22Tabela 24. Os difratogramas refinados encontram-se no apêndice B.

Tabela 22: Teor de sílica amorfa pelo método de Rietveld das CCA's do grupo II.

Método de Rietveld			
Amostras	Teor de sílica amorfa	χ^2	Classificação
CCA 600 5S	82,46	4,6	AA
CCA 600 5M	81,25	3,5	AA
CCA 900 5S	26,92	9,3	IA
CCA 900 5M	35,33	12,2	IA
CCA 1100 5S	2,04	24,5	BA
CCA 1100 5M	7,47	28,2	BA

As CCA's calcinadas a 600°C apresentaram o maior teor de amorfo entre as amostras analisadas e com os melhores índices de confiabilidade (χ^2). As amostras com temperatura de calcinação de 1100°C obtiveram os menores teores de sílica amorfa com índices de confiabilidade elevados. Em sua tese Gobbo (2009) também encontrou valores de confiabilidade maiores para amostras mais cristalinas de CCA. As amostras IA e BA apresentaram acréscimo no teor de sílica amorfa com o aumento do tempo de moagem, esse mesmo comportamento foi observado na semiquantificação, principalmente para as amostras calcinadas a 1100°C.

4.2.4 Método da norma espanhola UNE 80225:2012

A quantidade de SiO₂ reativo é determinado pela diferença de SiO₂ total e o SiO₂ insolúvel (cristalino) depois do tratamento. Os resultados obtidos de teor de sílica amorfa, sílica bruta e sílica insolúvel para o grupo I de amostras estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultado da quantificação do teor de sílica amorfa e sílica insolúvel (cristalina) pelo método da UNE 80225:2012 das amostras do grupo I.

Amostra	Sílica amorfa (%)	Sílica bruta (%)	Sílica insolúvel (%)	SiO ₂ RI (%)
SA	89,33	97,05	6,17	7,73
MK	35,62	60,42	32,72	24,8
CCA	93,09	94,66	1,3	1,57

A sílica ativa e a CCA apresentaram os maiores teores de sílica bruta. Entre essas duas amostras a SA apresentou o maior teor de sílica insolúvel (cristalina) o que causou um teor de sílica amorfa de 89,33%. A CCA apresentou o menor teor de sílica cristalina e com isso altos teores de sílica amorfa (aliados a um alto teor de sílica bruta) mas ainda próximo ao valor da SA. Como já esperado o Metacaulim apresentou o menor teor de sílica amorfa (35,62%) do total de 60,42%. Sua alta reatividade também está atrelada ao óxido de alumínio (Jiang et al. 2015).

Os resultados obtidos de teor de sílica amorfa, sílica bruta, sílica insolúvel das amostras de CCA produzidas em laboratório estão apresentados na Tabela 24. A sílica bruta ou sílica total é a soma da sílica amorfa com a sílica insolúvel (cristalina).

Tabela 24: Resultado da quantificação do teor de sílica amorfa e sílica insolúvel (cristalina) pelo método da UNE 80225:2012 das amostras de CCA's do grupo II.

CCA's	Sílica reativa (%)	Sílica Bruta (%)	Insolúvel (%)	Sílica insolúvel (%)
CCA 600 5S	73,75	75,28	1,49	1,83
CCA 600 5M	69,77	71,58	1,66	1,81
CCA 900 5S	88,43	91,83	3,76	3,41
CCA 900 5M	83,76	92,51	5,42	8,75
CCA 1100 5S	86,20	97,20	9,90	9,10
CCA 1100 5M	90,96	95,99	5,81	5,03

Os resultados do ensaio químico de determinação da sílica reativa pela UNE 80225:2012 apresentou incoerências com as demais análises realizadas. Nota-se que o aumento da temperatura aumentou o teor de sílica bruta conforme apontado também pela fluorescência de raios X. No entanto, o teor de sílica amorfa das amostras com elevadas temperaturas foram superiores as amostras de baixas temperaturas. Segundo Paya *et al.* (2001) esse comportamento pode ser justificado pelo meio ácido utilizado no ensaio. Por ser um ácido forte pode ter dissolvido parte da sílica cristalina das CCA's. Ao mesmo tempo as amostras com temperaturas mais baixas, devido a morfologia apresentar camadas internas isoladas, pode não ter o contato com o meio ácido e com isso o material, mesmo solúvel, não foi dissolvido.

4.2.5 Método de Payá

As amostras foram submetidas numa titulação ácido/base com uma solução de glicerol de hidróxido de bário numa concentração de 0,005M. Durante a titulação das amostras com essa solução foi utilizado um indicador ácido/base (fenolftaleína). A solução titulada ao mudar de cor, atingindo assim um Ph entre 8,1 e 9,8, tornou possível quantificar o teor de sílica ativa livre. O método foi repetido duas vezes para configuração

exata das massas de adições utilizadas, que variavam segundo seu grau de amorfismo. O primeiro ensaio realizado foi descartado e o segundo ensaio foi considerado mais representativo, por ter massas de adições ajustados.

Os resultados do método de Payá para as amostras do grupo I estão apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25: Quantificação do teor sílica amorfa pelo método de Payá das adições minerais comerciais (grupo I).

Teor de sílica amorfa pelo método de Payá			
Amostra	Sílica amorfa em relação a sílica bruta (%)	Sílica bruta (%)	Sílica amorfa em relação a amostra total (%)
SA	100,00	92,54	92,54
MK	47,90	57,43	27,51
CCA comercial	57,40	93,11	53,45

Entre as três amostras de adições minerais comerciais, o MK comercial apresentou o menor teor de sílica amorfa o que pode ser justificado pela sua composição inferior de sílica. Esse valor se aproxima do resultado encontrado pelo método da norma espanhola (UNE 80225:2012). A Figura 40 compara os valores obtidos pelos dois métodos químicos de quantificação de sílica amorfa.

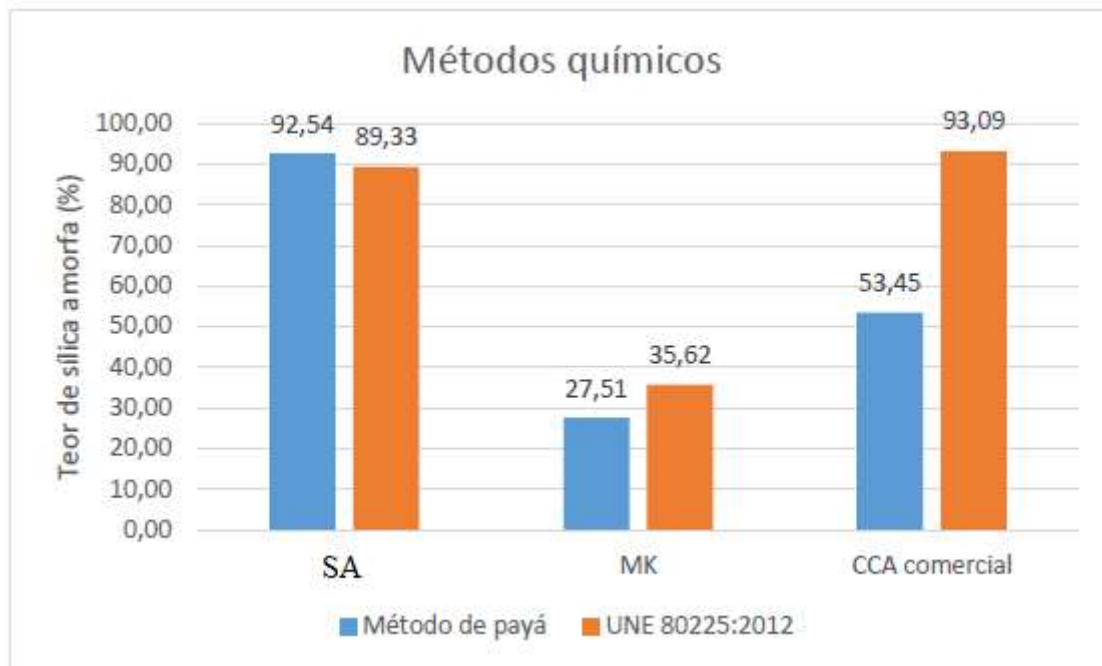


Figura 40: Gráfico comparativo entre os resultados de quantificação de sílica amorfa pelos métodos químicos do grupo I.

Os valores obtidos pela CCA comercial foram distantes. Esse resultado pode ter sido causado pela morfologia e estrutura da CCA caracterizada por uma rede de porosa ou zonas inclusas. Essas zonas da CCA ficaram mais acessíveis no ensaio da UNE 80225:2012 pelo meio ácido ser mais forte. Payá *et al.* (2001) afirma que o meio ácido utilizado pela norma espanhola UNE 80225:2012, por ser muito forte, seria capaz de dissolver inclusive a sílica cristalina. E o glicerol (meio ácido do método de Payá) pode ter sido insuficiente para dissolver a sílica amorfa da CCA comercial.

Nas demais amostras, os ensaios químicos apresentaram resultados similares entre si, mesmo para amostra de metacaulim, que apresenta teores elevados de alumínio. Isso mostra que o ensaio pode ser realizado para adições com outras composições, apesar dos resultados incoerentes encontrados para a CCA comercial.

Os resultados do método de Payá para as amostras do grupo II estão apresentados na Figura 41.

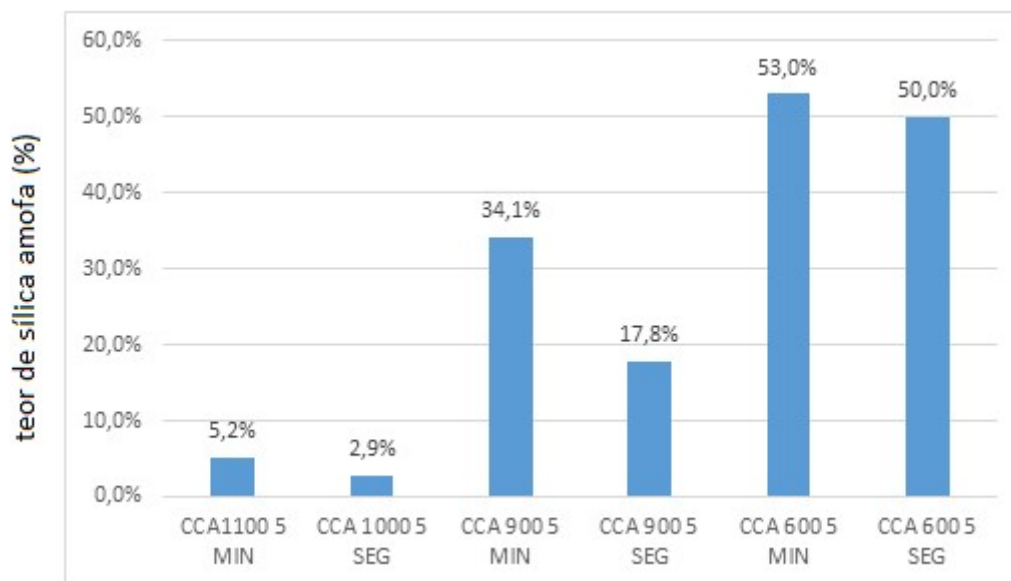


Figura 41: Quantificação do teor sílica amorfa pelo método de Payá das CCA's do grupo II.

Entre as CCA's, a CCA 600 5M comercial apresentou o maior teor de sílica amorfa pelo método de Payá (53%). Esse resultado fora do esperado pode ter sido gerado pela dissolução incompleta da sílica devido ao meio ácido utilizado ser fraco ou ainda pela presença de zonas inclusas (isoladas) em que o meio ácido não atuou que ocorre, principalmente, nas cinzas calcinadas em baixas temperaturas segundo Rêgo (2014). O comparativo entre os métodos químicos pode ser observado na Figura 42.

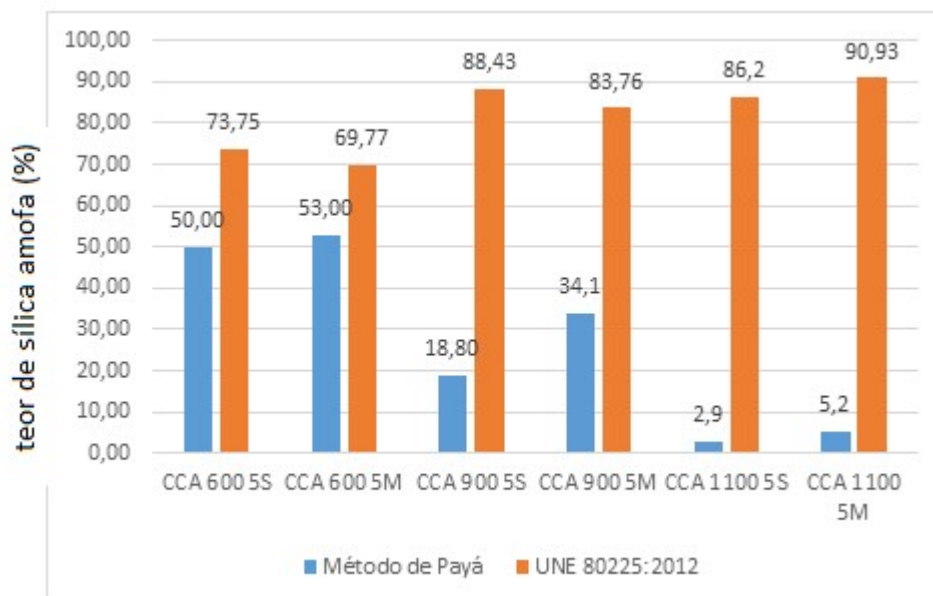


Figura 42: Comparativo entre os métodos químicos para as amostras do grupo II.

4.2.6 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido ^{29}Si (RMN-MAS ^{29}Si)

Apesar do DRX dar uma visão sobre a cristalinidade das amostras qualitativamente e quantitativamente, uma visão mais aprofundada pode ser obtida pelo RMN-MAS ^{29}Si com informações sobre a composição e a reatividade da fração de sílica amorfa identificados pelas ligações aptas a realizar reações. As partículas de sílica são constituídas, em seu interior, por um arranjo tridimensional de tetraedros SiO_2^{-4} que compartilham vértices. A superfície das partículas é hidratada e contém átomos de silício ligados a grupos hidroxila (OH). Os grupos silanóis são as formas mais reativas que o SiO_2 pode ser encontrado e podem se apresentar de três formas: isolado (superficial), geminais e vicinais. A espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si nos permitiu identificar estes tipos de silanóis. Nas Figura 43 e Figura 44 são apresentados os espectros deconvoluídos das amostras de Sílica ativa e CCA comercial.

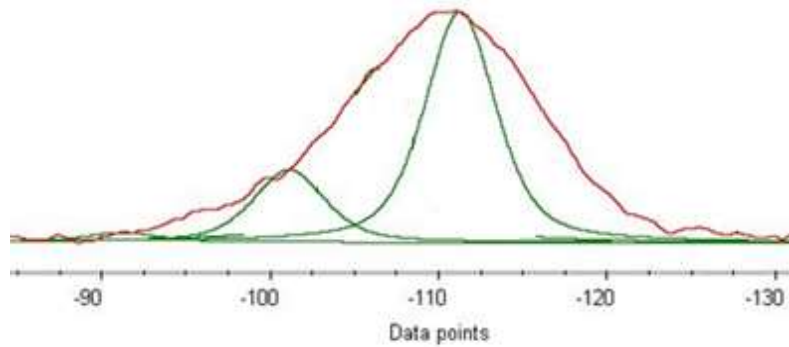


Figura 43: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvoluído da amostra de Sílica ativa.

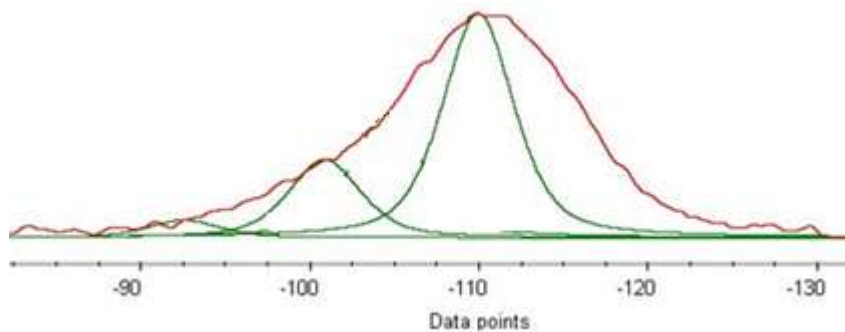


Figura 44: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvoluído da amostra de CCA comercial.

