



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas – Departamento de Engenharia Civil
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Mestrado – Linha de Pesquisa: Materiais de Construção



JAIRO MENDES BARBOSA

A INFLUÊNCIA DA MOAGEM NA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE
GRANITO

Ouro Preto
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JAIRO MENDES BARBOSA

A INFLUÊNCIA DA MOAGEM NA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE
GRANITO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Construção metálica.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge
Brigolini Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo André
Fiorotti Peixoto

Ouro Preto
2017

B238i

Barbosa, Jairo Mendes.

A influência da moagem na atividade pozolânica do resíduo de granito
[manuscrito] / Jairo Mendes Barbosa. - 2017.

117f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Construção Metálica.

1. Resíduo de granito. 2. Moagem. 3. Atividade pozolânica. 4. Sulfato de sódio. 5. Argamassa. I. Silva, Guilherme Jorge Brigolini. II. Peixoto, Ricardo André Fiorotti. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 624.014

Catálogo: www.sisbin.ufop.br

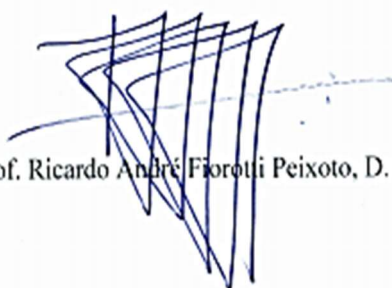
**A INFLUÊNCIA DA MOAGEM NA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO
RESÍDUO DE GRANITO**

AUTOR: JAIRO MENDES BARBOSA

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 07 de dezembro de 2017, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva, D. Sc. – UFOP (Presidente)



Prof. Ricardo André Fiorotti Peixoto, D. Sc. – UFOP



Prof. Adriana Guerra Gumieri, D. Sc. – UFMG



Prof. Leonardo Gonçalves Pedroti, D. Sc. – UFV

AGRADECIMENTOS

Jamais poderia deixar de agradecer a quem, de alguma forma, contribui com esta conquista. Primeiramente a Deus, por Tudo na vida; à minha família, por ser meu porto-seguro, principalmente aos meus pais pelo amor e apoio incondicionais e a minha esposa, que está sempre do meu lado.

Sou grato aos Professores orientadores, Guilherme Brigolini, por sua atenção, colaboração e incentivo, que auxiliou nas tomadas de decisão e forneceu sugestões valiosas para a pesquisa, e Ricardo Fiorotti, por estar sempre por perto com inúmeras contribuições positivas; à Professora Arlene Sarmanho, pela valorosa contribuição na Qualificação, e aos Professores Adriana Gumieri e Leonardo Pedroti, pela disponibilidade para avaliação deste trabalho e participação na banca de defesa.

A pesquisa que originou essa dissertação não seria possível sem a colaboração do pessoal do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC²) da UFOP, principalmente do técnico Júnio. O trabalho seria mais árduo sem a ajuda dos integrantes do grupo de pesquisa Reciclos, que se disponibilizaram para ajudar na realização dos ensaios e sem o apoio da Marmoraria Rangel, que gentilmente abriu as portas e disponibilizou os resíduos pesquisados, em especial a Ludymila Rangel.

Por fim, agradeço aos colegas do mestrado, pelo apoio e pela agradável convivência ao logo do curso, à CAPES pelo apoio financeiro, à UFOP pela estrutura disponibilizada e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que fosse possível a realização desse.

Resumo

O Brasil é um grande produtor de rochas graníticas, amplamente empregadas na construção civil, que no processo de beneficiamento gera grande volume de resíduos. Anualmente, o país gera cerca de 800.000 toneladas de resíduos, apenas no beneficiamento de granitos. Com isso, esta pesquisa possui o objetivo de caracterizar o Resíduo de Granito (RG) e verificar sua influência como adição mineral em argamassa, com base no seu potencial pozolânico, com tratamento por moagem. Verifica-se também a influência do sulfato de sódio (Na_2SO_4) como ativador pozolânico. O resíduo foi moído em diferentes tempos, com a finalidade de tornar os compostos silico-aluminosos, presentes no resíduo, mais reativos. Foram realizados ensaios de pozolanidade do resíduo de granito na sua forma desaglomerado, sem moagem, e em diferentes tempos de moagem. O resíduo de granito foi caracterizado química e mineralogicamente, por meio da fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e termogravimetria/derivada da termogravimetria (TG/DTG), fisicamente pela distribuição granulométrica à laser e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. Foram formuladas pastas e argamassas contendo 25% dos resíduos, em relação à massa de cimento, e confeccionados corpos de prova dessas argamassas. As pastas foram submetidas à TG/DTG e DRX, aos 28 e 56 dias de cura. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de resistência à compressão, absorção à água e à propagação de ondas ultrassônicas aos 28 dias. O RG apresentou requisitos químicos e físicos que atendem aos critérios para materiais pozolânicos. O resíduo de granito moído por 180 minutos, em presença de Na_2SO_4 , atende aos critérios físicos e químicos mínimos para que possam ser caracterizados como material pozolânico. Os ensaios de resistência à compressão mostraram uma tendência de aumento da resistência à compressão com aumento do tempo de moagem do resíduo. O Na_2SO_4 proporcionou reduções dos teores de portlandita nas amostras, mas provocaram redução da resistência à compressão das argamassas, não sendo possível comprovar o seu efeito como ativador pozolânico.

Palavras-chave: Resíduo de Granito. Moagem. Atividade pozolânica. Sulfato de sódio. Argamassa.

Abstract

Brazil is a great producer of granite rocks, which are widely used in construction, and also generates a great volume of waste during the beneficiation process. Annually, the country produces about 800.000 tons of waste, just with the improvement of granites. This research has as the main goal characterizing the Waste of Granite (WG) and verifying its influence as mineral addition in mortar, according to its pozzolanic potential, with milling treatment. The influence sodium sulfate (Na_2SO_4) is also verified as pozzolanic activator. The waste was grinded in different times with the purpose of turning the silico-aluminous compounds, present in the waste, more reactive. Pozzolanicity tests were performed on the granite waste in its deagglomerated form, without grinding, and in different grinding periods. The granite waste was characterized chemically and mineralogically through X-Ray fluorescence (XRF), X-Ray diffraction and thermogravimetry/derived from thermogravimetry (TG/DTG), and physically by the laser granulometric distribution and morphological analysis by scanning electron microscopy. Pastes and mortars containing 25% of the residues were formulated in relation to the cement mass, and test specimens of these mortars were prepared. The pulps were submitted to TG / DTG and XRD at 28 and 56 days of cure. The specimens were submitted to the tests of resistance to compression, water absorption and propagation of ultrasonic waves at 28 days. The WG presented chemical and physical requirements that meet the criteria for pozzolanic materials. The residue of granite ground for 180 minutes, in the presence of Na_2SO_4 , meet the criteria that characterize them as pozzolanic material. The compressive strength tests showed a tendency of increasing the compressive strength with increased grinding time of the residue. The Na_2SO_4 provided reductions in the portlandite rates in the samples, but caused a reduction in the compressive strength of the mortars, and it was not possible to prove their effect as a pozzolanic activator.

Keywords: Granite Waste. Grinding. Pozzolanic Activator. Sodium sulfate. Mortar.

Abreviaturas e siglas

- ARef. – Argamassa Referência
- ARGD – Argamassa com RGD
- ARG30 – Argamassa com RG30
- ARG60 – Argamassa com RG60
- ARG120 – Argamassa com RG120
- ARG180 – Argamassa com RG180
- BSE – Backscattered electron – Elétron retroespalhado
- C₂S – 2CaO.SiO₂ – Silicato dicálcico
- C₃A – 3CaO.SiO₂ – Aluminato tricálcico
- C₃S – Silicato tricálcico
- C₄AF – Ferro aluminato tetracálcico
- CH – Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio ou portlandita
- CSH – Silicato de cálcio hidratado
- DRX – Difração de raios X
- DTG – Termogravimetria derivada
- EDS – *Energy Dispersive Spectrometry* - Analisador dispersivo em energia
- FRX – Fluorescência de raios X
- IAP – índice de atividade pozolânica
- PRef – Pasta cimentícia de referência
- PRGD – Pasta cimentícia com RGD
- PRG30 – Pasta cimentícia com RG30
- PRG60 – Pasta cimentícia com RG60
- PRG120 – Pasta cimentícia com RG120
- PRG180 – Pasta cimentícia com RG180
- RBG – Resíduo do beneficiamento de granito
- RG – Resíduo de granito
- RGD – Resíduo de granito desaglomerado
- RG30 – Resíduo de granito moído por 30 minutos
- RG60 – Resíduo de granito moído por 60 minutos
- RG120 – Resíduo de granito moído por 120 minutos
- RG180 – Resíduo de granito moído por 180 minutos
- TG – Termogravimetria

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Hipóteses	14
1.2	Objetivo	14
1.2.1	Objetivo geral	14
1.2.2	Objetivos específicos	14
2	Revisão bibliográfica	15
2.1	Rochas ornamentais	15
2.1.1	Processo produtivo	15
2.1.2	Resíduo de rochas ornamentais	19
2.1.3	Resíduo do beneficiamento de granito	20
2.2	Adições minerais	21
2.2.1	Adições inertes	23
2.2.1.1	Efeito das adições inertes em matrizes cimentícias no estado fresco	24
2.2.1.2	Efeito das adições inertes em matrizes cimentícias no estado endurecido	25
2.2.2	Adições pozolânicas	26
2.2.2.1	Atividade pozolânica	27
2.2.2.2	Efeitos das adições pozolânica em matrizes cimentícias no estado fresco	30
2.2.2.3	Efeitos das adições pozolânica em matrizes cimentícias no estado endurecido	31
2.3	A moagem nas adições	32
2.3.1	O processo de moagem	33
2.3.2	Aditivo de moagem	34
2.3.3	Moagem de alta energia e ativação mecânica	35
2.3.3.1	Aspectos gerais	35
2.3.3.2	Moinho	36

2.4 Ativadores químicos-----	37
2.5 Análise da atividade pozolânica-----	38
2.5.1 Determinação da atividade pozolânica por análise térmica-----	38
2.5.2 Determinação da atividade pozolânica por difração de raios X-----	40
2.5.3 Determinação da atividade pozolânica por resistência à compressão-----	42
2.6 Estudos e aplicações de materiais pozolânicos em matrizes cimentícias-----	43
2.7 Estudos relevantes com granito-----	44
2.8 Caracterização do resíduo de granito-----	45
2.9 Avaliação da argamassa por ultrassom-----	46
3 Materiais e Métodos-----	48
3.1 Resíduo de granito-----	48
3.2 Cimento-----	48
3.3 Agregado miúdo-----	49
3.4 Planejamento geral dos experimentos-----	49
3.4.1 Parte I-----	50
3.4.1.1 Coleta e preparação do resíduo-----	50
3.4.1.2 Beneficiamento do RG-----	51
3.4.1.3 Escolha do tempo e meio de moagem do resíduo-----	54
3.4.2 Parte II-----	55
3.4.2.1 Caracterização do RG-----	55
3.4.2.1.1 Caracterização física-----	56
3.4.2.1.2 Caracterização química-----	57
3.4.2.1.3 Caracterização mineralógica-----	57
3.4.2.1.4 Caracterização quanto à pozolanicidade-----	58
3.4.2.1.4.1 Difração de raios X e refinamento de Rietveld-----	58
3.4.2.1.4.2 Análise térmica-----	59