Os espectros das amostras acima são dominados por um pico amplo em aproximadamente -111 ppm com um pequeno ombro a -102 ppm. Segundo Nair *et al.* (2008) uma rede de silicatos muito densa é formada basicamente com sucursais Q4 com uma pequena quantidade de Q³ dos sites de terminação de grupos de silanol isolados que ressoam em -102 ppm. Estes grupos de silanol são os únicos sites reativos na sílica e, portanto, pode ser considerada como responsável pela pozolanicidade dos materiais. Deconvolução dos espectros em linhas gaussianas, pelo ajuste de mínimos quadrados dos espectros conforme descrito na seção experimental, resulta em curvas gaussianas largas com uma largura de aproximadamente 10 ppm para os sites Q⁴ e cerca de 6 ppm para os sites Q³. Isso sugere que a rede é principalmente amorfa com uma grande variação nos ângulos de ligação do SiO₂ (Dupree, 2000). A sílica ativa apresentou um comportamento

do espectro de RMN-MAS ^{29}Si semelhante a CCA comercial com bandas na região de grupos silanois (Q^3) e siloxano (Q^4).

O espectro do metacaulim, apresentado na Figura 45, foi possível observar a presença mais significantes de grupos silonóis Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 . O. Segundo Sousa (2017) os grupos Q^1 e Q^2 presentes no metacaulim são referentes a grupos silonóis menos reativos. Esse comportamento pode ter sido afetado também pela presença de alumínio e pela presença de grupos $\text{Q}^2(\text{1Al})$ (Pérez *et al.*, 2014).

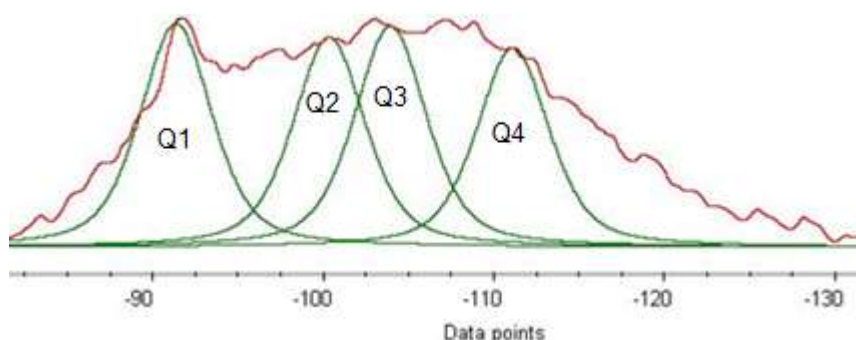


Figura 45: Espectro de espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si deconvolvido do Metacaulim

Podemos observar e identificar outra configuração importante. A relação Q^3/Q^4 que nos dá uma exata noção do estreitamento dos gráficos para as amostras de sílica ativa e CCA. Gao e Brouwres (2017) de forma semelhante apontam que quanto maiores as relações Q^3/Q^4 maior será o poder reativo da sílica, ou seja, mais grupos silanois superficiais (isolados) em relação aos grupos de siloxanos.

A Tabela 26 apresenta todos os resultados do ensaio da relação Q^3/Q^4 decorrentes do RMN. Observa-se que o metacaulim foi a única amostra em que a relação Q^3/Q^4 foi maior que 1. Ou seja, o grupo siloxano que indica material não reativo está em menor quantidade.

Tabela 26: Composição dos grupos funcionais Q¹, Q², Q³ e Q⁴ das adições minerais comerciais do grupo I.

AMOSTRAS	GRUPOS DE SÍLICA				
	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ³ /Q ⁴
Metacaulim	26,06%	24,71%	26,76	22,47	1,19
CCA comercial	2,54%	16,56%	27,15%	53,76%	0,50
Sílica Ativa	0,64%	13,73%	36,03%	49,61%	0,72

Quando comparamos os resultados da razão de Q³/Q⁴ com os ensaios químicos de quantificação do teor de sílica amorfa observamos que o metacaulim apresentou teores de sílica amorfa inferiores apesar de apresentar relação Q³/Q⁴ maior que 1. Isso pode ser explicado pela presença de grupos menos reativos (Q¹ e Q²) e o baixo teor de sílica bruta. Já para a sílica ativa e a CCA que apresentaram ampla composição de grupos Q³ e Q⁴ os resultados seguiram em função da razão Q³/Q⁴. A SA com relação Q³/Q⁴ de 0,72 apresentou teores de sílica amorfa maiores que a CCA com relação Q³/Q⁴ de 0,50.

Os espectros deconvoluidos gerados para as amostras de CCA produzidas no laboratório são apresentados na Figura 46. Tanto os silanóis quanto os siloxanos podem estar presentes na superfície de partículas de CCA, assim como em sua estrutura interna. Os espectros das amostras preparadas a 1100 ° C são dominados por um pico amplo em aproximadamente -111 ppm com um pequeno ombro a -102 ppm (Figura 46 e e f). Nas amostras em temperatura inferiores (Figura 46 a,b,c e d) os espectro ficam largos a medida que a temperatura diminui e pequenos grupos relacionados a átomos de sílica Q¹, Q² e principalmente Q³ aparecem. Segundo Sousa (2017), as espécies, Q², Q³ e Q⁴ representam Si(-O-Si)₂(OH)₂, Si(-O-Si)₃(OH) e Si(-O-Si)₄. O sinal de ressonância mais intenso a - 111 ppm pode ser atribuído a unidades Q⁴ correspondentes a grupos siloxanos. Os picos em - 102 e - 90 ppm são atribuídos às unidades Q³ e Q², respectivamente. A ressonância Q³ e Q² correspondem a grupos hidroxila ligados à superfície da sílica formando os grupos silanóis isolados e geminal.

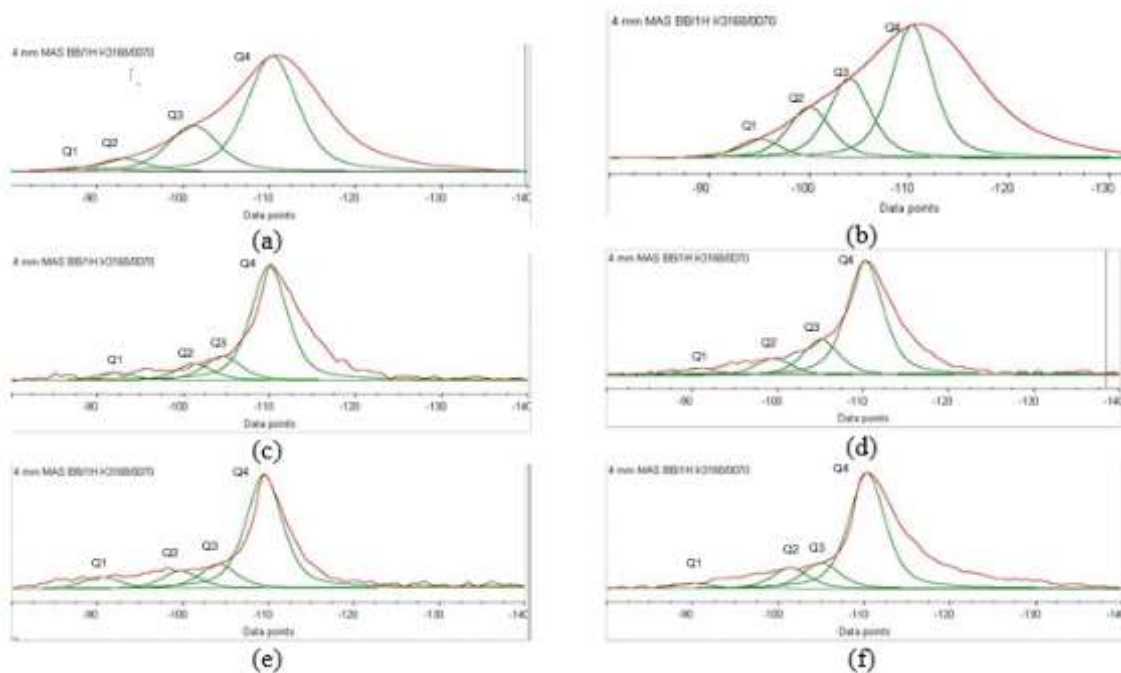


Figura 46: Espectros de RMN (^{29}Si): (a) CCA 600 5S, (b) CCA 600 5M, (c) CCA 900 5S, (d) CCA 900 5M, (e) CCA 1100 5S, (f) CCA 1100 5M.

A relação Q^3/Q^4 nos dá a proporção de grupos de sílica reativos (Q^3) em função dos grupos estáveis (Q^4). Esse comportamento é apontado também por Gao e Brouwres (2017) que sugere a mesma relação. Nesse quesito a amostra CCA 600 5M apresentou o maior valor se aproximando das amostras altamente reativas comerciais analisadas: Sílica ativa (0,72) e CCA comercial (0,50). A Tabela 27 apresenta todos os resultados de Q^3/Q^4 das amostras de CCA's produzidas em laboratório

Tabela 27: Quantificação de grupos Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 por RMN das amostras do grupo II.

Amostra	RMN				
	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3/Q^4
CCA 600 5S	1,08%	5,70%	25,05%	68,17%	0,37
CCA 600 5M	5,16%	18,22%	28,79%	47,83%	0,60
CCA 900 5S	2,74%	8,69%	13,67%	74,91%	0,18
CCA 900 5M	3,08%	9,04%	20,01%	67,87%	0,29
CCA 1100 5S	5,36%	9,23%	13,38%	72,03%	0,19
CCA 1100 5M	1,82%	10,47%	15,10%	72,61%	0,21

4.2.7 Avaliação qualitativa pela espectroscopia de infravermelho (IR)

De forma geral os espectros das adições comerciais apresentaram as seguintes bandas principais (Figura 47): uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H de grupos OH ligados à superfície das partículas de adições e à água adsorvida; uma banda em torno de 1600 cm^{-1} também ligado a água. E as bandas e 1100 cm^{-1} característica do estiramento simétrico Si-O-Si (grupos siloxanos), e 950 cm^{-1} atribuído ao estiramento Si-O (silanóis isolados e vicinais). Este comportamento é o mesmo encontrado por Sousa (2017) em amostras de nanossílica. A sílica ativa apresentou o maior pico (vale) na região de grupos silanóis (reativos). O metacaulim por outro lado apresentou o menor conteúdo. Esse resultado está ligado à sua composição química que apresenta o menor conteúdo de sílica do que as demais adições.

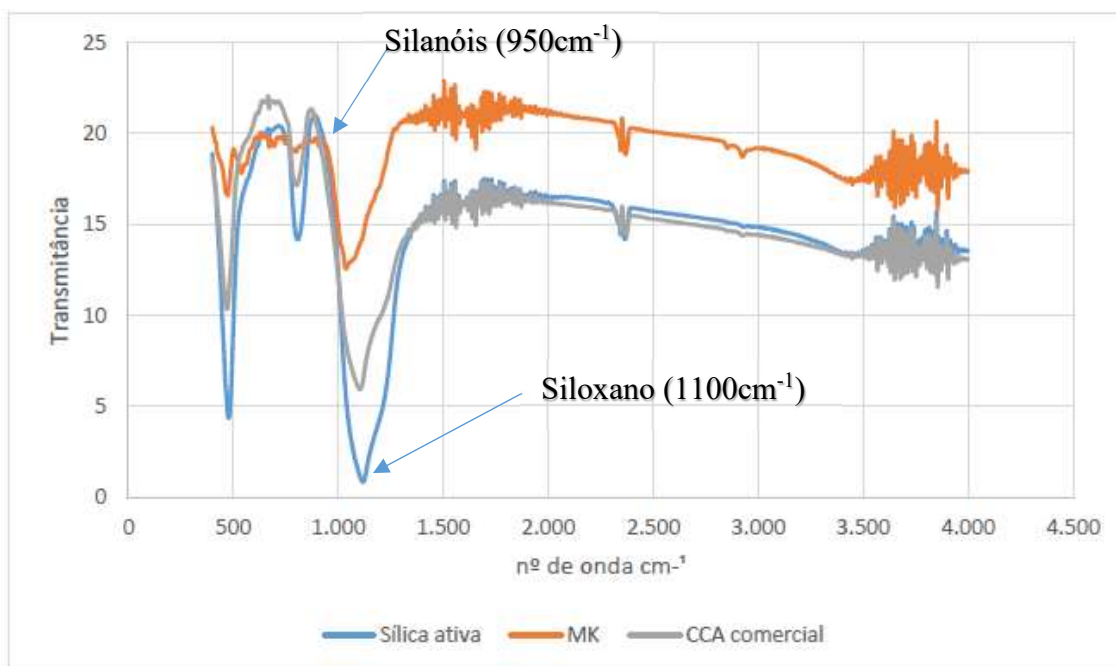


Figura 47: Espectros de IR das amostras de adições minerais altamente reativas do grupo I.

A amostra de metacaulim obteve as menores intensidade referente ao grupo siloxanos, localizados em 1100 cm^{-1} e 470 cm^{-1} . Esse resultado confere com as análises de RMN que apontou a maior presença de grupos reativos silanóis e uma relação Q^3/Q^4 maior que 1. Os aspectos estruturais dos principais minerais identificados nos resíduos

iniciais foram: caolinita com bandas de frequência (O-H) localizadas a 3697, 3656 e 3621 cm^{-1} ; uma banda de alta intensidade correspondente à presença da água não estruturalmente combinada (O-H) a 3600 cm^{-1} e as vibrações de Si-O em 1032 e 1010 cm^{-1} e para quartzo a 1080 cm^{-1} . Esse mesmo comportamento foi encontrado por Frias *et al.* (2012) em amostras com composição similar.

De forma geral os espectros das CCA's produzidas em laboratório apresentaram as seguintes bandas principais (Figura 48, Figura 49 e Figura 50): As bandas próximas de 1100 cm^{-1} e 800 cm^{-1} característica do estiramento simétrico Si-O-Si (grupos siloxano), e 950 cm^{-1} atribuído ao estiramento Si-O de grupos silanóis isolados e geminais. Nota-se que todas as amostras tiveram picos de estiramento simétrico, ou seja, cristalinos ligados a grupos siloxanos.

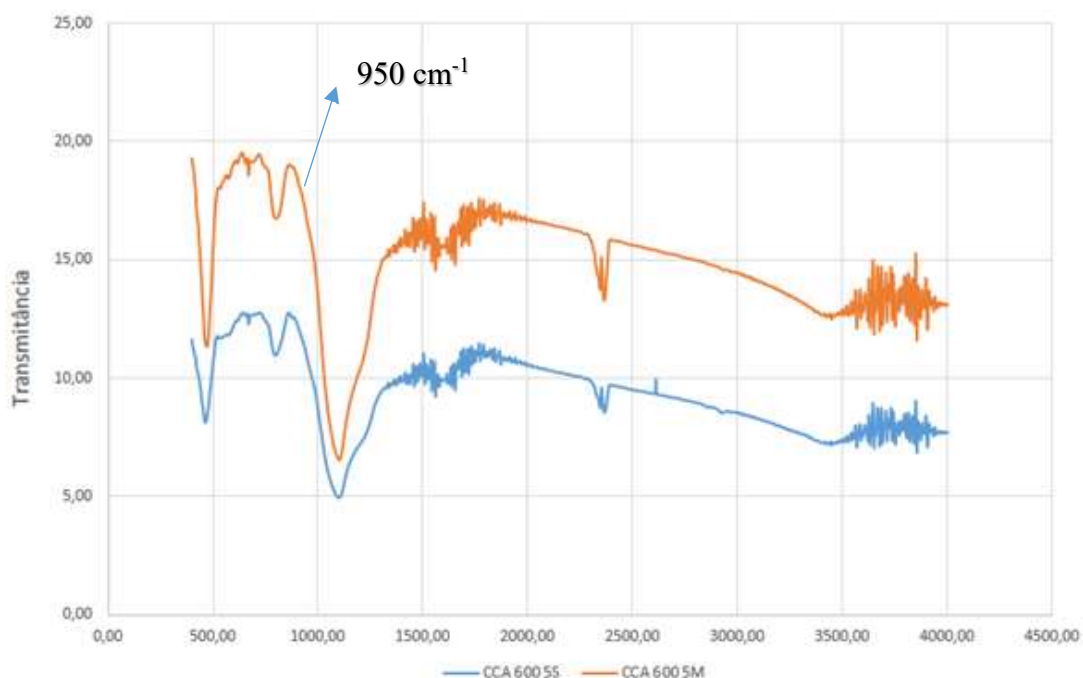


Figura 48: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 600 5S e CCA 600 5M produzidas em laboratório.

Na Figura 49, observa-se que o aumento do tempo de moagem das CCA's 900°C diminuiu a transmitância da amostra na banda de posição 1100 cm^{-1} (siloxanos) e houve

um pequeno aumento na transmitância dos grupos silanóis (950cm^{-1}). Segundo Madsen et al. (2011) isso ocorre porque a moagem é capaz de tornar grupos silanóis internos em grupos silanóis superficiais. Nas amostras de CCA 1100° , mostrada na Figura 50, há ampla predominância dos grupos siloxanos, semelhante ao que pode ser observado pela técnica de RMN.

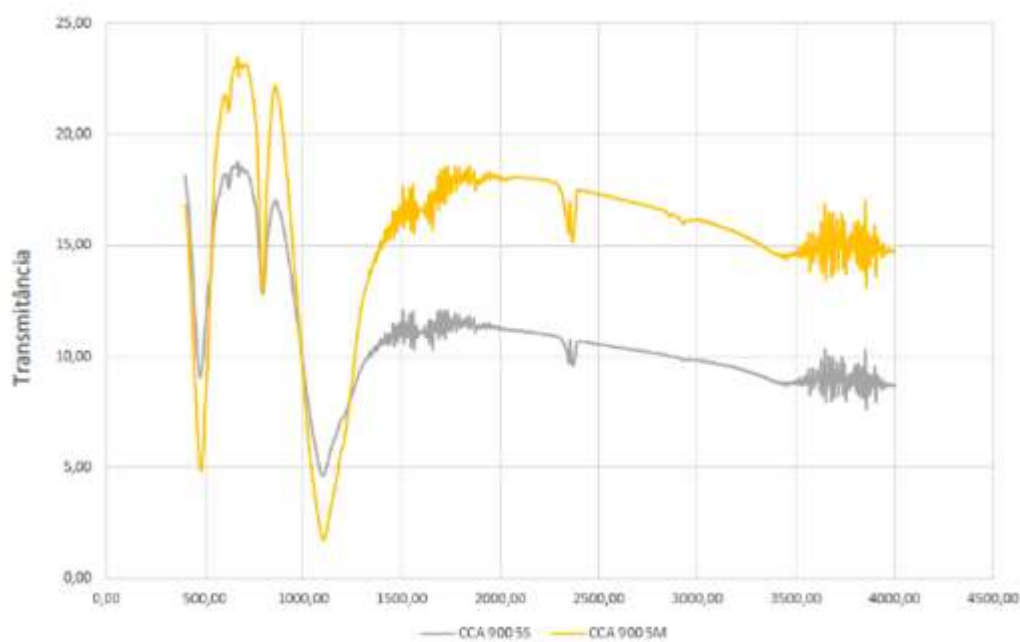


Figura 49: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 900 5S e CCA 900 5M produzidas em laboratório.

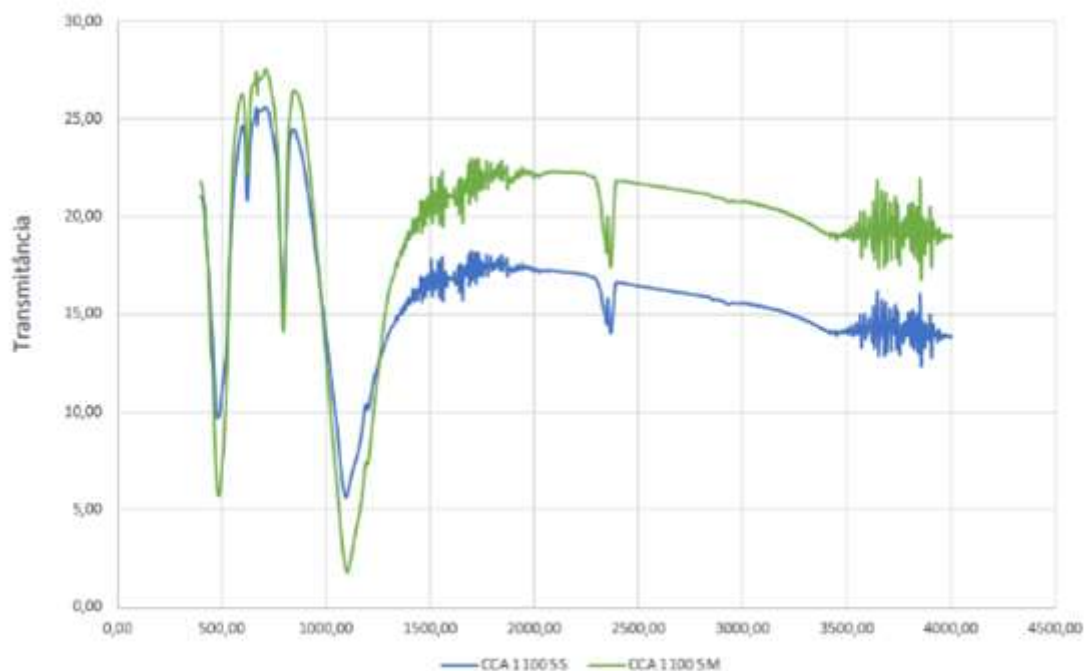


Figura 50: Espectro da espectroscopia no IR das amostras de CCA 1100 5S e CCA 1100 5M produzidas em laboratório.

4.2.8 Comparação dos resultados entre os métodos de avaliação do teor de sílica amorfa.

A Tabela 28 apresenta todos os teores de sílica amorfa encontrado pelos diferentes métodos de comparar e analisar.

Tabela 28: Resultado de todas as técnicas de avaliação da sílica amorfa das amostras do grupo I.

Amostras	Teor de sílica amorfa				RMN
	Método de Payá (%)	UNE 80225:2012 (%)	DRX-semiquantitativo (%)	DRX-Método de Rietveld (%)	Q ³ /Q ⁴
SA	92,54	89,33	91,37	92,54	0,72
MK	27,51	35,62	57,14	32,03	1,19
CCA comercial	53,45	93,09	90,13	76,96	0,50

Os métodos utilizados para avaliação do teor de sílica amorfo se baseiam por propriedades diferentes da matéria. Os métodos da difração se baseia pela reflexão dos raios X, os métodos químicos baseiam-se pelos íons livres disponíveis para ligação e as espectroscopias pelas estruturas de ligação. O método químico da UNE 80225:2012 apresentou a maior variação de resultado para a amostra de CCA comercial em relação ao método de Payá. Com isso a metodologia de Payá et al. (2001) seria a mais adequando para avaliação das amostras estudadas. O RMN conseguiu avaliar os tipos de grupos reativos de sílica presentes em todas as amostras.

A amostra de sílica obteve valor máximo tanto no método de Rietveld como no método químico de Payá. A espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si mostrou que todas as amostras altamente reativas apresentaram grupos silanóis do tipo Q^3 , grupos de sílica reativos. A maior proporção de grupos Q^3 em relação ao grupo siloxano (Q^4 – grupos estáveis) foi obtido pelo metacaulim que também apresentou composição maiores de grupos Q^1 e Q^2 .

Observa-se que em todos os métodos a SA obteve os maiores teores de sílica amorfa em relação aos demais. O metacaulim por outro lado apresentou baixa desempenho nos métodos químicos o que pode ter sido provocado pela presença de grupos silanóis menos reativos e pela sua composição com menor teor de sílica, comportamento semelhante encontrado pelo método de Rietveld. A CCA comercial apresentou teor de sílica amorfa pelo método de Payá bem inferior as demais técnicas, mas com ampla composição de grupos reativos pela espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si .

A Tabela 29 apresenta todos os teores de sílica amorfa encontrado pelos diferentes métodos de comparar e analisar as CCA's do grupo II. Os resultados do teor de sílica amorfa pelo método da UNE 80225:2012 foram fora do esperado, com valores bem acima principalmente para amostras cristalinas. A CCA 600 5M apresentou os maiores teores de sílica amorfa e a maior relação Q^3/Q^4 . As CCA's IA apresentaram sempre os valores intermediários de teor de sílica amorfa, inclusive na relação Q^3/Q^4 . Essas amostras também apresentaram na maioria das técnicas uma tendência de aumentar o teor de sílica amorfa com o aumento do tempo de moagem. A CCA 600 5M e a CCA 600 5S apresentaram comportamento semelhante CCA comercial analisada como adição mineral altamente reativa.

As amostras com baixo teor de sílica amorfa (CCA's BA) apresentaram em todas as técnicas baixos teores de conteúdo amorfo, com exceção do método químico da UNE 80225:2012.

Tabela 29: Resultado das análises do teor de sílica amorfa das amostras do grupo II.

Amostras	Teor de sílica amorfa				RMN
	Método de payá	UNE 80225:2012	DRX-semiquantitativo	Método de Rietveld	Q3/Q4
CCA 600 5S	50,00	73,75	99,23	82,46	0,37
CCA 600 5M	53,00	69,77	100	81,25	0,6
CCA 900 5S	18,80	88,43	33,87	26,92	0,18
CCA 900 5M	34,1	83,76	41,74	35,33	0,29
CCA 1100 5S	2,9	86,2	0	2,04	0,19
CCA 1100 5M	5,2	90,93	1,5	7,47	0,21

4.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

A atividade pozolânica pode ser avaliada por métodos diretos e indiretos. Nesta pesquisa foram utilizados os métodos diretos pelo o ensaio de Chapelle Modificado e a Dissolução Saturada de Cal (DSC) e indiretos com o índice de desempenhos aos 7 dias. Os resultados desses três métodos estão descritos a seguir.

4.3.1 Ensaio de Chapelle Modificado

Na Tabela 30 serão apresentados os resultados dos ensaios de atividade pozolânica pelo ensaio de Chapelle modificado que avaliou o consumo de hidróxido de cálcio das adições minerais altamente reativas.

Tabela 30: Resultado do ensaio de Chapelle modificado as amostras do grupo I (Andrade, 2017)

Chapelle modificado	
Amostra	Consumo de Hidróxido de Calcio mg Ca (OH) ₂ /g
Sílica ativa	1490,00
MK	1321,00
CCA comercial	904,00

Todas as adições minerais avaliadas podem ser consideradas altamente reativas, pois ultrapassaram o limite mínimo de 750 mg de Ca(OH)₂/g (ABNT NBR 15894-1:2010). Segundo Rêgo (2015) e Jiang (2015) esses valores são influenciados pela alta reatividade dessas adições e está associada a estrutura química e também ao tamanho das partículas. A Tabela 31 apresenta o diâmetro médio das partículas com os resultados de consumo de Hidróxido de Cálcio.

Tabela 31: Consumo de Hidróxido de Cálcio versus o tamanho médio das partículas das adições minerais do grupo I (Andrade, 2017).

Amostras	Chapelle modificado	Diâmetro médio
	mg Ca(OH) ₂ /g amostra	(μ m)
SA	1.490,00	15,45
MK	1321,00	29,07
CCA Comercial	904,00	35,7

Nota-se que mesmo com diâmetros relativamente elevados as adições comerciais estiveram com consumo de hidróxido de cálcio elevado. A sílica ativa que apresentou o menor diâmetro entre as três adições comerciais estudadas apresentou a maior atividade pozolânica por esse ensaio. Isso corrobora com ideia de que as partículas de sílica possam ter se aglomerado e ter modificado os resultados de granulometria. A CCA comercial junto com sílica apresentou os maiores consumos de hidróxido de cálcio. Hoppe *et al.* (2017b) encontrou resultados semelhantes e ele atribuiu esses valores a alta superfície específica encontrada também pelo ensaio de BET.

O maior consumo de hidróxido de cálcio foi obtido pela sílica ativa que em todos os ensaios de teor de sílica amorfa apresentou maior desempenho. O metacaulim, apesar

de ter apresentado o menor consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle entre as adições altamente reativa e no teor de sílica amorfa pelos métodos químicos, apresentou consumo de CH semelhante à da sílica ativa. Esse comportamento pode ser atribuído a junção da fração reativa da sílica e também dos óxidos de alumínio contido nele (Jiang *et al.*, 2015).

A Tabela 32 apresenta os valores do ensaio de Chapelle Modificado para as seis CCA's analisadas do grupo II.

Tabela 32: Resultados do Ensaio de Chapelle modificado para CCA's do grupo II (Pinheiro, 2016)

Método de Chapelle Modificado	
Amostra	Consumo de Hidróxido de Cálcio mg Ca (OH)₂/g
CCA 600 5S	954,00
CCA 600 5M	1.260,00
CCA 900 5S	763,00
CCA 900 5M	1.136,00
CCA 1100 5S	347,00
CCA 1100 5M	759,00

Observa-se que o consumo de Ca(OH)₂ está intimamente ligada ao tamanho do grão e a temperatura de combustão. Todas as amostras apresentaram o aumento da atividade pozolânica com a diminuição do tamanho do grão considerando as mesmas temperaturas. Esse comportamento é apontado por Cordeiro *et al.* (2011), Rêgo *et al.* (2015a) e Pinheiro (2016).

As CCA's aumentaram consideravelmente sua atividade altamente pozolânica após a moagem de 5 minutos, todas tornaram altamente pozolânicas, pois conseguiram ultrapassar o consumo de 750mg/g de hidróxido de cálcio (ABNT NBR 15894-1:2010). A Tabela 33 apresenta os valores de atividade pozolânica versus o tamanho do diâmetro médio das partículas. Os diâmetros médios menores apresentaram alto consumo de hidróxido de cálcio. Segundo Dal Molin (2008) o efeito físico da CCA's relacionado a finura também é um fator que favorece as reações químicas funcionando como pontos de nucleação.

Tabela 33: Consumo de hidróxido de cálcio em função do diâmetro médio das CCA's do grupo II.

Amostras	Consumo de Ca(OH) ₂ /g amostra	Diâmetro Médio (µm)
CCA 600 5S	954,00	27,67
CCA 600 5M	1.260,00	6,94
CCA 900 5S	763,00	19,63
CCA 900 5M	1.136,00	5,78
CCA 1000 5S	347,00	21,85
CCA 1100 5M	759,00	5,95

As análises dos resultados de atividade pozolânica realizada pelo método de Chapelle modificado apontam que as amostras com maiores teores de sílica amorfa apresentaram os maiores índices de atividade pozolânica. O teor de sílica amorfa das CCA's 900°C que foram tidas como IA, apresentaram índices pozolânicos pelo método de Chapelle Modificado próximos as amostras AA de 600°C, principalmente no tempo de moagem de 5 minutos.

Outra observação importante é que os maiores consumos de hidróxido de cálcio pertenceram as três maiores relações Q³/Q⁴ atribuídos as CCA's AA e a CCA 900 5M (Tabela 34). A proporção dos grupos Q² das amostras assim como o consumo de hidróxido de cálcio aumento com o aumento do tempo de moagem, principalmente nas amostras com temperaturas de calcinação mais baixas.

Tabela 34: Consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado x relação Q³/Q⁴ e os teores de grupos Q¹, Q², Q³ e Q⁴ do grupo II.

Amostra	RMN					Chapelle modificado
	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ³ /Q ⁴	Consumo de mg hidróxido de cálcio/g
CCA 600 5S	1,08%	5,70%	25,05%	68,17%	0,37	954,00
CCA 600 5M	5,16%	18,22	28,79%	47,83%	0,60	1260,00
CCA 900 5S	2,74%	8,69%	13,67%	74,91%	0,18	763,00
CCA 900 5M	3,08%	9,04%	20,01%	67,87%	0,29	1136,00
CCA 1100 5S	5,36%	9,23%	13,38%	72,03%	0,19	347,00
CCA 1100 5M	1,82%	10,47	15,10%	72,61%	0,21	759,00

4.3.2 Índice de desempenho (ID) aos 7 dias

O potencial reativo das adições minerais, obtido pelo método indireto preconizadas pelas normas ABNT NBR 13956-3:2012 (Sílica ativa) e ABNT NBR 15894:2010 (Metacaulim), está baseado na determinação da carga de ruptura à compressão de corpos de prova moldados com proporção de mistura volumétrica dos materiais particulados fixa, já que as argamassas, no estado fresco, devem apresentar um índice de consistência pré-estabelecido.

A Tabela 35 apresenta os índices de desempenho de resistência à compressão das argamassas contendo as adições minerais altamente reativas (grupo I). As argamassas contendo CCA comercial, sílica ativa e metacaulim atingiram a resistência à compressão mínima (105%) preconizada pela ABNT NBR 12.653:2015 e, portanto, com base na metodologia de avaliação da atividade pozolânica proposta pela ABNT NBR 5.751:2015, são classificadas como materiais pozolânicos passíveis de incorporação na composição de cimento Portland composto ou pozolânico.

Tabela 35: Índice de desempenho das amostras de adições minerais do grupo I (Andrade, 2017).

Amostra	Índice de desempenho aos 7 dias (%)
SA	110,9
MK	117,2
CCA comercial	106,8

Segundo Rêgo (2014) e Andrade (2017), além do efeito pozolânico, o índice de desempenho pode ser influenciado pelo efeito filer descritos também por Dal Molin (2011). Observa-se que o metacaulim apresentou o maior índice de desempenho aos 7 dias seguido da SA e da CCA comercial.

A Tabela 36 apresenta os índices de desempenho de resistência à compressão das argamassas contendo as diferentes adições minerais de CCA produzidas em laboratório (grupo II) em comparação ao método de Chapelle modificado. Todas argamassas

contendo CCA's com tempo de moagem de 5 minutos superaram a resistência à compressão da argamassa de referência.

Tabela 36: Resultado de índice de desempenho aos 7 dias para as CCA's versus Método de Chapelle modificado do grupo II.