3.4.2.1.4.3 Resistência à compressão-----	59
3.4.2.2 Pasta de cimento com RG-----	60
3.4.2.3 Argamassa com RG-----	61
3.4.2.3.1 Produção das argamassas-----	62
3.4.2.3.2 Avaliação da consistência-----	63
3.4.2.3.3 Módulo de elasticidade dinâmico por ultrassom-----	64
3.4.2.3.4 Absorção-----	64
4 Resultados e Discussão-----	65
4.1 Caracterização do resíduo-----	65
4.1.1 Caracterização física por granulometria a laser e morfologia-----	65
4.1.2 Massa específica e área superficial específica -----	68
4.1.3 Análise química do resíduo de granito-----	70
4.1.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X do RG-----	70
4.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia dispersiva de energia de elétrons retroespalhados– MEV / BSE-EDS-----	71
4.1.4 Análise térmica do resíduo de granito-----	76
4.1.5 Análise mineralógica do resíduo de granito-----	77
4.2 Pasta de cimento com resíduo de granito-----	79
4.2.1 Análise térmica da pasta-----	79
4.2.2 Difração de raios X da pasta de cimento-----	88
4.3 Argamassas com resíduo de granito-----	95
4.3.1 Análise da consistência-----	95
4.3.2 Determinação da pozolanicidade por resistência à compressão-----	96
4.3.3 Módulo de elasticidade dinâmico por ultrassom-----	100
4.3.4 Absorção de água das argamassas-----	102
5 Conclusões-----	107

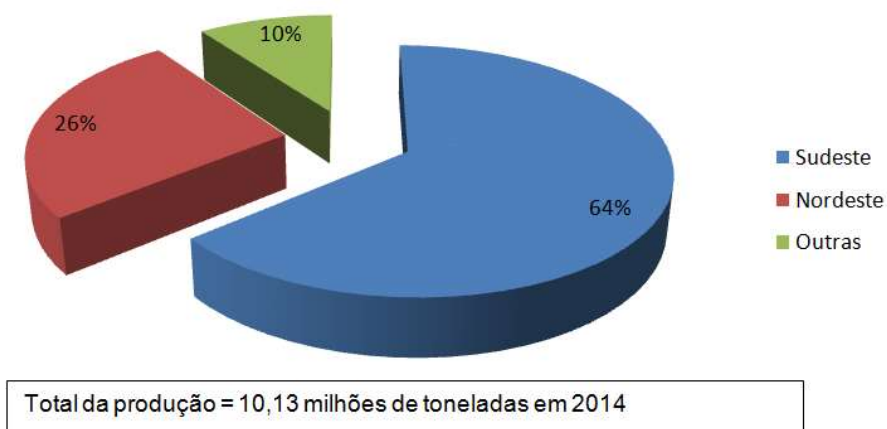
5.1 Conclusões gerais-----	107
5.2 Conclusões específicas-----	107
5.3 Sugestões para trabalhos futuros-----	108
Referências bibliográficas-----	110

1 Introdução

O segmento comercial de rochas ornamentais é bastante significativo na economia brasileira e abriga todas as atividades da cadeia produtiva principal: jazidas, empresas para beneficiamento primário (desdobramento) e secundário (polimento e produtos acabados), além de todas as atividades da cadeia de apoio, que incluem fabricantes de máquinas e equipamentos, fabricantes de insumos industriais, prestadores de serviços técnicos e administrativos, centros de tecnologia (CETEMAG), sindicatos e associações.

O Brasil apresenta centenas de tipos esteticamente diferentes de granitos e os principais estados produtores destacam-se os estados de Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Ceará. Do total da produção de rochas no país, 64% está concentrada na região Sudeste e 26% na região Nordeste conforme mostrado FIG. 1.1.

FIGURA 1.1 – Distribuição da lavra de rochas ornamentais no Brasil por regiões.



Fonte: ABIROCHAS (2015).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS (2016), o Brasil apresentou, em 2015, produção estimada de 9,5 milhões de toneladas de rochas ornamentais, que corresponde a aproximadamente 7% da produção mundial.

O Brasil é o maior produtor mundial de chapas de rochas ornamentais e possui capacidade de produção de 93 milhões m²/ano. Segundo a ABIROCHAS (2017), o Brasil exportou para 120 países em 2016, sendo que mais de 80% de toda a

exportação foram para EUA, China e Itália, principais compradores de rochas ornamentais brasileiras.

Quanto maior o volume de rochas processadas, maior a quantidade de resíduos gerados. O resíduo gerado pode ser oriundo da extração do bloco, da serragem para enquadrá-los nas dimensões padronizadas, do processo de corte e de polimento, além dos finos da lavra dos blocos. Na serragem dos blocos em chapas, cerca de 20% a 30% do bloco é transformado em resíduo (ULIANA, 2014). O resíduo da serragem do granito é gerado em proporções que alcançam 800 mil toneladas por ano (CALMON; SILVA, 2006).

Os resíduos gerados no processamento das rochas ornamentais são, em sua maioria, em forma de lama. A grande quantidade de resíduos gerados no beneficiamento das rochas ornamentais se tornou uma preocupação para as marmorarias, entidades governamentais e ambientais. No contexto da preocupação mundial com o meio ambiente e com o desenvolvimento sustentável, as inovações tecnológicas têm-se mostrado como possibilidades de adaptação e melhoria de processos e produtos, que promove a otimização do uso de recursos naturais, reaproveitamento de materiais e introdução de subprodutos industriais no processamento de novos materiais.

A construção civil, por meio da utilização de técnicas de planejamento e gestão, busca o reaproveitamento de resíduos e reciclagem de produtos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na construção brasileira, a maior experiência na área da reciclagem é promovida pela indústria cimenteira, em que os principais materiais reciclados são escórias de alto-forno básicas e cinzas volantes. É estimado que ao aplicar a reciclagem maciça desses dois subprodutos, a indústria cimenteira brasileira consegue diminuir a geração de CO₂ em 29% e promover uma economia de 28% de combustível (ÂNGULO; ZORDAN; JHON, 2001; YAMAMOTO *et al.*, 1997).

A adição de minerais finamente moídos aos produtos de cimento é prática comum na moderna tecnologia do concreto. Essas adições são utilizadas por razões que vão desde a melhora da trabalhabilidade no estado fresco à melhores desempenhos na condição endurecida dos produtos cimentícios. O uso de adições minerais pode ser

vantajoso por proporcionar aumento da resistência mecânica e da durabilidade e redução dos custos. Essas são umas das razões mais relevantes para o uso dessas adições, especialmente pozolanas, na produção e complementação do cimento.

Diversos subprodutos pozolânicos podem ser utilizados na produção de cimento Portland como a cinza volante, sílica ativa, cinza de casca de arroz, cinza do bagaço de cana-de-açúcar, escória de alto forno, resíduo de porcelanato, entre outros. O emprego de pozolanas em cimento Portland gera matrizes mais duráveis, devido a redução do hidróxido de cálcio e produção de compostos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (YAMAMOTO *et al.*, 1997; BRIGOLINI, 2011; SOARES, 2015; DEFÁVERI, 2016).

Inúmeras pesquisas são realizadas com objetivo de reaproveitamento de resíduos, diante do custo para destinação e do impacto provocado na paisagem ambiental. As adições minerais têm sido alvo de estudos quanto ao seu potencial, incorporadas à matrizes cerâmicas, betuminosas e cimentícias, em que busca a melhoria do comportamento mecânico, aumento da durabilidade e redução do uso de agregados ou aglomerantes. Essas aplicações baseiam-se no desempenho físico que materiais finos exercem, atuando como fíler, ou seja, preenche poros e melhora o empacotamento do sistema.

As adições minerais inertes não sofrem nenhuma reação química dentro da mistura de cimento, porém, podem provocar o refinamento dos poros. Materiais inertes quimicamente, que apresentam elevado potencial pozolânico, quando finamente moídos, podem apresentar reatividade e proporcionar melhoraria das propriedades nas matrizes cimentícias. A reatividade se deve à desestabilização da estrutura inerte, aumento da área superficial específica do material e, conseqüentemente, torna-o mais reativo.

Considerando o grande volume de resíduo de granito gerado nas marmorarias, e ainda não consumido, esta pesquisa busca, por meio do método de moagem, explorar o potencial pozolânico desse resíduo, em busca dos benefícios como adição mineral em materiais cimentícios. O processamento mecanoquímico foi usado para processar resíduos de granito, com objetivo de cominuição das partículas e proporcionar a reatividade do material. Nesse sentido, esta dissertação apresenta

um estudo em que se avaliam os efeitos do resíduo de granito, ativado mecanoquimicamente, como substituinte parcial do cimento Portland sobre as propriedades da argamassa e fundamenta-se nas expectativas de se explorar tecnologicamente as potencialidades do resíduo.

1.1 Hipóteses

Existe a possibilidade de utilização de resíduos como adição mineral na confecção de argamassa de cimento Portland. O assunto está relacionado com o estudo de mudanças microestruturais da argamassa com adição de resíduos, que afetam as suas propriedades e o seu desempenho no comportamento estrutural. A utilização de resíduo contribui, também, para o desenvolvimento sustentável e preservação do meio ambiente.

É possível obter material pozolânico a partir da aplicação de tratamento de moagem no resíduo de granito.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa foi de verificar a influência do resíduo de granito, como adição mineral, em argamassa, com base no seu potencial pozolânico, após tratamento por moagem.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Avaliar a influência de diferentes meios de moagem;
- Avaliar o efeito de diferentes tempos de moagem aplicados ao resíduo;
- Verificar as características físicas e químicas do Resíduo de Granito (RG) para aplicação como material pozolânico;
- Verificar, por meio de métodos diretos e indiretos, a pozolanicidade do RG;
- Avaliar as propriedades físicas da argamassa endurecida com adição do RG;
- Avaliar a influência da incorporação do sulfato de sódio (Na_2SO_4) como ativador químico da atividade pozolânica do RG.

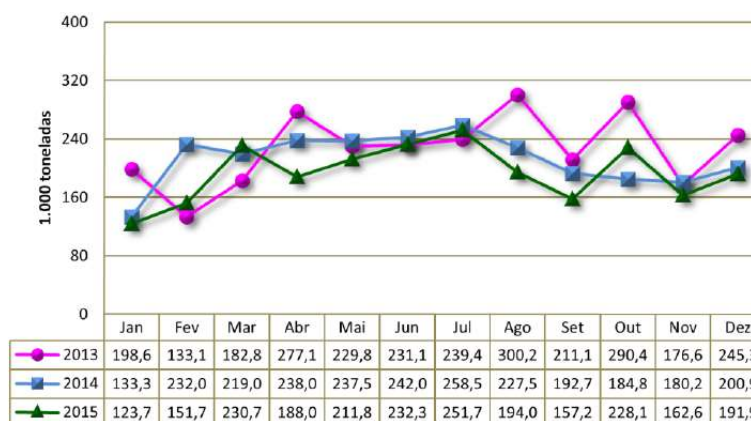
2 Revisão bibliográfica

2.1 Rochas ornamentais

As rochas ornamentais são produto da extração de blocos de maciços rochosos transformados em placas, cortadas e beneficiadas conforme a necessidade de aplicação. Produtos de grande aceitação comercial, as rochas ornamentais são materiais aproveitados pela sua aparência estética e utilizados como elemento decorativo, em trabalhos artísticos e como materiais de construção.

O Brasil é mundialmente reconhecido por sua diversidade mineral, por isso é um grande exportador de produtos minerais, incluindo as rochas ornamentais. No ano de 2015, as exportações brasileiras de rochas ornamentais fecharam 2,32 milhões de toneladas, somaram 1.209,1 milhões de dólares (ABIROCHAS, 2016). A FIG. 2.1 mostra a evolução do volume físico das exportações brasileiras de rochas ornamentais nos anos 2013, 2014 e 2015.

FIGURA 2.1 – Gráfico da evolução mensal das exportações de rochas ornamentais brasileiras de 2013 a 2015.

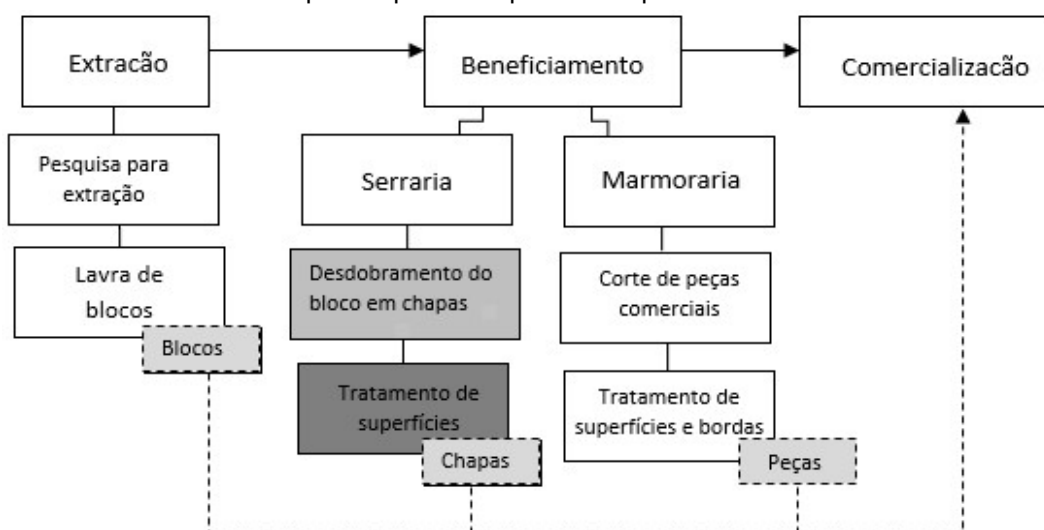


Fonte: ABIROCHAS (2016).

2.1.1 Processo produtivo

Para rochas ornamentais, as etapas do processo produtivo são caracterizadas pela extração e beneficiamento. A FIG. 2.2 traz um fluxograma simplificado do processo produtivo, com os produtos finais de cada etapa.

FIGURA 2.2 – Etapas do processo produtivo típico de rochas ornamentais.



Fonte: Adaptado de Uliana (2014).

A extração (lavra) é a primeira fase do processamento de rochas ornamentais e consiste em remover o material útil ou economicamente aproveitável de blocos rochosos de dimensões diversas. Uma pesquisa é feita inicialmente para determinar a qualidade da rocha e planejamento da lavra.

O beneficiamento dos blocos inicia-se com o desdobramento, que é o processo de transformação dos blocos em chapas por máquinas denominadas teares, que podem ser de lâminas metálicas ou de fios diamantados. Os teares de lâminas metálicas, conhecidos como teares tradicionais, são equipamentos com diversas lâminas paralelas, que realiza movimento pendular. O movimento pendular do tear faz com que a lâmina de aço faça o corte, pelo atrito e choque das lâminas no bloco. Esse movimento é acionado por um motor elétrico, em um sistema biela-manivela, como mostrado na FIG. 2.3.

FIGURA 2.3 – Tear tradicional (a) estrutura do tear e (b) detalhe do bloco de granito durante corte.



(a)

(b)

Fonte: Arquivo do Autor.

No processo de serragem um conjunto de aspersores lança constantemente com uma mistura sobre o bloco, denominada polpa abrasiva, composta por água, granalha de aço, cal e pó de rocha, como mostra a FIG. 2.4. Os objetivos principais da polpa são lubrificar, resfriar as lâminas de serragem, evitar a oxidação e limpar os canais entre as chapas, além de servir como veículos para os fragmentos metálicos da mistura abrasiva (CALMON *et al.*, 1997).

FIGURA 2.4 – Detalhe da aspersão da polpa abrasiva sobre durante o corte no tear tradicional.



Fonte: Arquivo do Autor.

O processo de circulação e dosagem da mistura abrasiva é mantido por uma bomba hidráulica, feito de forma permanente e é responsável por adicionar água e/ou descartar uma parcela da polpa de elevação da viscosidade após certo tempo de operação, devido ao incremento contínuo de resíduo do bloco.

Após passar pelos teares, a lama é drenada por um sistema de esgotamento, segue para tanques de decantação (FIG. 2.5a), onde parte da água é reaproveitada e o material denso é retirado e depositado em tanques de desidratação (FIG. 2.5b) e, em seguida, é conduzido a aterro. O desgaste das lâminas pode produzir pequenos fragmentos metálicos, além da granalha, que também são incorporados ao resíduo.

FIGURA 2.5 – Lama de beneficiamento de rochas ornamentais: (a) tanque de decantação e (b) tanque de desidratação e armazenamento.



(a)

(b)

Fonte: Arquivo do Autor.

Após o desdobramento dos blocos, as placas passam pelo tratamento das superfícies, feito por levigamento, polimento e lustro. O levigamento cria superfícies planas e paralelas por meio de desbaste primário. O polimento, por sua vez, por um desbaste fino, gera uma superfície lisa, opaca e mais impermeável do que uma face natural da mesma rocha. A FIG. 2.6a mostra o equipamento que realiza, conjuntamente, o levigamento e polimento e a FIG. 2.6b mostra a chapa com acabamento finalizado.

FIGURA 2.6 – Acabamento das chapas de rochas ornamentais: (a) equipamento de levigamento e polimento e (b) chapas polidas.



(a)

(b)

Fonte: Arquivo do Autor.

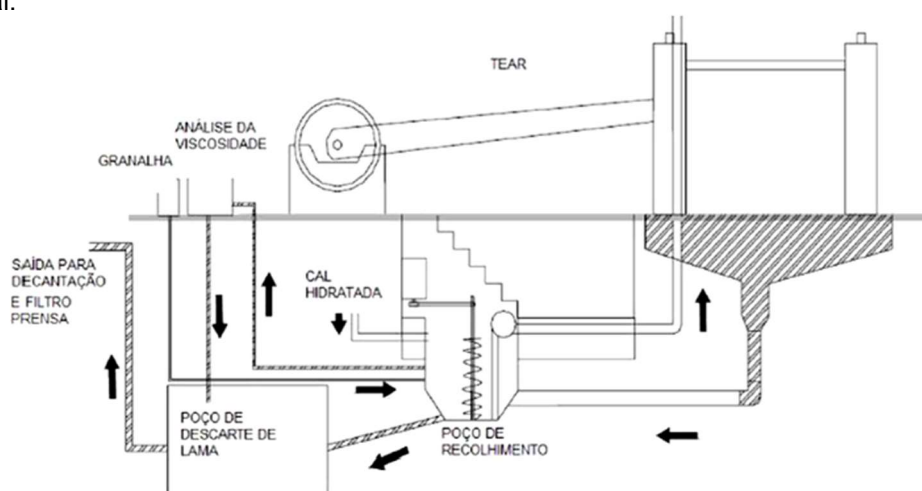
Após acabamento final da superfície das chapas, estas seguem para conformações e dimensões solicitadas. Estas operações são normalmente executadas nas marmorarias, a partir de projetos e/ou solicitações dos clientes. Os cortes são realizados com serras rotativas com discos diamantados e são realizados acabamento de bordas, para em seguida, o produto acabado ser utilizado na construção civil em revestimentos ou ornamentações diversas.

2.1.2 Resíduo de rochas ornamentais

Há geração de resíduo em todo processo produtivo das rochas ornamentais, desde a exploração nas jazidas, beneficiamento das chapas, no armazenamento das peças e no transporte. O processo de beneficiamento, que se refere ao desdobramento dos blocos e polimento superficial das chapas, gera uma grande quantidade de resíduo sob a forma de lama.

No corte dos blocos em chapas, em teares tradicionais, a lama abrasiva adicionada no sistema se mistura aos resíduos gerados. Quando a lama perde sua aplicabilidade no corte, em decorrência da alta viscosidade, é descartada. Sua composição é basicamente água, cal, granalha, fragmentos do desgaste das lâminas e pó da rocha moída. O descarte é feito automaticamente por uma central que controla todas as condições de atividade do tear; o sistema de recirculação e descarte do resíduo está demonstrado na FIG. 2.7.

FIGURA 2.7 – Esquema do processo de recirculação e descarte do resíduo de granito em um tear tradicional.



Fonte: Peyneau, 2004 citado por Reis, 2008.

O volume de resíduo gerado pelo beneficiamento de rochas ornamentais é significativo, porém, existe uma oscilação nesse quantitativo, pois depende da demanda do mercado consumidor. Segundo Calmon e Silva (2006), durante o processo de serragem em teares convencionais, 25% a 30% do bloco são transformados em resíduo. Sabe-se que a diminuição dessa perda depende diretamente da melhoria da tecnologia de corte, em que esse percentual é reduzido a 20% com a utilização de teares com fios diamantados.

Os dados da ABIROCHAS (2016) apontam para um montante relativo aos resíduos de processamento de 41% da produção de rochas ornamentais no Brasil. Em 2015 totalizou 9,50 milhões de toneladas de rocha bruta, com geração de um total de 3,50 milhões de toneladas de resíduo, considerando todas as etapas do processamento.

2.1.3 Resíduo do beneficiamento de granito

O processo de beneficiamento dos blocos e polimento superficial das chapas de rochas graníticas gera uma lama, que após secagem se torna pó, denominado como Resíduo do Corte do Granito (RCG) e Resíduo do Polimento do Granito (RPG). O RCG possui granalha em sua composição, devido à sua adição no processo. Já o resíduo do polimento do granito (RPG) não possui granalha.

O beneficiamento também gera resíduos em forma de pedaços de chapas que se rompem ao longo do processo e limites dos blocos cujas dimensões e irregularidades não permitem que sejam aproveitados como placas, esses resíduos são chamados de aparas e não foram utilizados como objeto do estudo apresentado neste trabalho.

Na FIG. 2.8 é mostrado um fluxograma, no qual é possível identificar a procedência do resíduo do granito conforme o processo produtivo, separado pela presença ou não de granalha de aço.

FIGURA 2.8 – Fluxograma descritivo do beneficiamento do granito e obtenção dos resíduos.



Fonte: Autor.

O resíduo de granito sem granalha é toda a lama residual que não possui vestígios de granalha em sua composição, que podem ser provenientes do corte com fios diamantados ou do polimento. Há possibilidade de haver, nos resíduos provenientes

do polimento, resíduos das lixas de polimento e possíveis vestígios de granalha, que podem ficar incrustados nas placas após o corte.