ID aos 7 dias x Chapelle		
Amostra	Consumo de mg Ca (OH)2/g	ID aos 7 dias
CCA 600 5S	954,00	98,00%
CCA 600 5M	1.260,00	137,00%
CCA 900 5S	763,00	96,00%
CCA 900 5M	1.136,00	113,00%
CCA 1100 5S	347,00	98,00%
CCA 1100 5M	759,00	110,00%

No índice de desempenho, o efeito além de químico, também é físico. Dessa forma, o tamanho das partículas tem maior influência. As amostras com tempo de moagem de 5 minutos apresentaram índices de desempenhos maiores, principalmente para a CCA 600 5M. Esse comportamento é justificado pelo acúmulo de efeitos físicos e químicos. Hoppe Filho *et al.* (2012) observou o mesmo comportamento em suas análises em CCA's

As amostras com teores baixos de sílica amorfa conseguiram superar resistência a compressão da argamassa referência graças ao efeito físico das partículas. A amostras CCA 600 5M que apresentou as melhores avaliações do teor de sílica amorfa obteve o maior índice de desempenho. A amostra CCA 1100 5M mostrou superar a argamassa de referência apenas com o efeito microfíler e pouca atividade pozolânica.

4.3.3 Dissolução saturada de cal (DSC)

Para estudar a atividade pozolânica destes materiais, utilizou-se um método acelerado. O teste consistiu em colocar os diferentes materiais pozolânicos em contato com uma solução de cal saturada a 40 ± 1 ° C durante 1 dia, 3 dias, 7 dias, 28 dias e 90 dias. No final desse tempo, a concentração de CaO na solução foi estabelecida. A cal fixa (mmol/L) foi obtida pela diferença entre a concentração na solução de cal saturada

(17,69 mmol/L) e o CaO encontrado na solução em contato com a amostra, no final do período dado.

Os resultados de DSC das amostras do grupo I são apresentados na Figura 51. Na primeira idade (1 dia) a sílica ativa apresentou o maior conteúdo de cal fixado (13,57 mmol/l). Na mesma idade o metacaulim apresentou o consumo de 4,99 mmol/l e a CCA, 9,05 mmol/l. Aos 3 dias a CCA comercial aproxima o teor de cal fixado ao da sílica ativa enquanto que o metacaulim mantém um valor bem inferior (6,7 mmol/l). Aos 7 dias o teor fixado pelo metacaulim dobra de valor em relação a idade de 3 dias e se aproxima das demais adições. Esse comportamento do metacaulim é observado por Jiang *et al.* (2015) que aponta que a reatividade do MK melhora após 7 dias. Aos 28 dias o teor de cal fixado de todas as amostras se estabilizam e chegam próximas ao valor limite (17,69mmol/L) aos 90 dias.

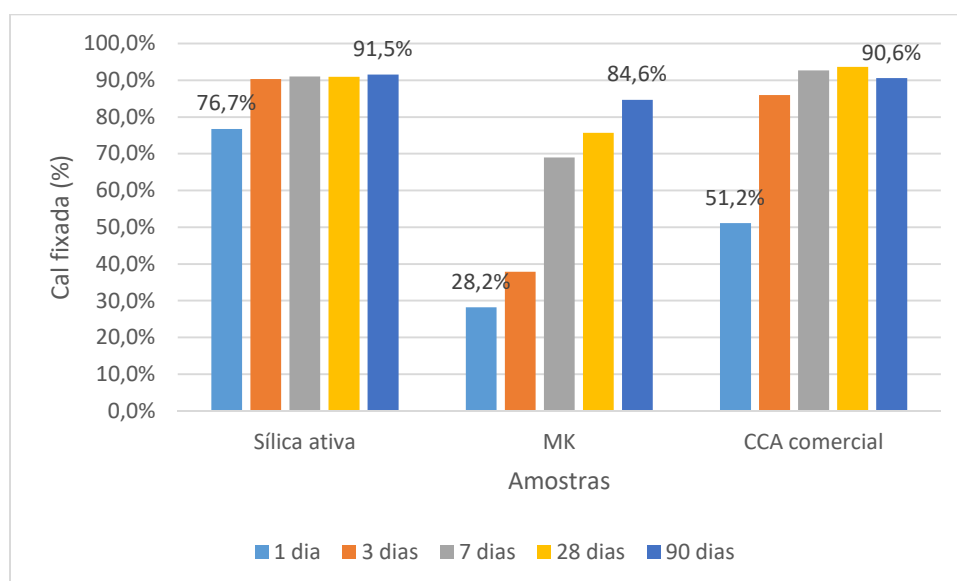


Figura 51: Dissolução saturada de cal das amostras de adições minerais altamente reativas comerciais (grupo I).

A composição mineralógica dos produtos da reação pozolânica das amostras, que foram inseridas na solução saturada de cal, durante 1, 3, 7, 28 e 90 dias, foram avaliadas por difração de raios X. Os padrões de DRX da amostra de sílica ativa submetida ao ensaio de DRX é apresentado na Figura 52.

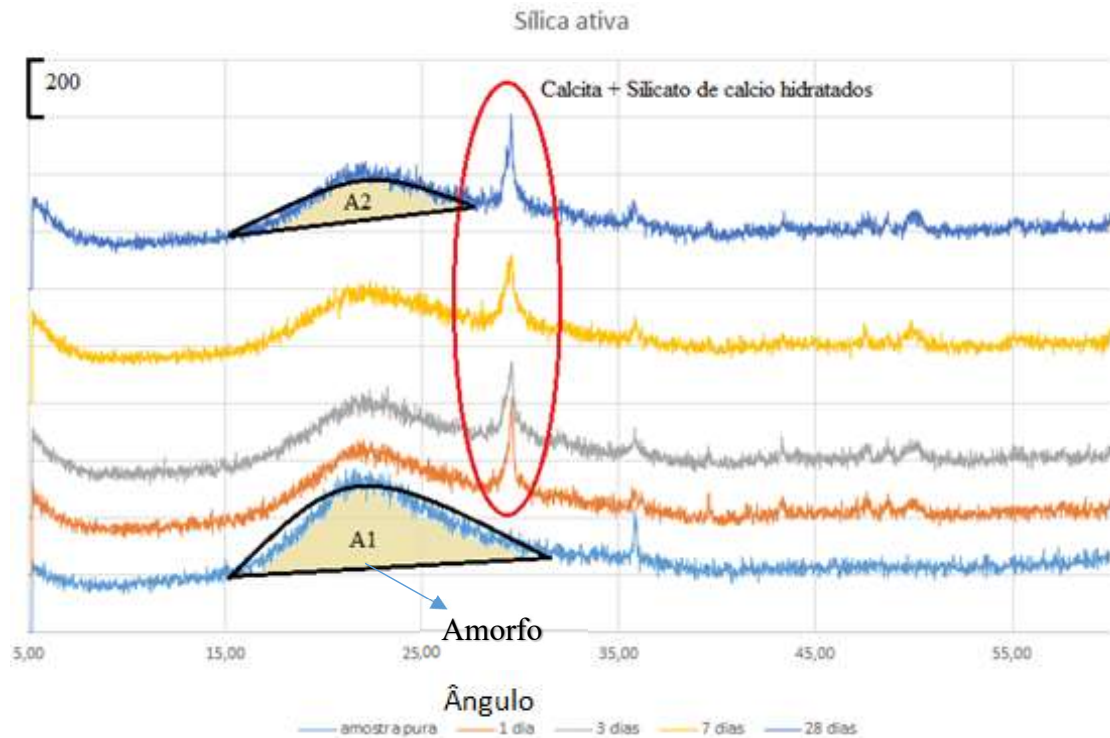


Figura 52: Padrão DRX para amostra da SA comercial inseridas em solução saturada de cal ao longo do tempo.

No primeiro dia observa-se a formação de um pico cristalino ($2\theta \approx 30^\circ$) referente a calcita e silicatos de cálcio hidratados (Medeiros et al, 2015). Observa-se também que o banda amorfa da amostra diminuiu no decorrer do tempo, a área amorfa A1 é maior que a área amorfa A2, o que conota que parte da fração amorfa, mas não toda, foi consumida na reação pozolânica.

No padrão de DRX dos produtos da reação pozolânica da CCA comercial ocorre de forma semelhante a sílica ativa, mas com o padrão cristalino da cristobalita mantido em idades avançadas, ou seja, essa fase inerte. Há o surgimento do pico da calcita, semelhante ao que acontece na sílica ativa em $2\theta \approx 30^\circ$, e a fase amorfa diminui em relação a amostra pura, ou seja, parte do material amorfo reagiu. Na amostra de 28 dias apresenta dois picos que não ocorre nas demais amostras, provavelmente oriundos de uma contaminação do material.

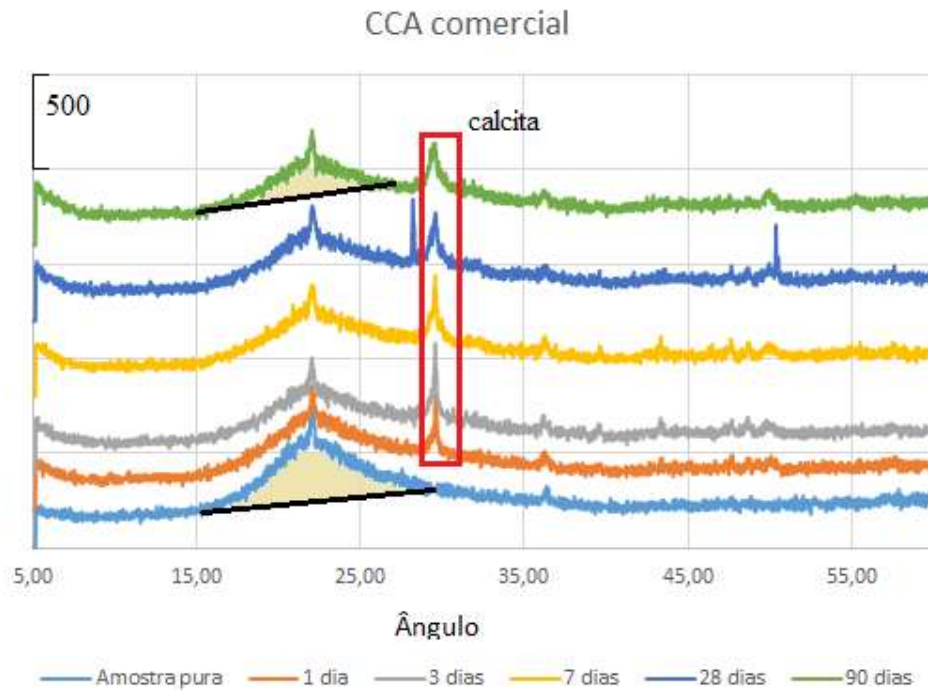


Figura 53: Padrão DRX para amostra do CCA comercial afundada em solução saturada de cal ao longo do tempo.

Já para o MK é observado a formação de monosulfoaluminato (C_4AsH_{12}) próximo aos ângulos de 22° em idades avançadas e formação cálcio aluminatos hidratados (C_4AH_{13}) nos ângulos de $2\Theta = 26,8^\circ$, especialmente na idade de 90 dias na Figura 54. Esses mesmos picos foi encontrado Rojas *et al.* (2006) e Medeiros *et al.* (2015). Observa-se também que o pico do quartzo se mantém inalterado durante todas as idades.

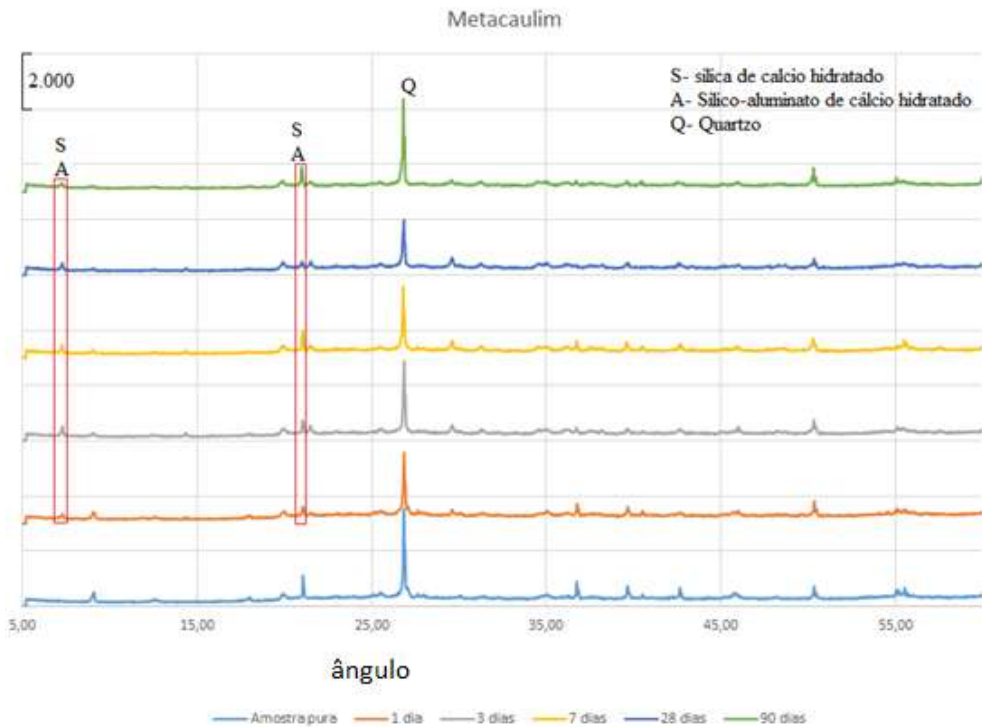


Figura 54: Padrão DRX para amostra do MK comercial afundada em solução saturada de cal ao longo do tempo.

A seguir, na Figura 55, serão apresentados os resultados de Dissolução Saturada de cal (DSC) para as amostras do grupo II.

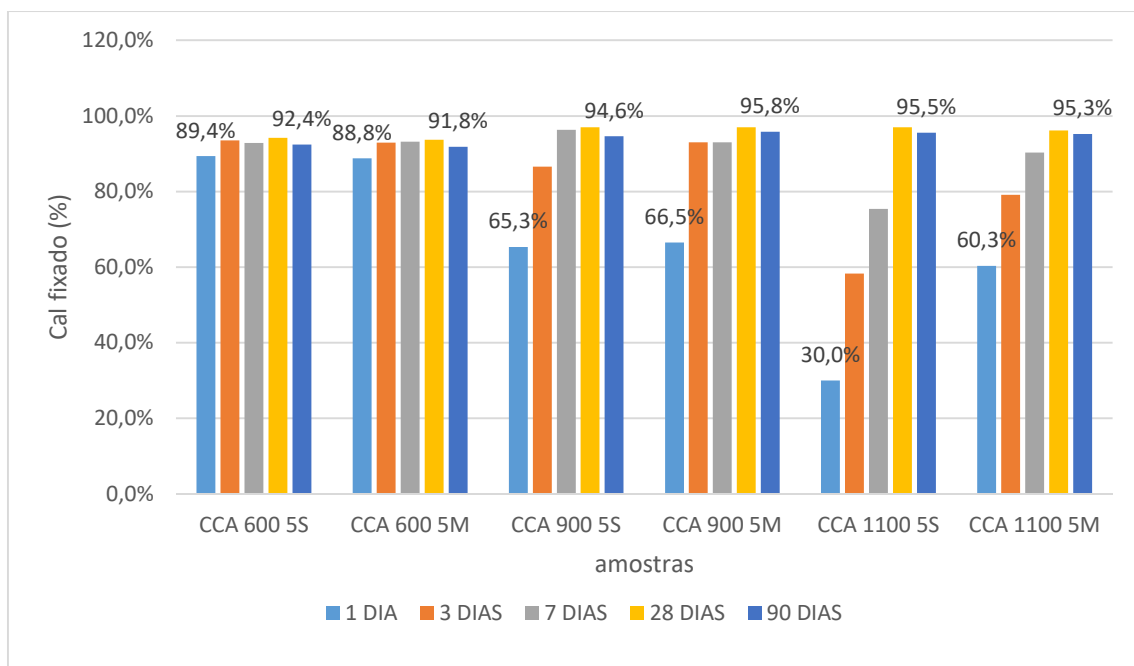


Figura 55: Resultado de DSC para as CCA's o grupo II.

Na idade de 1 dia as amostras de CCA's 600°C apresentaram um teor de cal fixado superior a 15mmol/L. Ou seja, nessas amostras houve uma reação acelerada com formação de C-S-H. As amostras de CCA 1100°C apresentaram os menores teores de cal fixada para o primeiro dia, no entanto o efeito da moagem foi muito significativo sobre o teor de cal fixado para a amostra de 5 minutos, no primeiro dia o valor para CCA de 5 segundos foi de 5,31 mmol/L enquanto para amostras de 5 minutos foi de 10,67 mmol/L. As CCA 1100°C tiveram uma fixação de cal lenta nas primeiras idades, principalmente a CCA 1100 5S, mas aos 28 dias a fixação de cal para todas as amostras foram semelhantes. O teor de cal fixado nas CCA's 900°C mantiveram o mesmo padrão não importando o tempo de moagem.