Os granitos são altamente empregados na indústria da construção civil, e seu emprego cresceu nos últimos anos. Com o crescimento, há um aumento de resíduos gerados no seu beneficiamento. Estima-se que o Brasil gera, anualmente, cerca de 400.000 toneladas de resíduos apenas nos processos de corte e de polimento de granitos (SINROCHAS-MG, 2003).

2.2 Adições minerais

Os aditivos minerais são materiais, que em seu estado natural, ou após um processamento físico e/ou térmico, apresentam composições físicas, químicas e mineralógicas que permitem seu uso em conjunto com o cimento Portland, com o objetivo de proporcionar benefícios de desempenho tecnológico e/ou redução de custo aos produtos cimentícios, além de reduzir o impacto ambiental.

Os benefícios da adição mineral são:

- i) Tecnológicos: aumento da resistência mecânica, redução da permeabilidade e, conseqüentemente, aumento da durabilidade das estruturas de produtos cimentícios.
- ii) Ambientais: o aproveitamento de resíduos como adições minerais contribui para reduzir os impactos ambientais, pela diminuição do consumo das matérias primas não renováveis, além da menor emissão de CO₂ na fabricação do cimento Portland.
- iii) Econômicos: incluir adições minerais nos concretos e argamassas pode acarretar redução de custos ora pela substituição do cimento por adições residuais, ora pela redução das dimensões dos elementos estruturais, devido ao maior desempenho mecânico proporcionado por elas, paralelamente ao aumento da vida útil das construções.

Mehta e Monteiro (2014) afirmam que adições minerais são materiais silicosos finamente divididos, que podem ser classificadas quanto ao tipo de reação que provocam. São classificadas como pozolânicas, por exemplo, a cinza volante de baixo teor de cálcio; cimentantes, por exemplo, a escória granulada de alto-forno;

pozolânicas e cimentantes simultaneamente, por exemplo, a cinza volante de alto teor de cálcio; ou como fíler, quando não há nenhum tipo de reação. Ainda, quanto a sua origem, podem ser classificadas como materiais naturais, processados com a finalidade de produzir pozolanas, como por exemplo, os vidros vulcânicos ou materiais de subprodutos industriais, que não podem ou não exigem processamento para serem utilizados como adições, como por exemplo, a cinza volante, a escória de alto-forno, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz.

A TAB. 2.1 apresenta a classificação das adições minerais conforme suas características e composição mineralógica.

TABELA 2.1 – Classificação e Composição das adições minerais.

Classificação	Efeito predominante	Exemplo	Composição química e mineralogia
Cimentantes	Cimentante	Escória de alto forno	Maior parte de silicato vítreo contendo cálcio, magnésio, alumínio e sílica, com possibilidade de presença de melilita.
Cimentantes e pozolânicas	Cimentante e Pozolânico	Cinza volante com alto teor de cálcio	Maior parte de silicato vítreo contendo cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. Pequena quantidade de matéria cristalina, em geral quartzo, cal livre e periclásio.
Pozolanas altamente reativas	Pozolânico	Sílica ativa e cinza de casca de arroz	Consiste essencialmente em sílica pura na forma não-cristalina
Pozolanas comuns	Pozolânico	Cinza volante com baixo teor de cálcio, pozolanas naturais e metacaulim	Na maior parte silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis. A quantidade de matéria cristalina consiste em quartzo, mulita, silimanita, hematita, magnetita. Além de quartzo e aluminossilicatos, as pozolanas naturais possui feldspato, zeólitas e/ou mica.
Pozolanas pouco reativas	Pozolânico	Escória de alto forno resfriada lentamente, cinzas de forno, escória de caldeira, casca de arroz queimada em campo	Essencialmente materiais de silicato cristalino, contendo pequena quantidade de material não-cristalino.
Adições inertes	Fíler	Pó de pedra	Independente (Composição variável conforme material utilizado)

Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Uma das vantagens da incorporação de adições minerais nos materiais a base de cimento é permitir a redução da poluição gerada. Por exemplo, a incorporação de escórias e pozolanas reduz, substancialmente, a produção de CO₂ no processo de produção do cimento, visto que, para cada tonelada de clínquer produzido é lançado na atmosfera uma tonelada de gás carbônico. Dal Molin (2011) ressalta que o uso de adições minerais em produtos cimentícios além de reduzir o impacto ambiental por redução dos volumes de materiais naturais, permite a produção de cimentos sem calcinação de matéria prima, que proporciona uma redução do consumo energético em até 80%, no caso de escórias e pozolanas.

As reações de hidratação dos compostos do cimento são exotérmicas, o que provoca aquecimento do concreto durante o processo de cura, que pode acarretar problemas em concretagem de grandes volumes. Na fase inicial de cura do concreto a liberação de calor é mais intensa e a expansão do concreto é evidente. Como a rigidez do concreto é baixa nesta etapa, podem surgir fissuras na peça concretada. Como sugere Dal Molin (2011), para reduzir o calor de hidratação pode-se utilizar cimentos com baixo teor de C₃A e com aumento dos teores de C₂S em relação ao C₃S. A intensidade do calor de hidratação gerado é reduzida pela substituição do cimento por adições minerais, já que a quantidade de clínquer diminui resultando em menor liberação de calor durante as reações químicas de hidratação.

2.2.1 Adições inertes

Adições minerais inertes são adições sem reatividade, ou seja, as que não interagem com a água ou com os compostos presentes no cimento. Também conhecidas como fíler, não possuem atividade química entre seus elementos e os constituintes da matriz.

São chamadas de fílers porque têm finura elevada se comparadas aos outros materiais da mistura. É importante ressaltar a diferença entre o agregado fino e a adição. O primeiro também chamado de agregado fíler, geralmente tem diâmetro médio entre 50 e 150µm e preenche os vazios deixados pela descontinuidade do agregado miúdo, enquanto que o segundo, a adição, que proporciona o efeito fíler, tem diâmetro compreendido entre 5 e 75µm e atua no preenchimento dos poros deixados pelos produtos de hidratação ou não hidratação do cimento. A adição de

fíler melhora as propriedades do concreto, tais como aumento da densidade, da permeabilidade e diminuição da segregação, capilaridade, exsudação e tendência de fissuração (NEVILLE, 1997; GONÇALVES, 2000).

Em geral, o efeito pozolânico não depende apenas da reação pozolânica, mas também do efeito físico ou de preenchimento de pequenas partículas na mistura. A ação física da pozolana melhora a densidade, a homogeneidade da pasta. Segundo Kihara (1986¹ *apud* Brigolini, 2005), a substituição de 15% de massa de cimento por sílica ativa preenche os vazios com produtos da hidratação mais resistentes, isso melhora a ligação da pasta de cimento com os agregados.

2.2.1.1 Efeito de adições inertes em matrizes cimentícias no estado fresco

Vários podem ser os efeitos físicos gerados pelas adições inertes nos concretos. Como os filers não participam das reações de aglomeração, não influenciam no tipo de produtos da hidratação nem no tempo de pega e cura, porém, em alguns casos podem apresentar aceleração do processo de hidratação do cimento pela atuação como pontos de nucleação² (NEVILLE, 1997). O refinamento da estrutura de poros e dos produtos de hidratação do cimento, causado pelas pequenas partículas das adições que podem agir como pontos de nucleação para os produtos de hidratação, acelera as reações e influencia a formação dos produtos da hidratação. A adição mineral diminui os espaços nos quais os produtos de hidratação podem crescer e gera um número elevado de pequenos cristais (DAL MOLIN, 1995).

A finura, a forma dos grãos e a massa específica da adição são as propriedades que determinam os efeitos na trabalhabilidade e consistência dos materiais, visto que indicam um maior ou menor preenchimento de poros na mistura o que afeta na demanda de água para obtenção da fluidez desejada (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Neville (1997) verificou que as partículas silicosas com superfícies polidas e vítreas, quando no preparo da argamassa ou do concreto, manifestam forças capilares, em

¹ KIHARA, Y., **O estudo das cinzas volantes brasileiras**. Cerâmica, 32 (193), pp. 31-38, 1986.

² **Nucleação**: fenômeno dinâmico que ocorre durante o processo de hidratação do cimento. As ligações entre as moléculas na solução ocorrem aleatoriamente e são constantemente formadas e rompidas. Quando o tempo de ligação é maior que o maior tempo médio, que permite o aumento do tamanho das ligações, outras moléculas ligam-se ao conjunto. Isso forma núcleos estáveis que crescem continuamente e desenvolvem-se para os produtos de hidratação ocorrendo a precipitação (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

que criam uma película de água em torno dos agregados, que facilita o deslocamento de uma partícula em relação a outra e com restante dos agregados a pasta cimentícia.

2.2.1.2 Efeito de adições inertes em matrizes cimentícias no estado endurecido

Tanto a durabilidade quanto as propriedades mecânicas são influenciadas pela adição de filler em materiais cimentícios. Nas primeiras idades, a finura da adição sem atividade pozolânica, influencia na aceleração do processo de hidratação por estar difundido em toda a mistura e, conseqüentemente, no ganho de resistência, por formar os pontos de nucleação, que auxilia no processo de hidratação. Além disso, Ollivier (1998³ *apud* Brigolini, 2005) afirma que partículas inertes na zona de transição do concreto desorienta a formação preferencial do hidróxido de cálcio, que dificulta a formação de planos de fraturas contíguos que enfraquecem o concreto ou a argamassa na zona de transição e no resto da pasta de cimento.

No que se refere aos fatores de resistência a ataques químicos, por preencher os poros da matriz cimentícia, pode-se considerar que, ao utilizar o filler calcário, a tendência é uma maior durabilidade dos concretos e argamassas. Para Brigolini (2005), a importância dos poros não intercomunicáveis está relacionada com a não penetração do CO₂ e dos íons cloreto e permite, assim, materiais cimentícios duráveis frente a esses dois agentes agressivos.

Conforme Mehta e Monteiro (1994), a sílica ativa atua apenas como material inerte ou de preenchimento nos primeiros estágios da aplicação do concreto ou argamassa. Esse comportamento ajuda a densificar a matriz da pasta e, posteriormente, reage como material com propriedades pozolânicas. A adição da cinza de casca de arroz, por conter partículas menores que as do cimento, causa a segmentação dos grandes poros da argamassa e aumenta o número de pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação da pasta de cimento, que acelera a reação e forma cristais menores de portlandita. Brigolini (2005) complementa que o estudo da microestrutura do concreto e do uso de adições de materiais inertes é justificado

³ OLLIVIER, J. P., *Durability of concrete*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Construção Civil, BT/PCC/192. 129p. São Paulo, 1998.

pelos grandes benefícios que se pode obter no controle da porosidade, das fissuras por retração autógena, da resistência mecânica e outros.

2.2.2 Adições pozolânicas

A norma NBR 12653 (ABNT, 2015) define os materiais pozolânicos como:

materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando finamente moídos e na presença de água, reagem com Ca(OH)_2 à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades aglomerantes.

Os materiais pozolânicos são classificados como naturais ou artificiais, conforme a origem. São considerados pozolanas naturais aquelas que são capazes de provocar a reação pozolânica sem a exigência, ou não precisa, de nenhum processamento. As pozolanas artificiais são aquelas que provêm de modificações químicas e mineralógicas ou são resultantes de um processo industrial ou agroindustrial (CORDEIRO, 2006; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O processamento da pozolana natural, normalmente, envolve britagem, moagem e separação por tamanho; em alguns casos, pode incluir também a ativação térmica. A pozolana natural é derivada de rochas e minerais de origem vulcânica, composta principalmente de aluminossilicatos, podendo conter óxido de ferro e outros óxidos.

A norma brasileira NBR 12653 (ABNT, 2015) determina as especificações para materiais pozolânicos. Nela estão definidas as classificações, conforme mostra a TAB. 2.2; exigências químicas conforme TAB. 2.3 e físicas mostradas na TAB. 2.4.

A ABNT (2015) classifica as pozolanas, em classes, de acordo com a respectiva origem, como se mostra na TAB. 2.2.

TABELA 2.2 – Classificação das pozolanas.

Classe	Materiais que obedecem aos requisitos
N	Pozolanas naturais e artificiais, como materiais vulcânicos petrográficos ácidos, <i>cherts</i> silicosos, terras diatomácias e argilas calcinadas.
C	Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoeletricas.
E	Qualquer pozolana cujos requisitos difiram das classes anteriores.

Fonte: NBR12653 (ABNT, 2015).

TABELA 2.3 - Requisitos químicos dos materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO₃	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponível em Na₂O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Obs: Valores expressos em porcentagem (%).

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2015).

TABELA 2.4 – Requisitos físicos dos materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45µm (%)	≤ 20	≤ 20	≤ 20
IAP com o cimento aos 28 dias, em relação ao controle (%)	≥ 90	≥ 90	≥ 90
IAP com a cal aos 7 dias (MPa)	≥ 6,0	≥ 6,0	≥ 6,0

Nota: IAP - Índice de Atividade Pozolânica.

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2015).

Os materiais pozolânicos, tanto os naturais quanto os artificiais, usualmente necessitam de algum tipo de tratamento prévio, de modo a viabilizar a sua utilização. Esses tratamentos podem ser por moagem ou tratamentos térmicos, como calcinação.

Brigolini (2005) ressalta que é importante que esse material esteja finamente moído para que a sílica possa combinar com o hidróxido de cálcio na presença de água para formar silicatos estáveis. A sílica deve estar no estado amorfo, pois quando apresenta estrutura cristalina sua reatividade é muito pequena. O teor de sílica vítrea pode ser determinado por difração de raios X ou por dissolução em ácido clorídrico e hidróxido de potássio.

2.2.2.1 Atividade pozolânica

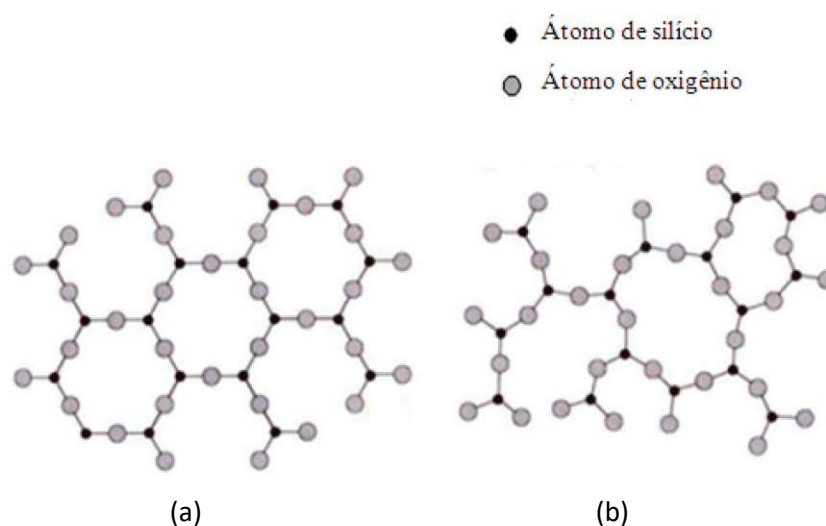
Para Roszczynialsky (2002), a aplicabilidade dos materiais pozolânicos como adições em tecnologia do concreto é determinada pela atividade pozolânica. A atividade pozolânica é definida como a capacidade de reagir com a portlandita, Ca(OH)₂, na presença de água. A reação pozolânica depende de alguns fatores, como:

- i) Composição mineralogia da fase;
- ii) Quantidade presente de fases ativas nas pozolanas;
- iii) Área superficial do material pozolânico;
- iv) Conteúdo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na pasta de cimento;
- v) Relação pozolana/cal na mistura;
- vi) Relação água/sólido na mistura.

As fases ativas presentes nas pozolanas são predominantemente a sílica e a alumina, na forma amorfa (FLORES, 2010). Cascudo (2007) define a estrutura amorfa dos materiais, ao nível de seus arranjos atômicos, como não regularidade ou organização dos átomos em termos da sua disposição espacial, ou, caso exista algum ordenamento, ele ocorre a curto alcance (em pequenas distâncias). Os sólidos amorfos apresentam estrutura cristalina de natureza vítrea, com aspecto estrutural não cristalino e de forma ordenada, apenas, em pequenas distâncias (CASCUDO, 2007).

A condição amorfa está ilustrada na FIG. 2.9, conforme comparação das estruturas cristalina e não cristalina (amorfa, sem forma) do composto de sílica, SiO_2 .

FIGURA 2.9 – Esquemas bidimensionais da estrutura da (a) sílica cristalina e da (b) sílica não-cristalina (amorfa).



Fonte: Callister (2008).

Embora cada íon de silício se ligue a três íons de oxigênio em ambos estados, a estrutura amorfa é mais irregular comparada ao arranjo da estrutura cristalina (CALLISTER, 2008).

O hidróxido de cálcio é produzido na hidratação do cimento Portland. Tomando-se a alita (C_3S) como exemplo, a reação de hidratação ocorre conforme mostra a equação (2.1).



Onde, C = CaO, S = SiO₂ e H = H₂O.

O principal produto da hidratação é o silicato de cálcio hidratado (CSH), que influencia diretamente as propriedades físicas e mecânicas das matrizes cimentícias.

A reação pozolânica ocorre com a combinação do hidróxido de cálcio (CH) disponível na matriz com os componentes reativos do material pozolânico com a sílica (S), resultando em silicato de cálcio hidratado, como mostrado na equação (2.2) (METHA; MONTEIRO, 2014).



Massazza (1993) utiliza o termo reação pozolânica para se referir a todas as reações que ocorrem entre os constituintes ativos do material pozolânico com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, em presença de água.

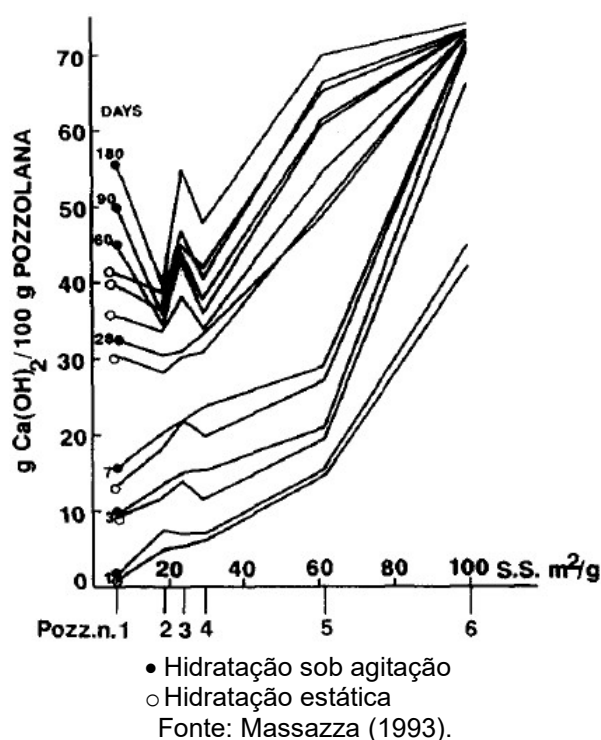
A identificação da atividade pozolânica de um determinado material ocorre em duas etapas. Primeiramente, faz-se a pré-qualificação pozolânica, em que se processa, em geral, mediante análises química, física e petrográfica. Em seguida, faz-se a confirmação da atividade pozolânica, que depende dos ensaios de caracterização do material (finura, massa e área específicas) para, em seguida, ser efetuada a análise de pozolanicidade propriamente dita, mediante preparação de argamassas para verificar a atividade pozolânica do material em estudo com cimento ou a com cal.

Massazza (1993) divide os fatores que influenciam a atividade pozolânica em duas categorias: fatores que influenciam a quantidade de CH combinado e os fatores que influenciam a velocidade de combinação. A quantidade de CH combinada depende essencialmente da natureza e quantidade das fases ativas, da quantidade de SiO₂ e da relação hidróxido de cálcio-pozolana na mistura. Enquanto isso, a velocidade de

combinação está relacionada com a área superficial específica e a temperatura de cura.

Cordeiro *et al.* (2011) avaliaram a relação entre o tamanho da partícula, área superficial específica e a atividade pozolânica em cinza de casca de arroz. A relação tamanho da partícula *versus* atividade pozolânica se mostrou inversamente proporcional, quanto maior a partícula menor sua reatividade. Para a área superficial específica, a relação se mostrou diretamente proporcional, quanto maior a área superficial maior sua reatividade. A relação entre a reatividade pozolânica e a área superficial do material é confirmada nas pesquisas feitas por Massazza (1993). A FIG. 2.10 mostra a importância da área superficial na reatividade do material.

FIGURA 2.10 – Relação entre a reatividade pozolânica e a área superficial.



2.2.2.2 Efeito de adições pozolânicas em matrizes cimentícias no estado fresco

A mistura cimentícia com pozzolanas possui um menor calor de hidratação devido à substituição de parte das reações de hidratação do cimento Portland, que são exotérmicas, por reações pozolânicas que são atérmicas. Por outro lado, pode acelerar o processo de hidratação, pois as partículas de adições servem como pontos de nucleação dentro da mistura (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A utilização de adições pozolânicas que possuem finura elevada reduz o tamanho e o volume de vazios. Isso diminui a segregação e a exsudação e, conseqüentemente, melhora a coesão e a plasticidade. Esse tipo de adição também proporciona o retardo do tempo de pega principalmente devido ao efeito de diluição do cimento Portland. Em algumas adições pozolânicas há maior necessidade de água na pasta de cimento para se atingir a consistência desejada. Isso acontece devido ao alto grau de finura e elevada superfície específica (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Neville (1997) afirma que a demanda de água em concretos com sílica ativa é, em média, cerca de 5% maior, em relação à massa de cimento, do que em concretos sem a presença da pozolana.

De acordo com Neville (1997), as cinzas volantes, como materiais pozolânicos no concreto, melhoram a trabalhabilidade, além de diminuir o calor de hidratação e o custo do concreto, e aumentar a resistência ao ataque químico por sulfato, diminuir a retração e a porosidade e proporcionar maior resistência ao concreto nas idades avançadas.

2.2.2.3 Efeito de adições pozolânicas em matrizes cimentícias no estado endurecido

As propriedades no estado endurecido são influenciadas desde a adequada proporção dos materiais até o cuidado com o lançamento e a cura, considerando o controle tecnológico de todo o processo. Segundo Mehta e Monteiro (2014), a resistência mecânica está relacionada com a tensão requerida para causar a fratura e possui uma relação inversa com a porosidade. Diversos fatores influenciam na resistência, como a relação água/cimento, teor de ar incorporado, tipo de cimento, agregados, água de amassamento, aditivos e adições minerais.