A composição mineralógica dos produtos da reação pozolânica das amostras de CCA's, que foram inseridas na solução saturada de cal, durante 1,3, 7, 28 e 90 dias, foram avaliadas por difração de raios X. Os padrões de DRX das amostras de CCA 600 5S e CCA 600 5M é apresentado na Figura 56 e Figura 57. O resultado é semelhante a CCA comercial analisada. Logo na primeira idade (1 dia) há a formação acelerada de C-S-H e calcita ($2\theta \approx 29^\circ$) (Medeiros *et al.*, 2015). A banda amorfa dessa mesma amostra diminui com tempo da mesma forma que a CCA comercial e passa a revelar um pico cristalino do quartzo provocado por uma possível contaminação da amostra ($A1 > A2$).

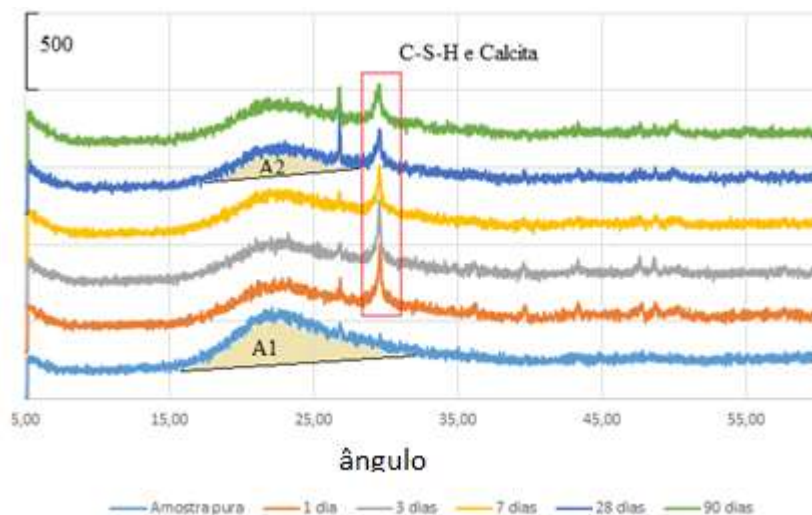


Figura 56: Padrão DRX para amostra de CCA 600 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo

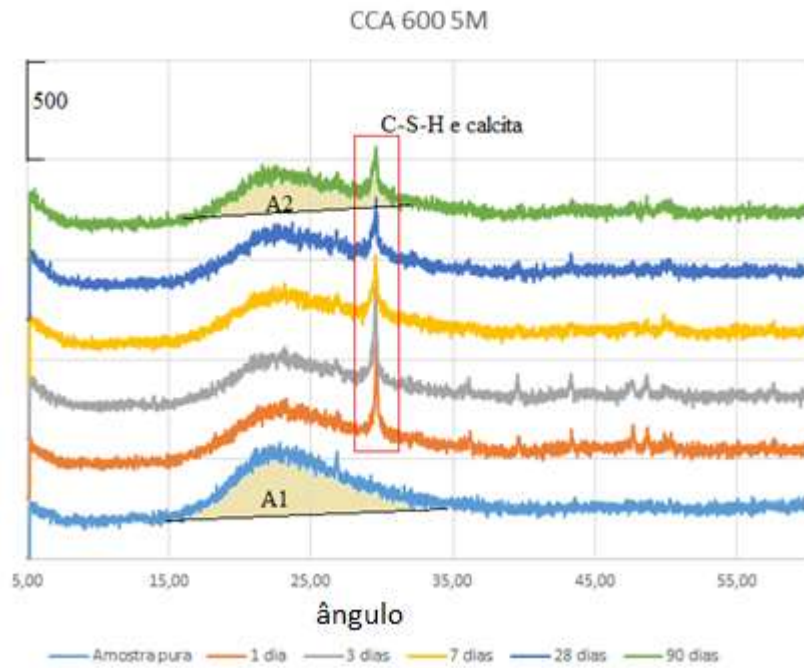


Figura 57: Padrão DRX para amostra de CCA 600 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo.

Nas amostras de CCA 900 5S (Figura 58) há formação maior de C-S-H e calcita na primeira idade, mas com intensidade inferior ao que acontece na amostra de CCA 600 5M. O mesmo comportamento é observado a amostra de CCA 900 5M (Figura 59).

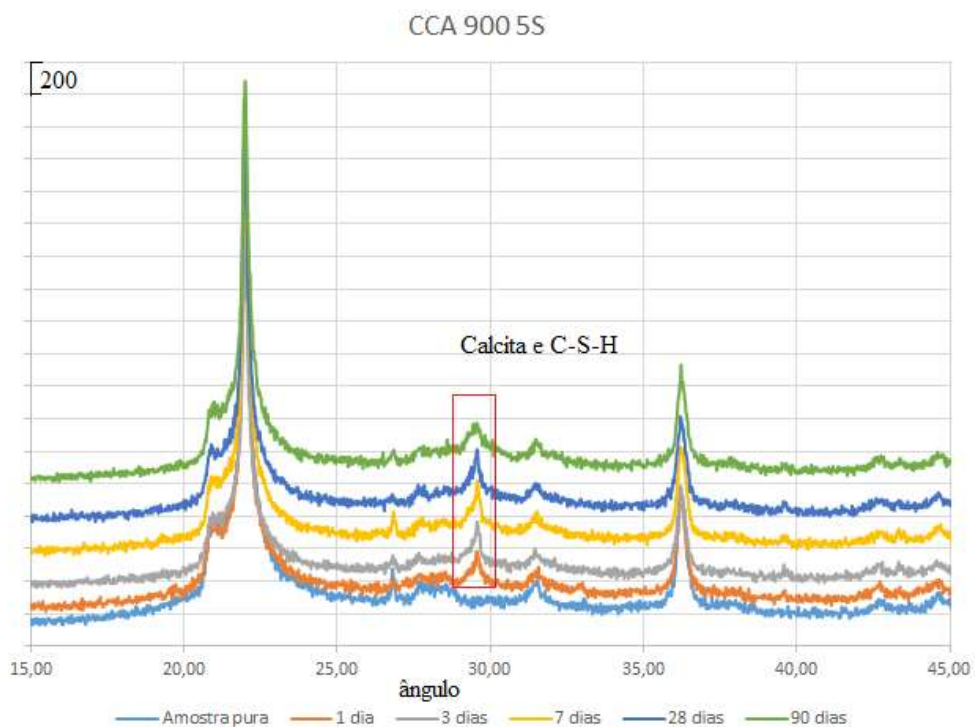


Figura 58: Padrão DRX para amostra de CCA 900 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo

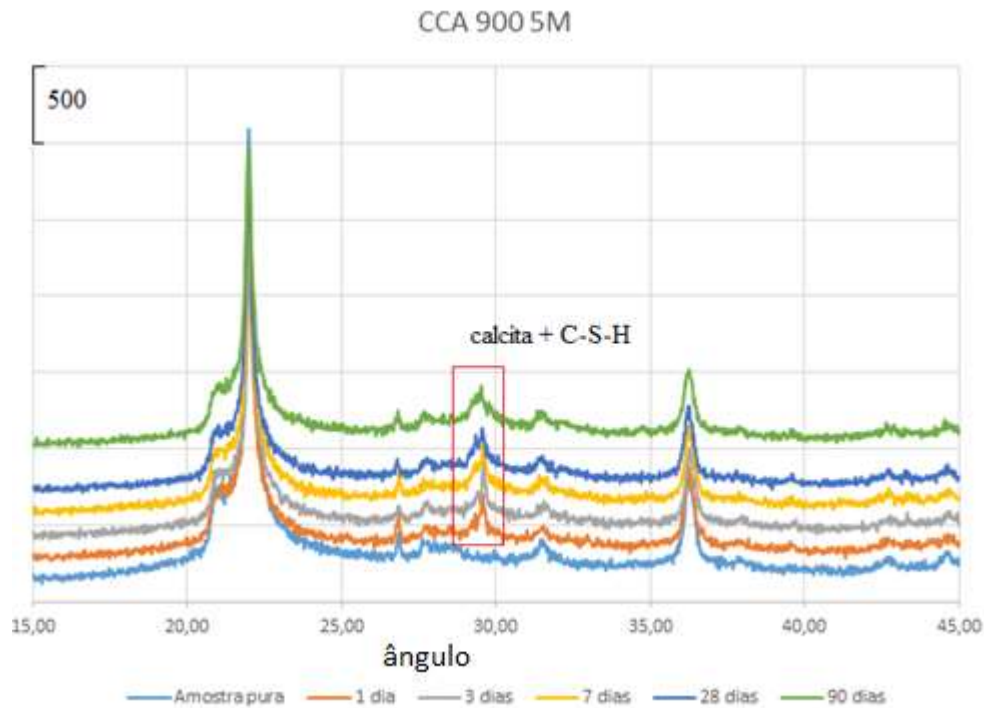


Figura 59: Padrão DRX para amostra de CCA 900 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo

Na amostra de CCA 1100°C (Figura 60) a presença do C-S-H e da calcita só é observado a partir do sétimo dia quando o teor de cal fixado é superior a 13mmol/L. Já para a amostra de CCA 1100 5M o pico do C-S-H formado e da calcita pode ser notado aos 3 dias quando o teor de cal fixado supera 14 mmol/L. Os picos cristalinos dessas amostras não sofreram alterações.

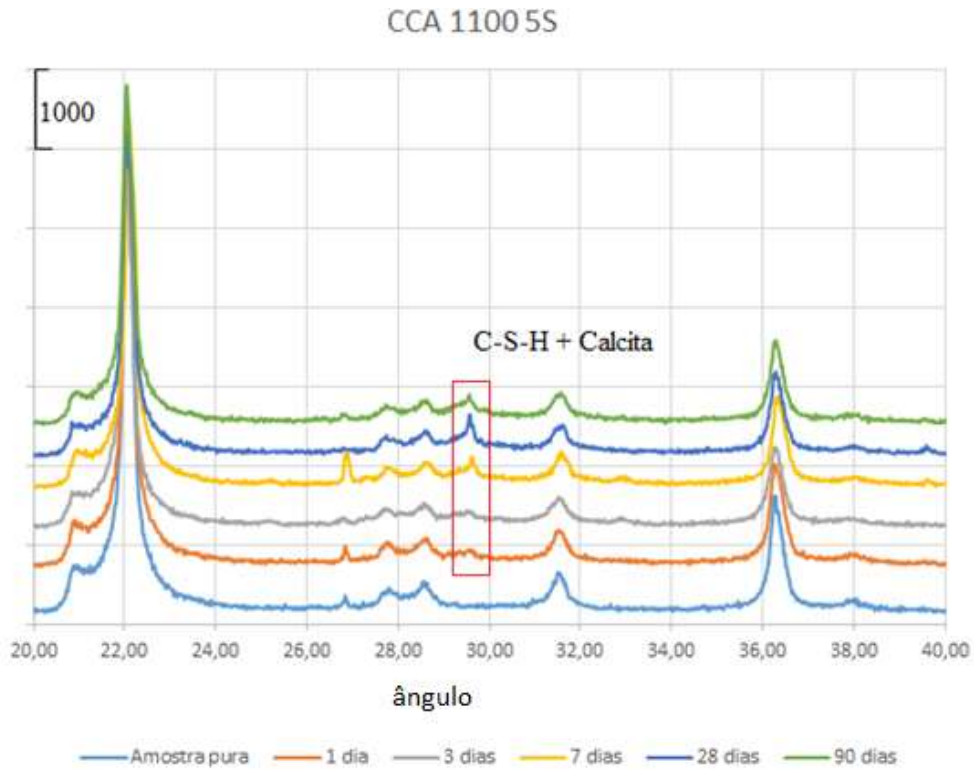


Figura 60: Padrão DRX para amostra de CCA 1100 5S submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo

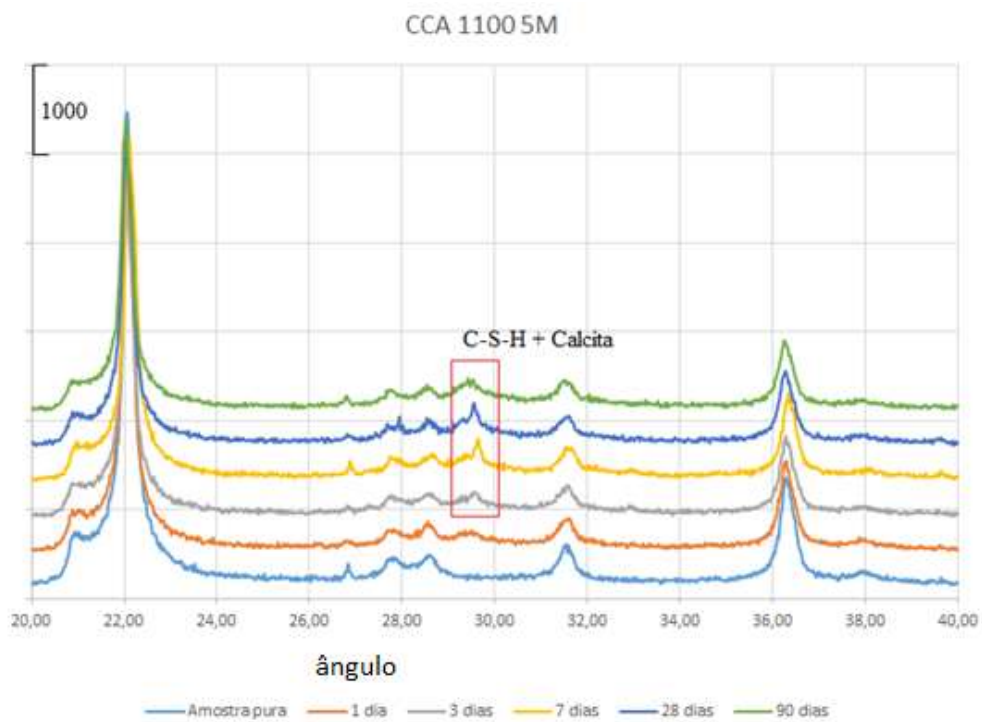


Figura 61: Padrão DRX para amostra de CCA 1000 5M submetida ao ensaio de DSC ao longo do tempo

4.3.4 Comparação entre os diferentes métodos de determinação de atividade pozolânica e as técnicas de avaliação do teor de sílica amorfa.

A Tabela 37 apresenta os resultados de atividade pozolânica por todos os métodos de avaliação utilizados para as amostras do grupo I. A sílica ativa apresentou os maiores resultados de atividade pozolânica entre as amostras, com exceção do índice de desempenho (ID) aos 7 dias. No ID, além dos efeitos químicos da reação pozolânica, também há os efeitos físicos do material. A CCA comercial apresentou o menor valor de consumo de hidróxido de cálcio aliado a um menor índice de desempenho aos 7 dias. Observa-se que a CCA comercial se aproximou da sílica ativa no teor de cal fixado pelo ensaio de DSC após 3 dias de hidratação, mas esse resultado não foi convertido em resistência no ensaio de índice de desempenho aos 7 dias.

Tabela 37: Resultado da atividade pozolânica por todos os métodos avaliados das adições altamente reativas do grupo I.

Atividade pozolânica							
Amostra	Consumo de Hidróxido de Cálcio mg Ca (OH) ₂ /g	Índice de desempenho aos 7 dias (%)	DSC				
			1	3	7	28	90
Sílica ativa	1490,00	110,9	76,7%	90,3%	91,0%	91,0%	91,5%
MK	1321,00	117,2	28,2%	37,9%	69,0%	75,7%	84,6%
CCA comercial	904,00	106,8	51,2%	86,0%	92,7%	93,7%	90,6%

Nota-se que o índice de desempenho do MK aos 7 dias foi o maior apesar da fixação de cal pelo método de dissolução saturada (DSC) ter sido a menor entre as amostras em todas as idades. O consumo de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle Modificado do MK foi de 1321 mg Ca (OH)₂/g, próximo ao resultado da SA (1490 mg Ca (OH)₂/g). Segundo Jiang *et al.* (2015) aos 56 dias a reatividade de SF é muito próxima ao do MK. Pode-se dizer então que a resistência adquirida pela argamassa do metacaulim aos 7 dias foi influenciada por outros fatores em conjunto, como por exemplo o efeito físico. A Tabela 38 apresenta os valores de atividade pozolânica e os resultados da quantificação do teor de sílica amorfa para as amostras do grupo I.

Tabela 38: Atividade pozolânica das amostras altamente reativa em comparação aos teores de sílica amorfa pelos diversos métodos utilizados (grupo I).