Neville (1997) destaca que a incorporação de adições minerais com atividade pozolânica influencia bastante na durabilidade, devido à formação de uma maior quantidade de CSH e diminuição da quantidade de CH na matriz e na zona de transição, contribuindo, assim, para diminuir a permeabilidade do concreto.

As misturas com adições pozolânicas reduzem a velocidade de desenvolvimento da resistência devido às reações ocorrerem de forma mais lenta. Como a pozolana

começa a reagir tardiamente com o Ca(OH)_2 , a substituição do cimento provoca uma perda de resistência mecânica em idades mais curtas. No entanto, em idades avançadas, a resistência do cimento com pozolana pode ser superior ao cimento de referência. O ganho de resistência final se deve ao refinamento dos poros e ao aumento dos silicatos hidratados de cálcio e outros produtos de hidratação (MASSAZZA, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Segundo Massazza (1993) e Mehta e Monteiro (2014), os cimentos pozolânicos, se comparados ao cimento Portland comum, apresentam uma durabilidade superior à sulfatos, lixiviação, cloretos e a agregados reativos devido às características da reação pozolânica e consumo de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Mehta e Monteiro (2014) atribuem essa melhora frente aos sulfatos como um produto da redução do CH na pasta e na maior impermeabilidade da pasta de cimento hidratada.

Massazza (1993) acrescenta que a quantidade de aluminatos tricálcico contida no clínquer de cimento Portland é diluída pela pozolana. Ainda conforme o autor, o efeito de lixiviação diminui com o aumento da taxa de pozolana/clínquer devido a três fatores: primeiro, à baixa concentração de CH; segundo, a maior concentração dos silicatos de cálcio e aluminatos na forma de gel e, finalmente, sua permeabilidade reduzida, se comparado com o cimento sem adição de pozolana.

2.3 A moagem nas adições

A produção de pós por meio de processos de moagem tem a vantagem de não somente reduzir o tamanho de partícula, mas também conferir ao material uma maior reatividade química, maior área específica, alta deformação e amorfização devido aos intensos e repetidos esforços mecânicos sofridos pelas mesmas (CORDEIRO *et al.*, 2009).

Com o objetivo de evitar a aglomeração do resíduo com a moagem a seco, pode-se adotar a moagem a úmido ou com aditivo químico. Esses métodos são utilizados de maneira que sejam obtidas altas taxas de cominuição com o mesmo gasto energético durante o processo de moagem. Palaniandy *et al.* (2007) estudaram o efeito mecano-químico da sílica por curtos períodos de moagem a seco em moinho oscilante. Foi observado um alargamento contínuo dos picos e diminuição da intensidade da difração de raios X, indicando um aumento na desordem da rede cristalina e

diminuição no tamanho do cristalino. Esse tratamento provocou em algumas frações do material a perda da cristalinidade (amorfização), assim como a formação de superfícies ativas.

2.3.1 O processo de moagem

O processo de moagem consiste na redução de tamanho por ruptura das partículas com a formação de fragmentos. A ruptura requer a aplicação de esforços sobre as partículas de modo a romper as ligações entre os átomos de sua estrutura cristalina. A redução de tamanho ocorre pela combinação dos efeitos de compressão, impacto e abrasão realizada no moinho. Tanto a carcaça do moinho (vaso) quando os corpos moedores são responsáveis pela ação de redução das partículas (CORDEIRO, 2006). A eficiência na moagem do material depende da dureza ou resistência ao impacto da sua estrutura cristalina.

A moagem pode ser realizada a seco ou a úmido, isso depende do tipo de material a ser moído e do processamento subsequente. A moagem a seco é exigida por alguns materiais que podem reagir com o meio de moagem se moído a úmido, como no caso do clínquer de cimento Portland. A moagem a úmido deve ser efetuada sempre que possível.

Na moagem a seco a contaminação do material é pequena, esta é uma das principais vantagens do processo. Entretanto, ela apresenta problemas de reaglomeração devido à presença de fortes cargas elétricas das superfícies (GUO, 2004⁴ *apud* FLORES, 2010). A moagem em meio úmido resulta num maior desgaste do equipamento e o grau de contaminação dependente do tipo de corpo moedor utilizado, ou seja, quanto mais resistentes forem os corpos moedores, menor a contaminação do material moído (TAVARES, 2005).

A finura do produto aumenta de forma significativa com o tempo de cominuição até que os tamanhos das partículas atingem tamanhos submicrométricos (<1 μ m), tornando as partículas um material colóide (GARCIA *et al.*, 2003). A moagem é realizada normalmente em polpas com uma alta concentração dos sólidos.

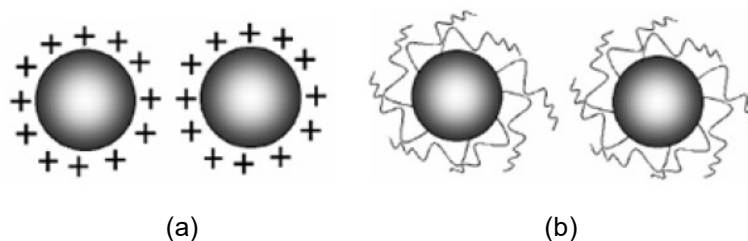
⁴ GUO, X. Z., YANG, H., 2004, "Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment", *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, v. 5, n. 8, pp. 950-5.

2.3.2 Aditivo de moagem

Durante a moagem, à medida que reduzem de tamanho, as partículas tendem a se aglomerar em decorrência da sua alta energia superficial e ligações químicas entre as partículas que se originam promovendo agregação/aglomeração e, assim, ocorre uma diminuição na energia total do sistema. Para evitar o crescimento do tamanho das partículas se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: repulsão por cargas elétricas e adição de um material estabilizante.

No primeiro caso, as partículas se repelem por apresentarem a mesma carga na superfície eletricamente carregada (FIG. 2.11a). No segundo caso as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante (FIG. 2.11b). O passivante impede a aglomeração das partículas pelo seu efeito estérico. Tal efeito se dá pela formação de uma barreira mecânica estrutural permitindo que as partículas se aproximem um do outro apenas até uma certa distância muito pequena (COUTO, 2006; PALANIANDY *et al*, 2007).

FIGURA 2.11 – Mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: estabilização de partículas por carga (a) e estabilização por efeito estérico (b).



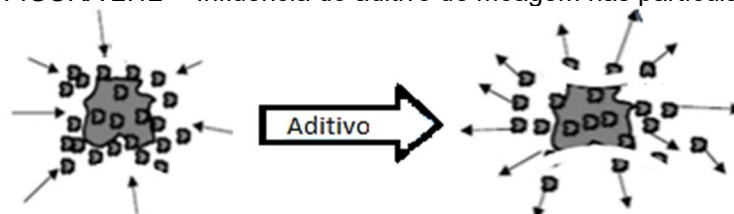
Fonte: Couto (2006).

Para alcançar a estabilização do coloide adicionam-se os chamados aditivos de moagem (COUTO, 2006). Esses são utilizados na moagem a seco e/ou úmida fina e ultrafina com a intenção de:

- i) garantir a dispersão das partículas e evitar a sua reaglomeração, por efeito eletrostático, após quebra;
- ii) permitir a redução de forças da viscosidade da suspensão durante o processo de redução de tamanho das partículas;
- iii) facilitar a fratura das partículas, que diminui a sua energia superficial e facilita a moagem.

A principal influência do aditivo no processo de moagem é reduzir os efeitos das forças de atração entre as partículas, representado na FIG. 2.12.

FIGURA 2.12 – Influência do aditivo de moagem nas partículas.



Fonte: Adaptado de Araújo (2016)⁵.

2.3.3 Moagem de alta energia e ativação mecânica

2.3.3.1 Aspectos gerais

A moagem de alta energia, também conhecida como moagem fina, é o processo mecânico de cominuição que produz partículas submicrométricas e nanométricas, bastante utilizado pelas indústrias de pigmentos, de alimentos, química e cerâmica para a produção de pós (FLORES, 2010). Apesar de sua aplicação ainda relativamente limitada em usinas de processamento mineral, tem sido observado um aumento de uso em decorrência da crescente necessidade da obtenção de partículas com granulometria cada vez menores.

No processo de moagem de alta energia atuam forças de impacto, atrito, cisalhamento e compressão. A força de impacto é responsável pela quebra das partículas, em que o atrito mecânico está diretamente relacionado à colisão entre o material processado e os corpos moedores. Já as forças de cisalhamento e compressão induzem ao efeito mecânico-químico (PALANIANDY *et al.*, 2007).

A moagem ultrafina permite a produção de cristais ultrafinos, com alta área específica, alta deformação, amorfização, além de maior reatividade química (CABRAL *et al.*, 2001). A comparação de cinza de bagaço de cana *in natura* com a ultrafina atestou o importante papel da moagem mecânica das partículas no sentido de conferir reatividade ao material (CORDEIRO, 2006).

Para Flores (2010), o aumento da área superficial específica das partículas, obtida por moagem, proporciona maior fixação da cal pelas pozolanas. A sílica em

⁵ ARAÚJO, Thaís. **Influência dos Aditivos nos Processos de Moagem**. In: SEMTEC – Belo Horizonte, 2016.

tamanhos nanométricos acelera o processo de hidratação e a formação de silicatos hidratados de cálcio devido a sua elevada energia superficial em decorrência de sua área superficial.

Benezet e Benhassaine (1999) estudaram o efeito da dimensão e da estrutura das partículas de quartzo na sua reatividade. Para seus estudos escolheram o quartzo por sua estrutura cristalina e por ser quimicamente inerte. Por meio da moagem, os autores alcançaram o tamanho crítico de $5\mu\text{m}$ e a área superficial de $10.000\text{ cm}^2/\text{g}$. Por efeito mecano-químico, o moinho é considerado um reator que modifica a estrutura da superfície das partículas e não apenas como um método de simples redução do tamanho de partículas. Eles observaram que partículas abaixo de $5\mu\text{m}$ contribuem fortemente para a reatividade pozolânica e concluíram que a atividade depende intimamente do tamanho das partículas.

Em continuidade ao estudo, Benezet e Benhassaine (2009) observaram que a reatividade do material depende de sua granulometria. Partículas com tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$ são absorvidas pelas superfícies das partículas maiores e contribuem com a reatividade nos primeiros dias, de maneira que os micropós produzidos por moagem contribuem para a reatividade entre os 28-90 dias.

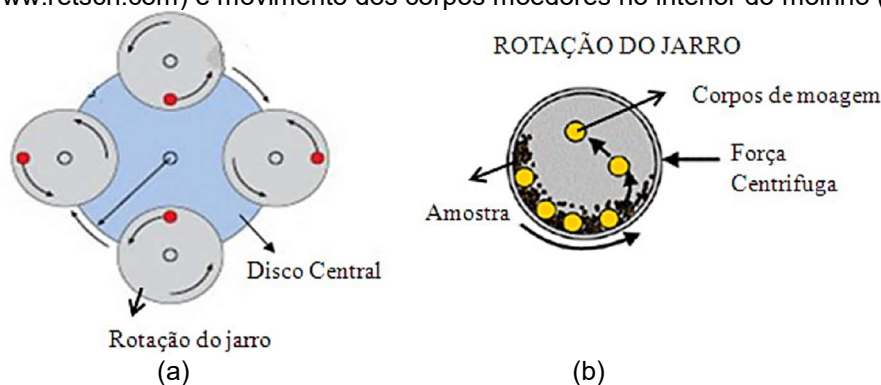
2.3.3.2 Moinho

A escolha do tipo de moinho depende das características do material a ser processado. Entre os equipamentos para moagens finas e ultrafinas, estão disponíveis os moinhos de bolas, atritor, vibratório e planetário. Os moinhos planetários são geralmente utilizados em laboratórios, nos quais as carcaças cilíndricas têm normalmente volume interno 250 ou 500 ml. As aplicações mais comuns compreendem desde a preparação de amostras até a geração de produtos extremamente finos.

A energia é transferida pela combinação dos movimentos de rotação e translação dos jarros que contêm a carga (FIG 2.13a e 2.13b), que causa o aparecimento de forças centrífugas e de força inercial. Esse equipamento tem sido utilizado com sucesso na moagem de materiais de alta tenacidade. A moagem pode ser realizada

tanto a seco quanto a úmido, em que ocorre choques mecânicos entre os corpos moedores e as partículas (TAVARES, 2005).

FIGURA 2.13 – Representação esquemática do moinho planetário de bolas (a) (<http://www.retsch.com>) e movimento dos corpos moedores no interior do moinho (b).



Fonte: Tavares (2005).

2.4 Ativadores químicos

Allahverdi e Ghorbani (2006) pesquisaram a ativação química e a aceleração do desenvolvimento da configuração da pasta de cimento com pozolana de pedra pome de Taftan (70%) e cal hidratada (30%) com os ativadores: carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e clínquer. Eles verificaram que a introdução de 6%, em peso, de Na_2SO_4 , melhora significativamente a resistência à compressão da pozolânica-cal e concluíram que o Na_2SO_4 é o ativador químico mais eficaz estudado, em comparação com os demais.

Shi e Day (2001) compararam métodos de ativação da reatividade pozolânica de cinza vulcânica com cal (20% de cal e 80% de pozolana), por moagem prolongada e utilizando de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e Cloreto de cálcio (CaCl_2) como ativadores químicos. Eles concluíram que os ativadores químicos, a 4% de adição, com base na mistura cal-pozolana aumentaram da resistência final das pastas de cal-pozolana.

Shi e Day (2001) também verificaram a taxa de reação pozolânica, medida por redução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nas misturas com ativadores de reação pozolânica. Os resultados indicaram que a adição do Na_2SO_4 acelerou a reação da pozolana, principalmente nos 3 primeiros dias, mas diminuiu a velocidade a partir daí. A percentagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas amostras com cloreto de cálcio foi sempre inferior comparadas com as amostras referência.

O ativador químico pode ser adicionado durante a moagem da pozolana natural ou durante a mistura de concreto contendo uma pozolana. Embora a adição de ativador(es) químico(s) aumente o custo total dos materiais, o custo por unidade de desenvolvimento de resistência pode diminuir (SHI; DAY, 2001).

Hoang; Justnes e Geiker (2016) estudaram a influência do Na_2SO_4 , em 1, 2 e 4% em massa, em relação ao aglomerante, na mistura de cimento Portland com cinza volante, proporção de percentagem de massa em 70/30. As argamassas produzidas tiveram aumento da resistência à compressão em cerca de 5%, se comparado com a amostra de referência aos 28 dias de cura a 5 °C. Sendo que a amostra com 4% de Na_2SO_4 apresentou o maior aumento da resistência (cerca de 50%) nas idades iniciais (2 dias), e a amostra com 2% obteve o melhor resultado (aumento de mais de 6% da resistência) aos 28 dias.

2.5 Análise da atividade pozolânica

A atividade pozolânica tem sido objetivo de diversas pesquisas. Existem vários métodos para avaliação dessa atividade, por meio da utilização de ensaios indiretos e diretos. O método indireto de avaliação da atividade pozolânica é baseado em ensaios mecânicos ou parâmetros, tais como resistência à compressão, tamanho e forma das partículas e composição química do material. Uma maneira direta de avaliar a atividade pozolânica é por meio da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que não reagiu. Entre os métodos diretos, tem-se as análises térmicas (TG/DTG) e a análise por DRX (FRÍAS *et al.*, 2005; BRIGOLINI, 2011).

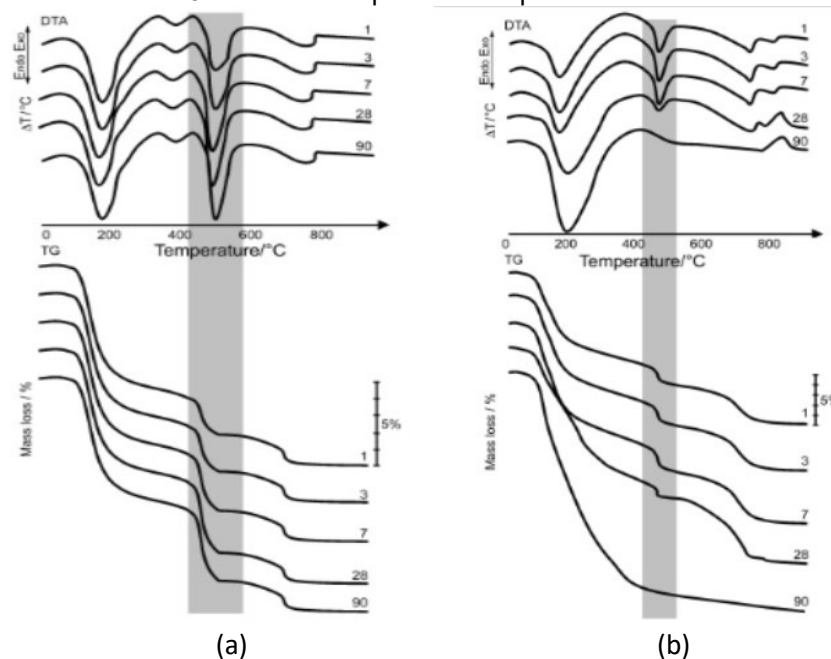
2.5.1 Determinação da atividade pozolânica por análise térmica

A termogravimetria (TG) é um método amplamente utilizado para avaliar e quantificar as fases contidas na pasta de cimento endurecida, que leva em consideração que os produtos da hidratação do cimento Portland sofrem uma perda de água em intervalos de temperatura específicos.

Para Brigolini (2011), a análise térmica, por termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG), é um ótimo método para avaliar a atividade pozolânica. Por meio desse método é possível identificar a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) na pasta de cimento, pela consideração que sua redução é um resultado da reação pozolânica

ocorrida na pasta. Roszczynialski (2002) mostra que o Ca(OH)_2 sofre uma decomposição no intervalo de 450 a 550°C, comparando a pasta com e sem material pozolânico. O intervalo de decomposição do CH, em pastas com cinza volante, com diferentes tempos de cura é apresentado na FIG. 2.14.

FIGURA 2.14 – Curva termodiferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) para pasta de cimento Portland com Idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias (a) sem substituição do cimento e (b) com substituição de 45% do cimento por material pozolânico.



Fonte: Roszczynialski (2002).

Bakolas; Aggelakopolou e Anagnostopoulou (2006), avaliaram a atividade pozolânica e as características físico-mecânicas de pastas de cal e metacaulim, com tempos de curas de 0, 3, 7, 14, 28, 90 e 270 dias. Com base nas análises térmicas (TG/DTA), foram apresentados os principais picos exotérmicos (exo) e endotérmicos (endo) da análise de DTA:

- 180 - 200 °C (endo) desidratação do $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ (etringita);
- 490 - 525 °C (endo) desidratação do Ca(OH)_2 ;
- 720 - 760 °C (endo) descarbonatação do CaCO_3 ;
- 940 - 970 °C (exo) precursor da mulita e cristobalita.

O teor de portlandita remanescente na pasta de cimento, nas idades de 28 e 56 dias, pode ser determinado pela utilização da equação 2.3 (BHATTY; REID, 1985⁶ *apud* BRIGOLINI, 2011).

$$CH = 4,11 \cdot M_{CH} \quad (2.3)$$

Onde:

CH : Teor de portlandita;

M_{CH} : Teor de perda pela desidroxilação da portlandita;

Para o teor de portlandita CH , produzida na hidratação do cimento, considera que não houve carbonatação. A constante 4,11 é o fator de conversão da taxa molar da água (H_2O) em relação à portlandita ($Ca(OH)_2$).

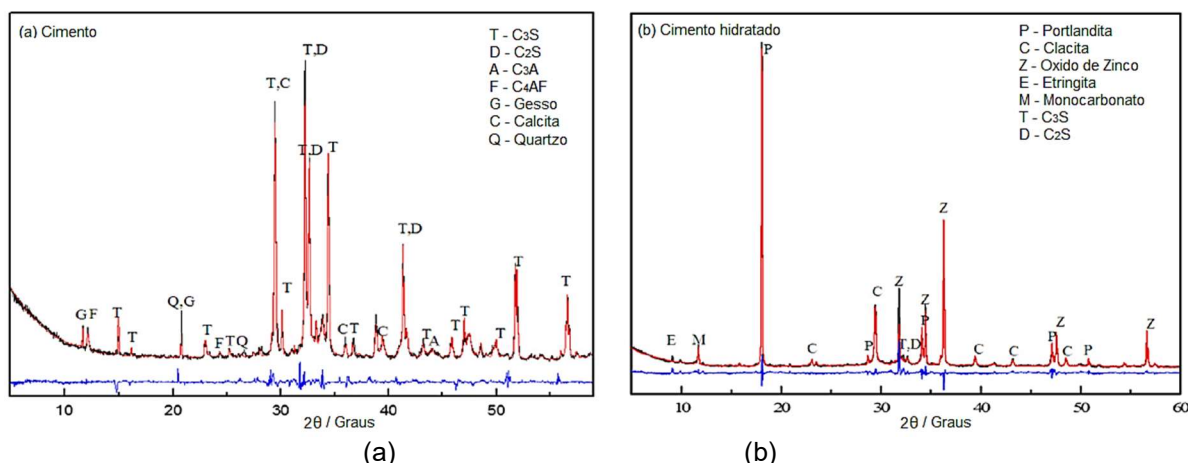
2.5.2 Determinação da atividade pozolânica por difração de raios X

O grau de amorfismo de um material rico em sílica e alumina, bem como sua finura, são características importantes para a avaliação da sua atividade pozolânica. A instabilidade estrutural de uma pozolana está relacionada com sua reatividade com a portlandita na hidratação do cimento (METHA; MONTEIRO, 2014). Na avaliação da atividade pozolânica devem ser observados os aspectos físicos e químicos do material. Por isso a difração de raios X é uma valiosa técnica para o estudo de materiais pozolânicos, em que é possível avaliar o grau de desordem de sua estrutura.

Segundo Lea (1996) *apud* Nita (2006), para avaliar o efeito das pozolanas no consumo do $Ca(OH)_2$, é necessário observar a evolução nas intensidades respectivas aos picos da portlandita no cimento. Os principais picos se mostram nos ângulos 2θ do difratograma em $18,089^\circ$, $34,089^\circ$, $47,124^\circ$ e $50,795^\circ$. Do mesmo modo, a avaliação da hidratação do cimento Portland ocorre pela avaliação da quantidade de CH, porém ao contrário da atividade pozolânica, é avaliado o aumento de sua quantidade. A FIG. 2.15 apresenta difratogramas de DRX de cimento Portland e pasta de cimento aos 28 dias de cura, com utilização de 10% óxido de zinco (ZnO) como padrão interno e radiação de $CuK\alpha$, pesquisados por Fang e Chang (2015).