Amostra	Atividade pozolânica		Teor de sílica amorfa				
	Consumo de Hidróxido de Cálcio mg Ca (OH)2/g	Índice de desempenho aos 7 dias (%)	Método de Payá (%)	UNE 80225:2012 (%)	DRX-semiquantitativo (%)	Método de Rietveld (%)	RMN Q3/Q4
SA	1490,00	110,9	92,54	89,33	91,37	92,54	0,72
MK	1321,00	117,2	27,51	35,62	57,14	32,03	1,19
CCA comercial	904,00	106,8	53,45	93,09	90,13	76,96	0,50

Na maioria das técnicas realizadas o desempenho pozolânico ficou condicionado ao teor de sílica amorfa. As amostras de SA e CCA comercial apresentaram os maiores teores de sílica amorfa e atividade pozolânicas elevados em todas as técnicas, adições composição ampla de silício. O MK apresentou atividade pozolânica elevado semelhante a SA, no entanto o seu teor de sílica amorfa foi inferior em todas as técnicas devido à sua composição diferenciada das demais amostras. Segundo Murat (1983) o MK apresenta sua atividade pozolânica condicionado ao óxido de sílica e ao óxido de alumínio que são os responsáveis pela formação dos silico-aluminatos de cálcio hidratado (C-A-S-H). Pela espectroscopia por RMN-MAS ^{29}Si a CCA apresentou a menor relação Q^3/Q^4 (proporção de grupos reativos de sílica) em função dos grupos estáveis) e os menores resultados de atividade pozolânica.

A Tabela 39 apresenta o resumo de todos os resultados dos ensaios de atividade pozolânica e teor de sílica amorfa para as amostras do grupo II. A CCA 600 5M e a CCA 900 5M apresentaram os maiores consumos de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado e os maiores valores de índice de desempenho aos 7 dias. No entanto, o teor de sílica amorfa da amostra CCA 900 5M apresenta valores intermediários e sendo classificada por Pinheiro (2016) como teor intermediário de sílica amorfa (IA). A fixação de cal de todas as amostras AA e IA se estabilizaram aos 3 dias em consumos acima de 15mmol/L. O que mostra que o teor de sílica amorfa é importante até certo ponto e que o efeito da finura (físico) também contribui para reação pozolânica já que as amostras de CCA calcinadas a 900°C não apresentaram elevado teores de sílica amorfa mas apresentaram atividade pozolnica de adições altamente reativas pelo método de Chapelle.

Tabela 39: Resultados dos ensaios de atividade pozolânicas das amostras de CCA com diferentes teores de sílica amorfa (Grupo II).

Atividade pozolânica							Teor de sílica amorfa				
Amostra	mg Ca(OH) ₂ /g	ID-7 (%)	DSC (%)					Método de Payá (%)	DRX-semiquantitativo (%)	Método de Rietveld (%)	Q3/Q4
			1 DIA	3 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	90 DIAS				
CCA 600 5S	954,0	98,0	89,4	93,6	92,9	94,2	92,4	50,0	82,24	82,46	0,37
CCA 600 5M	1.260,0	137,0	88,8	92,9	93,2	93,7	91,8	53,0	81,42	81,25	0,6
CCA 900 5S	763,0	96,0	65,3	86,5	96,3	97,0	94,6	18,80	28,49	26,92	0,18
CCA 900 5M	1.136,0	113,0	66,5	93,0	93,0	97,0	95,8	34,1	3	35,33	0,29
CCA 1100 5S	347,0	98,00	30,0	58,3	75,4	97,0	95,5	2,9	0	2,04	0,19
CCA 1100 5M	759,0	110,0	60,3	79,1	90,3	96,2	95,3	5,2	1,5	7,47	0,21

5 CONCLUSÃO

As conclusões deste trabalho foram divididas em dois grupos, de forma similar ao apresentado nos resultados e discussões.

Grupo 1: Adições altamente reativas

A análise do teor de sílica amorfa e da atividade pozolânica das adições minerais comerciais considerando os dados obtidos dos ensaios de caracterização, avaliação do teor de sílica amorfa e da atividade pozolânica, permite as seguintes conclusões:

- A sílica ativa apresentou o maior teor de sílica amorfa em todas as técnicas utilizadas. O metacaulim apresentou teores intermediários entre 27% e 57%, essa variação que ocorreu principalmente nos ensaios de difração está relacionado com sua composição de fases diferente das demais amostras. A CCA apresentou alto teor de sílica amorfa em todas as técnicas com exceção do método de Rietveld.
- O RMN e o infravermelho apontaram que as amostras com elevados conteúdo de sílica na forma de grupos silanóis apresentavam reatividade e atividade pozolânica elevados. E que quanto maior a relação Q^3/Q^4 maior a quantidade de grupos silanóis isolados (reativos), o metacaulim além desses grupos apresentou ampla composição de grupos silanóis menos reativos (Q^1 e Q^2);
- A CCA comercial apresentou alto teor de sílica amorfa semelhante a sílica ativa e aliado a isso apresentou superfície específica BET bem superior as demais amostras.
- A difração de raios X mostrou-se uma técnica eficiente para avaliação da sílica amorfa das adições minerais altamente reativas. O método de Rietveld mostrou-se ser o mais preciso pois elimina o efeito da sobreposição das diversas fases cristalinas contidas no material.
- A técnica de DSC pode avaliar a atividade pozolânica ao longo do tempo. As amostras altamente reativas tiveram reações aceleradas principalmente nas primeiras idades. O metacaulim apresentou os menores teores de cal fixado em todas as idades em comparação as demais amostras.
- As amostras com ampla composição de sílica apresentam atividade pozolânica condicionadas diretamente ao teor de sílica amorfa. O metacaulim apesar de

possuir um valor intermediário de sílica amorfa apresentou elevada atividade pozolânica devido a sua composição com conteúdo de alumínio;

- A maior atividade pozolânica entre a maioria das técnicas utilizadas foi a da sílica ativa que também apresentou o maior teor de sílica amorfa entre as técnicas de avaliação do teor de sílica amorfa.

Grupo 2: CCA's com diferentes teores de sílica amorfa.

A análise do teor de sílica amorfa e da atividade pozolânica das CCA's com diferentes teores de sílica amorfa considerando os dados obtidos dos ensaios de caracterização, avaliação do teor de sílica amorfa e da atividade pozolânica, permite as seguintes conclusões:

- As amostras de CCA's apresentaram composição química semelhantes e granulometria influenciada pelo tempo de moagem. A superfície BET dessas amostras foram maiores nas temperaturas inferiores;
- As técnicas de análises do teor de sílica amorfa, apesar de apresentarem princípios de análises diferentes, apontaram as CCA com tempo de queima de 600 °C como a de maior teor de sílica amorfa entre as CCA's produzidas em laboratório. Exeto pelo método da UNE 80225:2012 que apresentou resultados diferentes dos demais ensaios.
- As técnicas para avaliação da atividade pozolânicas apresentaram bom correlacionamento entre si. A CCA 600 5M apresentou os maiores índices de atividade pozolânica em todos os ensaios enquanto que a CCA 1100 5S apresentou os menores índices em todos.
- CCA's com valores intermediários de sílica amorfa quando submetidas a tempos de moagem maiores apresentaram elevação no teor de sílica amorfa acompanhada do aumento da atividade pozolânica. Esse comportamento foi notado na maioria das técnicas realizadas.
- O RMN e IR apontaram que o efeito da moagem aumento a quantidade de grupos reativos nas adições minerais pelo aumento da área superficial constado pela superfície específica BET.

- As amostras indicadas com maior conteúdo de sílica amorfa foram as que apresentaram as maiores atividades pozolânicas, o que implica em dizer que a sílica amorfa tem função fundamental nessa propriedade junto com os efeitos físicos.
- As amostras apontadas como cristalinas pela maioria das técnicas de avaliação do teor de sílica amorfa apresentaram os menores valores de atividade pozolânica. No entanto, o efeito da finura foi capaz de tornar essas amostras como altamente reativas pelo método de Chapelle e com ID aos 7 dias superior ao mínimo estipulado pela ABNT NBR 5751: 2015 (105%).

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar as técnicas de espectroscopia no Ir e RMN para análises das estruturas de adições minerais e pastas de cimento com adições.
- Estudos das pastas de cimento com adições minerais por técnicas térmicas para identificação do C-S- primário e secundário.
- Estudo da influência dos aluminatos na reatividade na atividade pozolânica do metacaulim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUIHUSSIEN, Ahmed A.; HASSAN, Assem AA. Optimizing the durability and service life of self-consolidating concrete containing metakaolin using statistical analysis. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 297-306, 2015.

ADORNO, Cleberon Dos Santos et al. Effects of the addition of red ceramic, limestone filler and rice husk ash in alkali silica reaction. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 3, n. 1, p. 1, 2018.

ANDRADE, DANIEL DA S. Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

ANGELIN, Andressa Fernanda; LINTZ, Rosa Cristina Cecche; BARBOSA, Luisa Andreia Gachet. Use of expanded clay and silica fume in improvement of mechanical, physical and thermal performances of structural lightweight concretes. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTINERA, F., *et al*, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone”, **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, pp. 1579-1589, December 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. NBR 5753. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). NBR 16372. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. NBR 15894-2. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação da resistência à compressão. NBR 7215:2012. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais Pozolânicos – Requisitos. NBR 12653. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado. NBR 15895. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. NBR 5751. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cimento Portland. NBR 5752. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. NBR 13956-3. Rio de Janeiro, 2012.

BERGNA, Horacio E.; ROBERTS, William O. (Ed.). Colloidal sílica: fundamentals and applications. **CRC Press**, 2005.

BHAGATH SINGH, G. V. P.; SUBRAMANIAM, Kolluru VL. Direct decomposition X-ray diffraction method for amorphous phase quantification and glassy phase determination in binary blends of siliceous fly ash and hydrated cement. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 6, n. 2, p. 111-125, 2017.

BUSTOS, A. M. G. Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. Institution of Civil Engineers. **Advances in Cement Research** - Volume 26, Pg 271-280, 2014.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. John Wiley & Sons, 2012.

CHANDRASEKHAR, SATHY *et al.* Review processing, properties and applications of reactive sílica from rice husk—an overview. **Journal of materials science**, v. 38, n. 15, p. 3159-3168, 2003.

CHEN, Liang *et al.* Multifunctional redox-responsive mesoporous silica nanoparticles for efficient targeting drug delivery and magnetic resonance imaging. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 49, p. 33829-33841, 2016.

COOK, L. P. Effect of alkalison the metting behavior of coal ash. In: **ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036: AMER CHEMICAL SOC, 1986. p. 54-IAEC.

CORDEIRO, Guilherme Chagas *et al.* Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529-534, 2011.

CORDEIRO, L. N. P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. 2009. Tese de Doutorado. Master Dissertation in Civil Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, RS, Brazil.

COSTAFREDA MUSTELIER, Jorge Luis; DÍAZ DOMÍNGUEZ, Juan José; CALVO PÉREZ, Benjamín. Propiedades físicas, mecánicas y químicas de algunas zeolitas naturales procedentes de México, Cuba y España. 2011.

DAL MOLIN, D. C. C. Capítulo 8: Adições minerais. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª Edição. Editora IBRACON. São Paulo. 1 v. 2011.

DUAN, P., SHUI, Z., CHEN, W., & SHEN, C.. Effects of metakaolin, sílica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 1-6, 2013.

DURGUN, Muhammed Yasin; ATAHAN, Hakan Nuri. Strength, elastic and microstructural properties of SCCs' with colloidal nano silica addition. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 295-307, 2018.

FERRAZ, Eduardo *et al.* Pozzolanic activity of metakaolins by the French Standard of the modified Chapelle Test: A direct methodology. **Acta Geodynamicaet Geomaterialia Aspects**, n. 12, p. 289-298, 2015.

FRÍAS, M. et al. Scientific aspects of kaolinite based coal mining wastes in pozzolan/Ca (OH) 2 system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 386-391, 2012.

FRIAS, M., RODRIGUEZ, O., DE ROJAS, M. I. S., VILLAR-COCIÑA, E., Rodrigues, M. S., & Junior, H. S. Advances on the development of ternary cements elaborated with biomass ashes coming from different activation process. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 73-80, 2017.

FRIAS, M., Villa, R. V., GARCÍA, R., DE ROJAS, M. I.S., & BALOA, T. A. Mineralogical Evolution of Kaolin-Based Drinking Water Treatment Waste for Use as Pozzolanic Material. The Effect of Activation Temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 10, p. 3188-3195, 2013.

GAMEIRO, A. et al. Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. **Thermochimica acta**, v. 535, p. 36-41, 2012.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Apply 29Si, 27Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12408-12419, 2017.

GUALTIERI, A. F. A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI. **GSAS Tutorials and Examples**, 2003.

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland. Tese de Doutorado Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HEWLETT, Peter. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, 2017.

HOPPE, Juarez F., TANAKA, S. I., GARCEZ, M. R., *et al.*, “Atividade pozolânica de cinza de casca de arroz residual com diferentes tamanhos de partículas”, In: 54º Congresso Brasileiro do Concreto – **Ibracon**, Maceió, Alagoas, 2012

HOPPE, Juarez F.. *et al.* Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017b.

- HOPPE, F. J. *et al.* Reactivity assessment of residual rice-husk ashes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 6, p. 04017003, 2017a.
- ILER, R. K. The Chemistry of Sílica, Solubility, Polymerization. Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, 1979.
- ISAIA, Geraldo Cechella *et al.* The feasibility of using natural rice husk ash in structural concrete (part II): durability. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 233-252, 2017.
- ISMAIL, Muhammad Shoaib; WALIUDDIN, A. M. Effect of rice husk ash on high strength concrete. **Construction and building materials**, v. 10, n. 7, p. 521-526, 1996.
- JAMIL, M., KHAN, M. N. N., KARIM, M. R., KAISH, A. B. M. A., & ZAIN, M. F. M. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 185-198, 2016.
- JAMIL, Maslina *et al.* Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 588-593, 2013.
- JIANG, Guang; RONG, Zhidan; SUN, Wei. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 564-572, 2015.
- JUSTNES, H. *et al.* A ²⁹Si MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di-and tricalcium silicates. **Advances in Cement Research**, v. 3, n. 11, p. 111-116, 1990.
- KAUR, Gurbir; SINGH, S. P.; KAUSHIK, S. K. Influence of mineral additions on flexural fatigue performance of steel fibre reinforced concrete. **Materials and Structures**, v. 49, n. 10, p. 4101-4111, 2016.
- KHAN, M. Irfan *et al.* The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 152-161, 2017.
- KRESHKOV, A. P.; CHIVIKOVA, A. N.; ZAGOROVSKAVA, A. A. A rapid method for determining free amorphous silica in clay. **J Anal Chem USSR**, v. 20, p. 1295-1296, 1965.

KUZIELOVÁ, Eva et al. The correlation between porosity and mechanical properties of multicomponent systems consisting of Portland cement–slag–silica fume–metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 306-314, 2017.

LARSON, A.C. e VON DREELE R.B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 1994.

LI, L. G. *et al.* Combined effects of micro-silica and nano-silica on durability of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 337-347, 2017.

LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D., “Supplementary cementitious materials”, **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, pp. 1244-1256, December 2011.

MADSEN, Ian C.; SCARLETT, Nicola VY; KERN, Arndt. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. **Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials**, v. 226, n. 12, p. 944-955, 2011.

MEDEIROS, M. H. F. de; 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**, Porto Alegre, v. 15, n. 3, p. 19-29, jul./set. 2015.

Medina, Engler A. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. 2011. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Ed. IBRACON, 4ª. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.

MIKHAILENKO, Peter *et al.* Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 164-172, 2018.

MONREDON S. S. Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. 2004. Tese de Doutorado. Université Pierre et Marie Curie.

MULLER, A. C. A. et al. Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from ¹H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 116-125, 2015.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 2, p. 259-266, 1983.

NAIR, Deepa G. *et al.* A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 861-869, 2008.

NORMA, U. N. E. 80225: 2012 EX: "Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes". AENOR.

PARK, Ki-Bong; KWON, Seung-Jun; WANG, Xiao-Yong. Analysis of the effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 196-205, 2016.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M. Determination of amorphous sílica in rice husk ash by a rapid analytical method. Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46071, Spain, 2001.

PEDRO, D.; DE BRITO, J.; EVANGELISTA, L. Evaluation of high-performance concrete with recycled aggregates: Use of densified silica fume as cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 803-814, 2017.

PINHEIRO, D. G. L. Avaliação da atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa. Dissertação de mestrado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016.

PÉREZ, Gloria *et al.* Structural characterization of CSH gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. **Journal of materials science**, v. 49, n. 1, p. 142-152, 2014.

PODE, Ramchandra. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre – RS, 2006.

PU, Xincheng. Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 6, p. 951-955, 1999.

RAMEZANIANPOUR, Ali Akbar. Metakaolin. In: **Cement Replacement Materials**. Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 225-255.

RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLERE A.M., DRON, R. “Appreciation de l’activite pouzzolanique des constituants secondaires”, In: **7th Int. Congr. Chem. Cem.** Paris, 1980.

RÊGO, J. H. S. et al. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56-68, 2015a.

RÊGO, J. H. S. *et al.* Effect of Particle Size of Residual Rice-Husk Ash in Consumption of Ca(OH)₂. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 6, p. 04014178, jun. 2015b.

RÊGO, J. H. S. **As cinzas de casca de arroz (CCA’s) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento—aspectos de microestrutura das pastas. 2004. 274f.** 2004. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)—Universidade de Brasília, Brasília.

RILEM, RECOMMANDATIONS. CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonation depth. **Mater Struct**, v. 21, p. 453-455, 1988.

ROJAS, M. I. S. et al. Waste products from prefabricated ceramic materials as pozzolanic addition. In: **Proceedings of 11th International Congress on the Chemistry of Cement**. 2003. p. 935-943.

ROJAS, M. I. Sanchez et al. Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3701-3705, 2006.

RÖßLER, Christiane *et al.* Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 208-216, 2013.

SANJUAN, Miguel Angel *et al.* Effect of silica fume fineness on the improvement of Portland cement strength performance. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 55-64, 2015.

SANJUÁN, M. A.; ARGIZ, C. Coal fly ash alkalis content characterization by means of a full factorial design. **Materials Letters**, v. 164, p. 528-531, 2016.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 267p.

SANTOS, Thyala Anarelli Cunha. Estudo da adição de polímero superabsorvente e de nano partículas de sílica para melhorar propriedades de concretos de alta resistência. 2016.

SENFF, L. Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de Santa Catarina.

SHACKELFORD, James F.; DOREMUS, Robert H. Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing. Springer, 2008.

SHANAHAN, Natallia *et al.* Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745-753, 2016.

SIDDIQUE, Rafat; KAUR, Amandeep. Effect of metakaolin on the near surface characteristics of concrete. **Materials and structures**, v. 44, n. 1, p. 77-88, 2011.

SINGH, L. P.; KARADE, S. R.; BHATTACHARYYA, S. K.; YOUSUF, M. M.; AHALAWAT, S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials. **Construction and Building Materials**. v. 47. p. 1069-1077, 2013.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 89-98, 2014.

SOUSA, Ionara Pereira da Silva *et al.* Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias. 2017.

STETSKO, Yuri P. *et al.* Quantification of supplementary cementitious content in blended Portland cement using an iterative Rietveld–PONKCS technique. **Journal of Applied Crystallography**, v. 50, n. 2, 2017.

TATTERSALL, Geoffrey Howarth; BANFILL, Phillip FG. **The rheology of fresh concrete**. London: Pitman, 1983.

TAYLOR, Harry FW. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 1997.

TRUSILEWICZ, Lidia Natalia. **Determinación del contenido de alúmina reactiva de las adiciones puzolánicas naturales y artificiales, por termogravimetría y por el método de Rietveld**. 2014. Tese de Doutorado. ETSI_Disenó.

VAN TUAN, Nguyen *et al.* Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 11, p. 1104-1111, 2011.

WANSOM, Supaporn; JANJATURAPHAN, Sirirat; SINTHUPINYO, S. Characterizing pozzolanic activity of rice husk ash by impedance spectroscopy. **Cement and concrete research**, v. 40, n. 12, p. 1714-1722, 2010.

WRIGHT, Christopher MR *et al.* Controlling the Surface Hydroxyl Concentration by Thermal Treatment of Layered Double Hydroxides. **Inorganic chemistry**, v. 56, n. 14, p. 7842-7850, 2017.

XU, Weiting; LO, Tommy Y.; MEMON, Shazim Ali. Microstructure and reactivity of rich husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 541-547, 2012.

ZAIN, Asna Mohd; SHAABAN, Md Ghazaly; MAHMUD, Hilmi. Immobilization of petroleum sludge incorporating portland cement and rice husk ash. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 1, n. 3, p. 234, 2010.

ZHURAVLEV, L. T.; POTAPOV, V. V. Density of silanol groups on the surface of sílica precipitated from a hydrothermal solution. **Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1119-1128, 2006.

APÊNDICE A

As figuras 74 a 82 mostram os dados gerados pelo software do difratômetro raios X utilizado para semiquantificação. As áreas utilizadas foram a de referência da cristobalita que é encontrado em $2\theta \approx 22^\circ$.

[SA.raw] SA - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=3629, 04/17/17 03:01p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	21.615	4.1080	3313	316	80.6	207.7	100.0	0.526
2	26.494	3.3615	2023	188	47.9	6.7	4.2	0.050
3	28.282	3.1530	1603	123	31.4	36.5	17.6	0.237
4	35.572	2.5217	970	392	100.0	124.2	59.8	0.269
5	59.920	1.5424	535	123	31.5	22.8	11.0	0.157

Figura 62: Dados do difratograma de raios X da sílica ativa.

[MK.raw] MK - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=16308, 04/17/17 02:06p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	8.833	10.0027	1116	2490	17.1	728.4	25.1	0.249
2	12.343	7.1654	1014	628	4.3	275.2	9.5	0.373
3	17.786	4.9829	1273	741	5.1	208.3	7.2	0.239
4	19.697	4.5034	1645	1166	8.0	351.3	12.1	0.256
5	20.844	4.2582	1770	3629	24.9	548.9	18.9	0.129
6	22.792	3.8984	1766	273	1.9	73.1	2.5	0.228
7	23.708	3.7498	1753	173	1.2	45.2	1.6	0.222
8	24.892	3.5741	1746	372	2.6	171.4	5.9	0.391
9	25.265	3.5222	1766	725	5.0	292.6	10.1	0.343
10	26.635	3.3440	1712	14596	100.0	2900.0	100.0	0.169
11	27.445	3.2472	1603	393	2.7	107.9	3.7	0.233
12	27.801	3.2084	1519	300	2.1	56.9	2.0	0.161
13	29.406	3.0349	1285	118	0.8	43.0	1.5	0.309
14	29.848	2.9910	1252	346	2.4	94.7	3.3	0.233
15	30.960	2.8860	1181	171	1.2	79.2	2.7	0.393
16	31.235	2.8613	1144	268	1.8	149.2	5.1	0.473
17	34.458	2.6007	1028	313	2.1	176.0	6.1	0.478
18	34.841	2.5729	1038	465	3.2	244.5	8.4	0.447
19	36.035	2.4904	1111	130	0.9	21.2	0.7	0.139
20	36.527	2.4580	1044	506	3.5	72.7	2.5	0.122
21	37.304	2.4085	1017	112	0.8	41.4	1.4	0.316
22	37.646	2.3874	945	193	1.3	108.9	3.8	0.479
23	39.469	2.2813	882	1296	8.9	186.4	6.4	0.122
24	40.302	2.2360	897	584	4.0	86.4	3.0	0.126
25	42.457	2.1274	784	1362	9.3	264.3	9.1	0.165
26	45.547	1.9900	731	637	4.4	316.3	10.9	0.422
27	45.748	1.9817	750	723	5.0	262.9	9.1	0.309
28	47.982	1.8945	676	132	0.9	41.5	1.4	0.268
29	50.150	1.8178	650	2431	16.7	450.2	15.5	0.157
30	54.870	1.6718	726	357	2.4	153.6	5.3	0.366
31	55.298	1.6599	712	429	2.9	190.4	6.6	0.377
32	59.944	1.5419	666	953	6.5	130.6	4.5	0.117
33	61.357	1.5097	663	109	0.7	26.8	0.9	0.209
34	64.009	1.4534	584	200	1.4	45.8	1.6	0.195
35	67.738	1.3822	575	436	3.0	108.6	3.7	0.212

Figura 63: Dados do difratograma de raios X do MK.

[CCA Comercial.raw] CCA Comercial - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=4828, 04/13/17 05:49p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	21.852	4.0841	3515	1313	100.0	496.0	100.0	0.321
2	28.534	3.1257	1506	150	11.4	52.0	10.5	0.294
3	36.092	2.4866	896	229	17.4	68.2	13.7	0.254

Figura 64: Dados do difratograma de raios X do MK.

[CCA 600 5(1).raw] CCA 600M - Amostra Total								Peak Search Report	
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=3124, 04/13/17 04:18p									
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit									
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)									
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM	
1	26.689	3.3375	2062	390	100.0	19.5	100.0	0.050	
2	48.302	1.8827	608	83	21.2	10.9	55.9	0.112	

Figura 65: Dados do difratograma de raios X da CCA 600 5M

[CCA 600 5(2).raw] CCA 600S - Amostra Total								Peak Search Report	
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=3879, 04/13/17 04:40p									
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit									
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)									
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM	
1	21.706	4.0910	3639	240	53.1	121.0	100.0	0.429	
2	26.564	3.3529	2470	451	100.0	84.6	69.9	0.159	
3	29.326	3.0431	1787	184	40.7	26.0	21.5	0.121	

Figura 66: Dados do difratograma de raios X da CCA 600 5S.

[CCA 900 5(1).raw] CCA 900M - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.8(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=18030, 04/13/17 05:27p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	20.704	4.2866	1820	2730	16.8	1498.8	16.4	0.467
2	21.798	4.0744	1820	16210	100.0	9157.6	100.0	0.480
3	23.071	3.8519	1820	728	4.5	380.8	4.2	0.444
4	23.570	3.7715	1820	311	1.9	32.7	0.4	0.089
5	26.630	3.3446	1375	523	3.2	91.7	1.0	0.149
6	27.505	3.2403	1405	469	2.9	222.5	2.4	0.403
7	28.408	3.1392	1446	137	0.8	24.2	0.3	0.151
8	30.900	2.8915	1068	214	1.3	111.6	1.2	0.443
9	31.300	2.8555	1023	457	2.8	286.5	3.1	0.533
10	36.051	2.4893	870	2044	12.6	884.9	9.7	0.368
11	37.704	2.3839	776	146	0.9	48.9	0.5	0.286
12	42.153	2.1420	595	92	0.6	76.9	0.8	0.708
13	42.547	2.1231	607	168	1.0	68.0	0.7	0.345
14	44.450	2.0365	591	264	1.6	113.5	1.2	0.366
15	46.506	1.9511	566	201	1.2	123.5	1.3	0.522
16	46.797	1.9397	581	117	0.7	93.0	1.0	0.675
17	48.410	1.8788	552	116	0.7	55.1	0.6	0.404
18	49.817	1.8289	496	74	0.5	30.4	0.3	0.346
19	50.099	1.8193	484	106	0.7	30.4	0.3	0.243
20	56.352	1.6314	534	76	0.5	21.0	0.2	0.235
21	56.658	1.6233	491	212	1.3	192.2	2.1	0.771
22	57.045	1.6132	480	228	1.4	213.5	2.3	0.797
23	59.899	1.5429	445	167	1.0	84.4	0.9	0.429
24	61.650	1.5033	437	85	0.5	57.9	0.6	0.581
25	64.987	1.4339	458	118	0.7	64.9	0.7	0.468

Figura 67: Dados do difratograma de raios X da CCA 900 5M.

[CCA 900 5(2).raw] CCA 900S - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=20927, 04/13/17 05:01p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	20.654	4.2969	1941	3099	16.3	1556.6	15.0	0.427
2	21.750	4.0828	1941	18988	100.0	10393.7	100.0	0.465
3	27.474	3.2438	1538	235	1.2	26.6	0.3	0.096
4	27.856	3.2002	1352	345	1.8	392.4	3.8	0.967
5	28.249	3.1566	1308	365	1.9	328.3	3.2	0.765
6	28.391	3.1411	1308	267	1.4	281.9	2.7	0.898
7	31.244	2.8605	1078	621	3.3	313.9	3.0	0.430
8	35.957	2.4956	904	2679	14.1	1072.2	10.3	0.340
9	42.488	2.1259	646	203	1.1	84.3	0.8	0.353
10	44.354	2.0407	642	263	1.4	117.5	1.1	0.380
11	46.501	1.9513	604	175	0.9	135.2	1.3	0.656
12	46.693	1.9438	598	183	1.0	149.0	1.4	0.692
13	46.843	1.9379	605	138	0.7	133.8	1.3	0.822
14	48.307	1.8825	579	198	1.0	102.9	1.0	0.441
15	50.116	1.8187	528	254	1.3	38.0	0.4	0.127
16	53.849	1.7011	511	120	0.6	52.1	0.5	0.369
17	56.946	1.6157	530	286	1.5	221.5	2.1	0.658
18	57.095	1.6119	544	242	1.3	186.4	1.8	0.656
19	60.048	1.5395	501	114	0.6	41.9	0.4	0.312
20	64.706	1.4394	470	177	0.9	128.4	1.2	0.618
21	64.993	1.4338	485	180	0.9	106.8	1.0	0.505
22	65.144	1.4308	483	124	0.7	111.6	1.1	0.764

Figura 68: Dados do difratograma de raios X da CCA 900 5S.

[CCA 1100 5(1).raw] CCA 1100M - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=31881, 04/17/17 12:14p								
PEAK: 7(pts)/Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	20.800	4.2671	1017	3328	10.8	1498.7	9.7	0.383
2	21.851	4.0642	1017	30864	100.0	15481.3	100.0	0.426
3	23.272	3.8191	1017	820	2.7	404.4	2.6	0.419
4	23.873	3.7243	1017	235	0.8	118.4	0.8	0.427
5	24.277	3.6633	1017	136	0.4	39.8	0.3	0.248
6	26.633	3.3443	972	788	2.6	116.1	0.8	0.125
7	27.549	3.2352	1191	749	2.4	337.6	2.2	0.383
8	28.357	3.1448	1118	944	3.1	459.8	3.0	0.414
9	31.348	2.8512	823	1520	4.9	702.6	4.5	0.393
10	36.100	2.4860	742	3781	12.2	1680.9	10.9	0.378
11	37.756	2.3807	692	240	0.8	82.4	0.5	0.291
12	42.598	2.1206	492	414	1.3	202.5	1.3	0.416
13	44.552	2.0321	484	409	1.3	238.9	1.5	0.497
14	46.262	1.9609	503	158	0.5	109.6	0.7	0.590
15	46.552	1.9493	480	345	1.1	370.5	2.4	0.913
16	46.849	1.9377	492	446	1.4	361.8	2.3	0.690
17	48.547	1.8738	474	506	1.6	227.1	1.5	0.381
18	49.896	1.8262	423	105	0.3	44.9	0.3	0.364
19	53.945	1.6983	434	201	0.7	124.1	0.8	0.525
20	54.099	1.6938	428	191	0.6	129.2	0.8	0.576
21	56.810	1.6193	448	376	1.2	383.7	2.5	0.868
22	57.003	1.6143	455	510	1.7	367.2	2.4	0.811
23	57.433	1.6032	476	208	0.7	108.3	0.7	0.442
24	59.953	1.5417	412	250	0.8	163.9	1.1	0.558
25	60.152	1.5370	410	235	0.8	169.2	1.1	0.613
26	60.435	1.5305	417	159	0.5	152.2	1.0	0.812
27	61.992	1.4858	379	239	0.8	136.8	0.9	0.486
28	64.857	1.4365	398	252	0.8	196.7	1.3	0.664
29	66.745	1.4003	393	67	0.2	36.2	0.2	0.458
30	68.210	1.3738	389	126	0.4	67.6	0.4	0.456
31	69.543	1.3507	413	94	0.3	52.4	0.3	0.472
32	72.447	1.3035	320	111	0.4	57.4	0.4	0.441
33	72.649	1.3004	327	101	0.3	55.6	0.4	0.467
34	73.843	1.2823	314	86	0.3	42.0	0.3	0.417

Figura 69: Dados do difratograma de raios X da CCA 1100 5M.

[CCA 1100 5(2).raw] CCA 1100S - Amostra Total								Peak Search Report
SCAN: 2.0/80.0/0.05/0.6(sec), Cu(35kV,15mA), I(p)=39872, 04/17/17 01:41p								
PEAK: 7(pts)Parabolic Filter, Threshold=3.0, Cutoff=0.1%, BG=3/1.0, Peak-Top=Summit								
NOTE: Intensity = Counts, 2T(0)=0.0(deg), Wavelength to Compute d-Spacing = 1.54059Å (Cu/K-alpha1)								
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	H%	Area	A%	FWHM
1	20.655	4.2967	919	3553	9.5	1221.0	7.8	0.292
2	21.807	4.0722	2298	37576	100.0	15717.4	100.0	0.356
3	23.170	3.8357	1064	728	1.9	296.9	1.9	0.348
4	26.558	3.3536	865	132	0.4	17.6	0.1	0.113
5	27.501	3.2407	898	821	2.2	383.4	2.4	0.397
6	28.306	3.1503	898	1588	4.2	907.7	5.8	0.486
7	31.301	2.8554	811	2142	5.7	964.8	6.1	0.383
8	36.045	2.4897	750	5518	14.7	2286.0	14.5	0.352
9	37.698	2.3842	662	212	0.6	78.7	0.5	0.315
10	37.834	2.3760	647	95	0.3	78.8	0.5	0.685
11	42.588	2.1211	502	574	1.5	269.0	1.7	0.398
12	44.504	2.0341	494	522	1.4	310.3	2.0	0.505
13	46.891	1.9360	523	707	1.9	431.4	2.7	0.519
14	48.452	1.8772	502	718	1.9	336.5	2.1	0.398
15	53.668	1.7064	470	145	0.4	163.9	1.0	0.960
16	53.852	1.7010	461	271	0.7	163.9	1.0	0.513
17	56.999	1.6144	492	759	2.0	501.5	3.2	0.581
18	60.146	1.5372	436	328	0.9	183.3	1.2	0.475
19	61.947	1.4968	417	271	0.7	158.1	1.0	0.496
20	65.000	1.4336	437	396	1.1	276.5	1.8	0.593
21	65.388	1.4261	474	181	0.5	110.8	0.7	0.519
22	67.925	1.3788	400	72	0.2	35.6	0.2	0.420
23	68.261	1.3729	424	182	0.5	99.3	0.6	0.463
24	68.486	1.3689	440	205	0.5	99.3	0.6	0.413
25	69.440	1.3524	457	132	0.4	75.5	0.5	0.488
26	72.260	1.3064	334	140	0.4	105.0	0.7	0.639
27	72.504	1.3026	338	170	0.5	105.0	0.7	0.525
28	73.841	1.2823	325	153	0.4	79.4	0.5	0.442
29	77.047	1.2368	359	64	0.2	29.6	0.2	0.395
30	77.614	1.2291	347	102	0.3	80.2	0.5	0.667
31	79.201	1.2084	349	98	0.3	27.4	0.2	0.237

Figura 70: Dados do difratograma de raios X da CCA 1100 5S.

APÊNDICE B

Refinamento de Rietveld das amostras de adições minerais altamente reativas e CCA's produzidas em laboratório (Figuras 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77 e 78). Nos gráficos é possível visualizar a linha de background (verde), a linha calculada para cada fase (vermelha) e a linha azul que é o diferencial entre a calculada e a observada (preta).

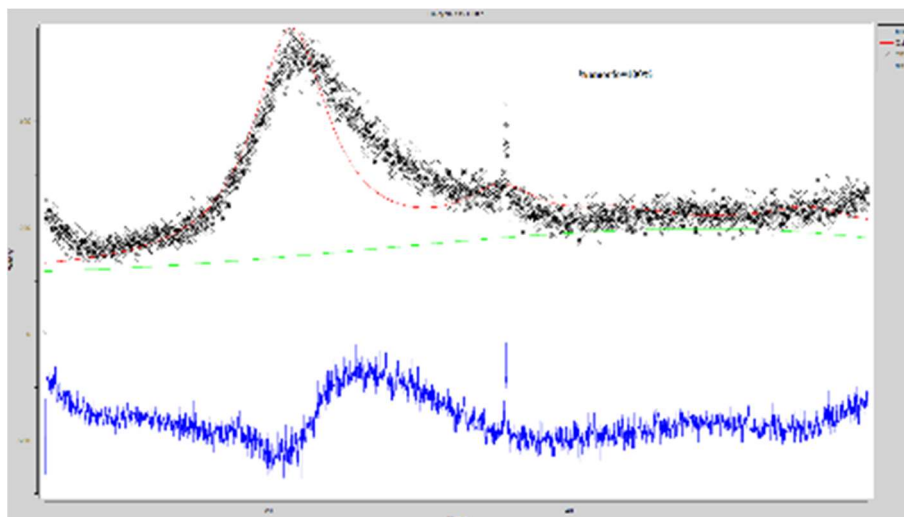


Figura 71: Refinamento de Rietveld para amostras de SA.

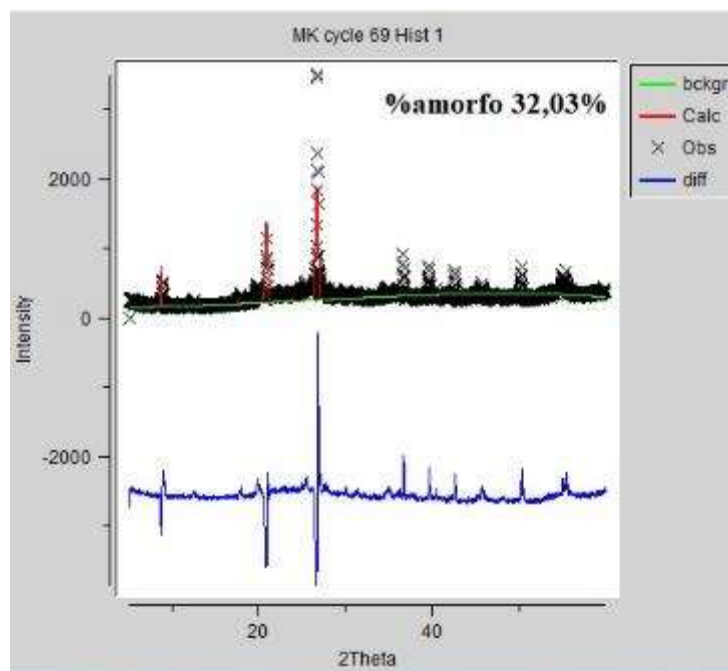


Figura 72: Refinamento de Rietveld para amostras de MK.

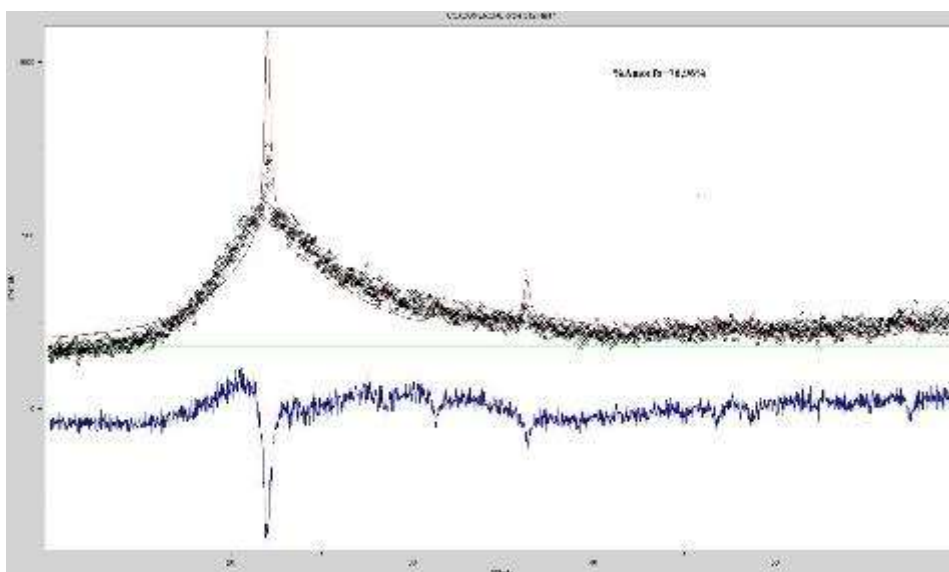


Figura 73: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA comercial.

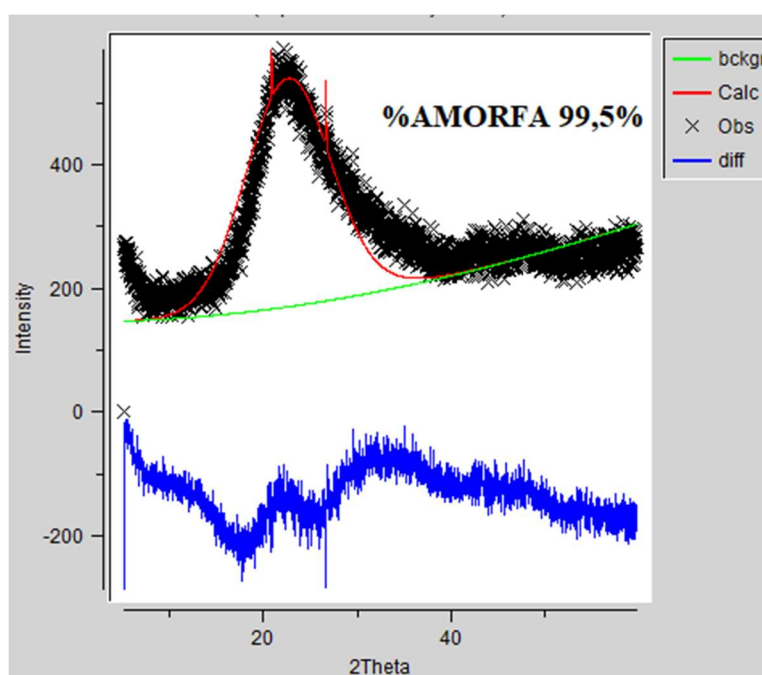


Figura 74: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 600 5S.

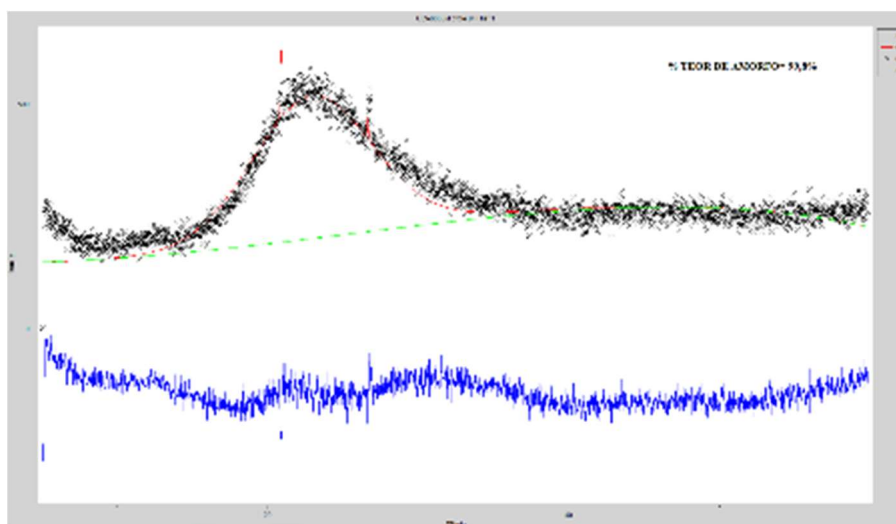


Figura 75: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 600 5M.

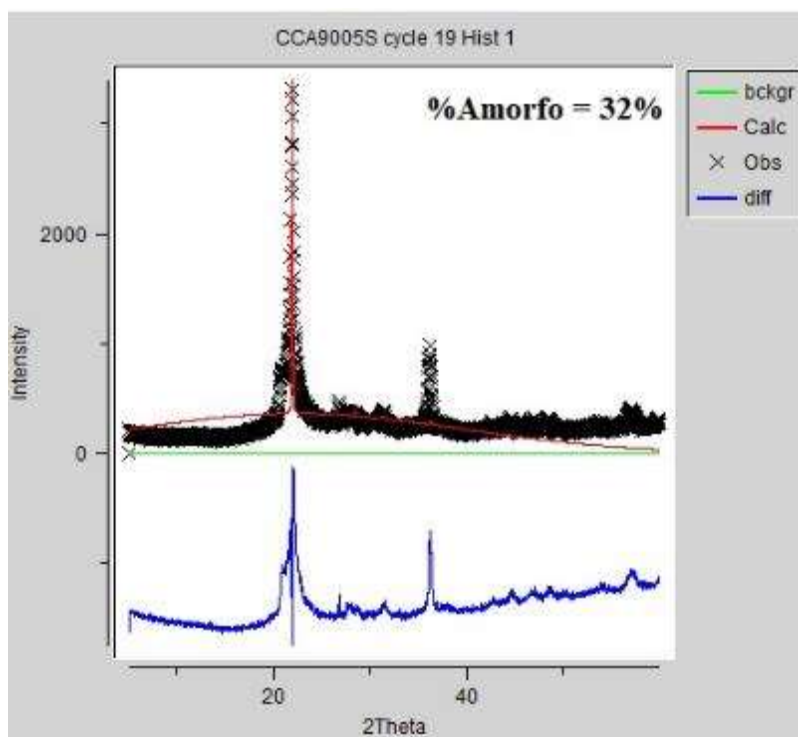


Figura 76: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 900 5S.

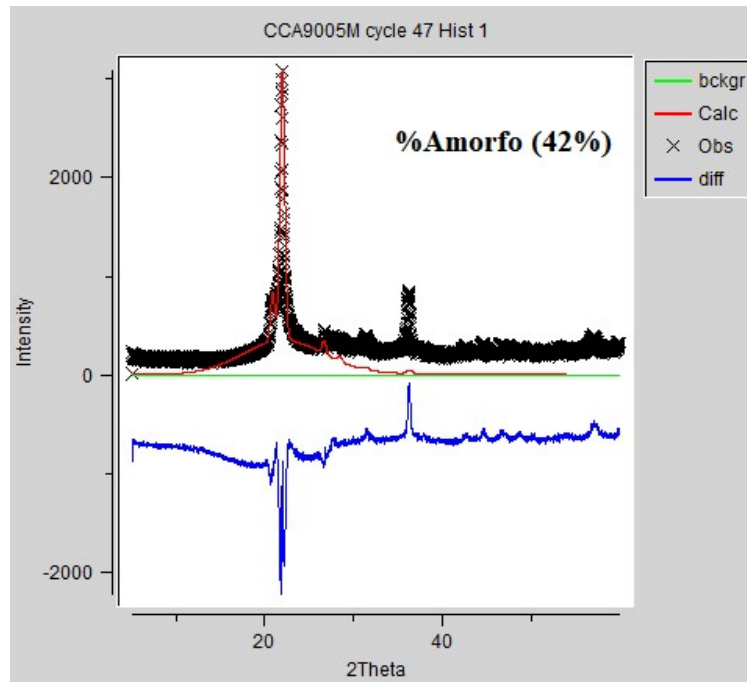


Figura 77: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 9005 M.

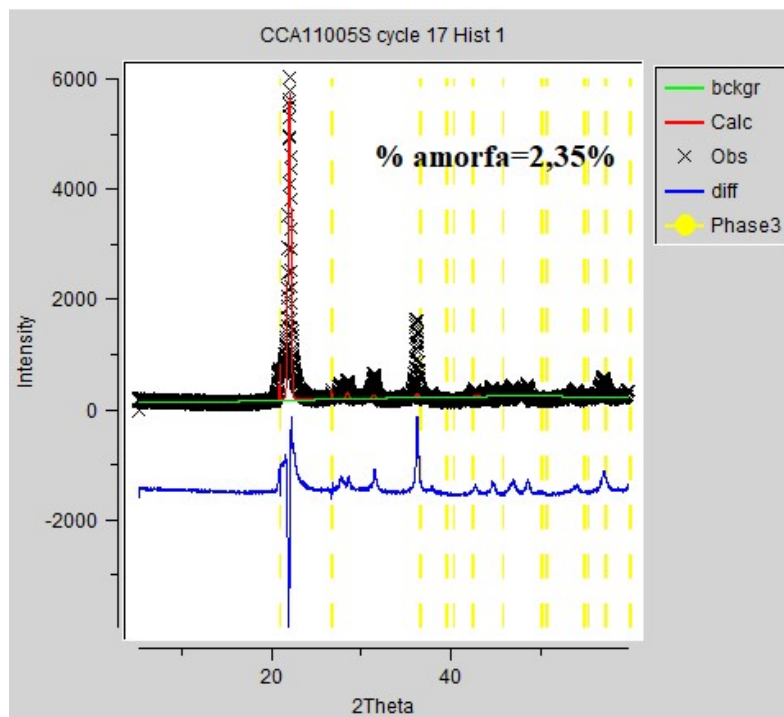


Figura 78: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 1100 5S.

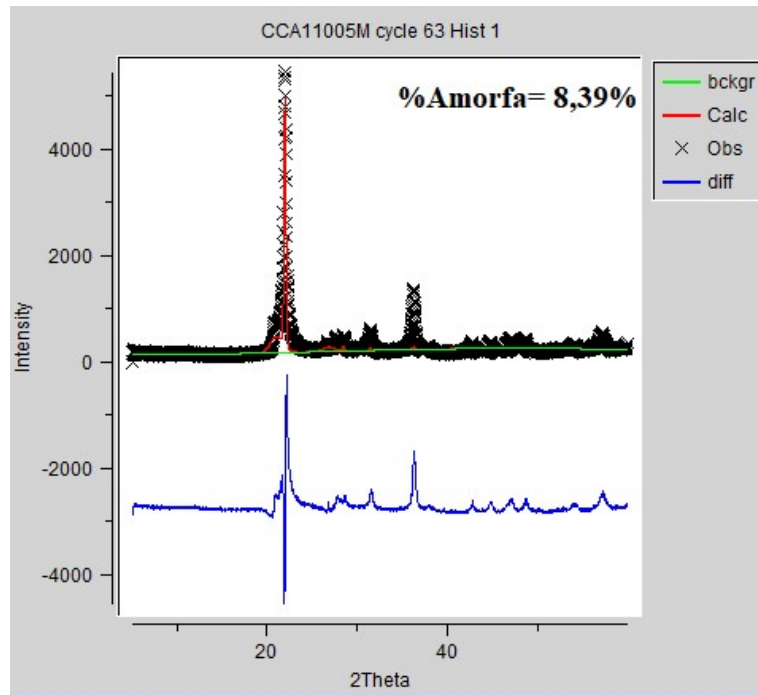


Figura 79: Refinamento de Rietveld para amostras de CCA 1100 5M.