⁶ BHATTY, J.I., REID, K.J. Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 Portland cement produced from mineral tailings. *Thermochimica Acta*, 91, pp.95-105, 1985.

FIGURA 2.15 – Difratomogramas de raios X de cimento Portland (a) e da pasta de cimento (b).



Fonte: Adaptado de Fang e Chang (2015).

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, dos perfis das reflexões, globais e de intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, por meio de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com difratograma observado (GOBBO, 2009).

Gobbo (2003) cita o princípio do método proposto por Rietveld como a comparação entre o espectro real da amostra e o espectro teórico simulado a partir da mistura hipotética das fases. Essa comparação é feita ponto a ponto e os ajustes, nas diferenças encontradas, feitos pelo método dos mínimos quadrados. Para execução do método, são necessários dados difratométricos de qualidade e um bom conhecimento das fases componentes da mistura.

Para determinar a fração não cristalina de um material, é necessária a utilização de um padrão interno, que é adicionado à amostra como mais uma fase cristalina, em uma quantidade conhecida que varia de 10 a 50% do volume de material. No final do refinamento, o produto da proporção encontrada para o padrão interno e um fator de escala deve ser igual à quantidade adicionada inicialmente (BRIGOLINI, 2011).

O método de Rietveld tem sido aplicado em pesquisas, em associação com a DRX, na avaliação da atividade pozolânica, em que quantifica a fase amorfa das amostras de pozolana e os produtos de hidratação do cimento Portland. A quantificação da fase amorfa é utilizada para avaliar a influência de processos de beneficiamento,

como moagem e calcinação, sobre a estrutura das amostras (CORDEIRO *et al*, 2009; BRIGOLINI, 2011).

2.5.3 Determinação da atividade pozolânica por resistência à compressão

Segundo Nita e John (2007), um grande número de métodos para avaliação da atividade pozolânica focaliza no desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo. Esses métodos possuem como vantagens a sua fácil execução e o custo relativamente baixo se comparados com métodos diretos. A grande desvantagem é a impossibilidade de avaliar se o ganho de resistência é consequência do efeito físico ou químico da pozolana.

A ABNT possui duas normas baseadas na resistência mecânica, nas quais a atividade pozolânica é avaliada por meio de ensaios de compressão simples de argamassas de cimento Portland ou Cal (NBR 5751:2012; NBR 5752:2014). O índice de atividade pozolânica é obtido pela relação entre a resistência da argamassa com adição de pozolana e uma argamassa de controle, no caso da avaliação com cimento Portland. Para a avaliação com a cal, esse índice é obtido por meio do resultado médio do ensaio de compressão simples. O índice de atividade, determinado por meio da equação 2.4, é a relação entre a resistência à compressão axial aos 7 e 28 dias da argamassa, com cal e com cimento respectivamente, com e sem material supostamente pozolânico.

$$IAP(\%) = \frac{f_c A}{f_c B} \quad (2.4)$$

Sendo:

IAP = Índice de Atividade Pozolânica, $f_c A$ = resistência à compressão axial da argamassa com pozolana e $f_c B$ = resistência à compressão axial da argamassa de referência. O valor da resistência será avaliado aos 7 dias de cura para argamassa com cal e 28 dias para argamassa com cimento.

Com o método indireto é possível avaliar, por meio da evolução da resistência mecânica, o teor ótimo da pozolana em função da máxima resistência à compressão. Porém, a norma NBR 5752:2014 utiliza quantidade fixa de cimento e pozolanas (NITA; JOHN, 2007).

2.6 Estudos e aplicações de materiais pozolânicos em matrizes cimentícias

Para que seja possível a utilização de um subproduto industrial, é preciso fazer sua completa caracterização de modo que se possa avaliar suas reais condições de utilização. Nesse contexto, diversos pesquisadores já estudaram o resíduo do beneficiamento do granito, com a identificação das suas características típicas e verificação das possíveis aplicações como materiais de construção, em busca da diminuição dos impactos ambientais.

Publicações relacionadas, desde a década de 1990, mostram que o Brasil possui importância significativa neste estudo, com um importante desenvolvimento de pesquisas no Espírito Santo, no Rio Grande do Sul, Minas Gerais e também em estados produtores de rochas da região nordeste.

As pesquisas brasileiras dos últimos anos referentes às aplicações desse tipo resíduo em materiais de construção são apresentadas com ênfase à viabilidade técnica do uso do material em sua condição de pó inerte em matrizes betuminosas, cerâmicas e cimentícias, adicionado como incorporação tipo fíler, como substituto de agregado miúdo e até mesmo de aglomerante, em baixos teores.

As aplicações de resíduos industriais são diversas para produtos como blocos, telhas, placas de revestimento, tijolos solo-cimento, ladrilhos, argamassas e concretos. Pelas características que o resíduo possui, geralmente, sua aplicação está baseada no efeito fíler, por sua condição de material fino, em que se busca melhoria do comportamento mecânico, elevação da durabilidade e redução no uso de agregados. Uliana (2014) confirmou, em seus estudos, a atividade pozolânica do resíduo de rochas ornamentais, porém com tratamento térmico dos mesmos.

A viabilidade de reciclagem de um resíduo, segundo Brigolini (2005), depende de alguns fatores, tais como:

- distância de onde é produzido o resíduo e o local do efetivo aproveitamento;
- custo de transporte dos resíduos;
- volume de resíduos disponíveis para o reprocessamento;
- custo de estocagem do resíduo no local de aproveitamento.

2.7 Estudos relevantes com granito

Como cerca de 30% dos blocos de granito se transformam em resíduos, a busca por um mercado que se torna cada vez mais necessário e, possivelmente, lucrativo, alguns pesquisadores têm estudado o emprego do resíduo de granito nos processos produtivos da construção civil.

Gonçalves (2000) estudou a utilização do resíduo do corte de granito gerado nos teares e obteve resultados muito satisfatórios. Ele utilizou o resíduo como adição mineral nos concretos em percentuais de 10% e 20% da massa do cimento. Segundo estudos do autor, as partículas do resíduo possuíam diâmetro médio de $6,74\mu\text{m}$ e não apresentaram propriedades pozolânicas. Porém, a adição do resíduo melhorou o desempenho do concreto, com aumento das resistências à compressão e à tração, atuando como efeito fíler. Com base nos resultados dos ensaios de resistência à compressão axial, compressão diametral, absorção por imersão e absorção por sucção, o autor concluiu que 10% de adição é o percentual mais indicado para utilização do resíduo, apesar da resistência à compressão axial do concreto com 20% de adição ter sido maior que o de 10%.

Alves (2008) pesquisou as características e a viabilidade do uso de resíduos do polimento de granito como adição em concreto com teores de 0; 10 e 20% e relação a/c de 0,45, 0,55 e 0,65. Verificou-se, por meio da difração de raios X, que o material possui uma estrutura cristalina, que caracteriza o material como não pozolânico, em condição natural, sem processamento. O material pesquisado possui D_{50} de $12,11\mu\text{m}$ e área superficial específica de $2,284\text{m}^2/\text{g}$, valor superior à área superficial do cimento CP-V utilizado, que é de $1,450\text{m}^2/\text{g}$. Nessas condições de granulometria, por meio de ensaios físicos e químicos de determinação de atividade pozolânica, concluiu-se que o material não era pozolânico. Foram observadas sensíveis melhorias na trabalhabilidade no concreto com relação a/c de 0,65 e 0,55, sendo o percentual ideal para essas relações a/c os teores de adição de 20% e 10%, respectivamente, com base na trabalhabilidade e no ganho de resistência.

Oliveira *et al.* (2011) estudaram a adição de resíduo de corte de beneficiamento de granito em matrizes cimentícias. Na pesquisa, foram utilizadas 2, 5, 10 e 20% de lama de granito seca, em relação a massa de cimento, nas matrizes avaliadas aos

1, 3, 7, 28 e 56 dias de cura. O resíduo foi utilizado na forma *in natura* e moído em moinho de bolas de porcelana por 12 e 24 horas. Aos 28 dias de cura, a matriz com adição de 20% moída por 12 horas foi a que obteve melhor resultado de compressão axial e de tração na flexão, comparado com a matriz de referência. Aos 56 dias de cura, observaram um ganho de resistência superior ao da matriz de referência, exceto para a matriz com adição de 2% de resíduo sem moagem.

Arrivabene (2012) pesquisou a adição de resíduo de serragem de granito como corretivo da basicidade da escória de aciaria, que tornou possível a utilização desses resíduos na produção de cimento Portland. O produto fundido e resfriado, obtido da escória de aciaria com resíduo de granito, apresenta propriedades hidráulicas requeridas para produção de cimento Portland. O cimento produzido aponta para a classificação de baixo calor de hidratação, além de apresentar valores de resistência a compressão, finura, tempos de pega, massa específica, superfície específica e perda ao fogo dentro dos limites estabelecidos pelas normas.

2.8 Caracterização do resíduo de granito

Compreender as propriedades do resíduo de granito é importante para a possível aplicação no desenvolvimento de novos materiais. Para isso, é necessário conhecer seus elementos estruturais e os componentes químicos que influenciam no seu comportamento. A composição química e a microestrutura do resíduo são fatores importantes para o entendimento da relação microestrutura-propriedade e permite prever suas propriedades.

Os resíduos provenientes do beneficiamento de granito são constituídos, em sua maior parte, por óxidos: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), cal (CaO) e óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O). A granalha, utilizada no corte em teares tradicionais, é a principal responsável pela presença de ferro e apresenta 4,21% de materiais pulverulentos do resíduo de corte do granito (ARRIVABENE, 2012).

Arrivabene (2012) também observou que o resíduo de granito é extremamente rico em feldspato, 40% de microclínio e 23,3% de oligoclásio, que indica sua potencialidade de utilização como matéria prima nas indústrias de vidros e cerâmicas. Destacou-se também a presença de quartzo, que representa 34,4% da

amostra. Esse teor também indica a possibilidade de utilização do material como areia feldspática, em que o quartzo funciona como um elemento vitrificante. A granalha, que representa cerca de 2% da amostra, é a principal responsável pela presença de ferro no resíduo. Arrivabene (2012) também observou que a temperatura de fusão do resíduo de granito foi de 1397,5°C.

2.9 Avaliação da argamassa por ultrassom

O método da avaliação por ultrassom consiste na introdução de um feixe ultrassônico no material, com o objetivo de avaliar a velocidade de propagação dos pulsos através desse material. Esse método envolve a medição do tempo de propagação dos pulsos de ondas por uma trajetória conhecida. A velocidade dos pulsos é obtida pelo quociente da distância percorrida pelo tempo decorrido na propagação.

Os ensaios de propagação de ondas ultrassônicas, não destrutíveis, são muito úteis na avaliação de estruturas e de elementos de argamassa e concreto, por permitir o acompanhamento das características do material ao longo de sua vida útil. Pela análise dos dados obtidos nesse tipo de ensaio, pode-se averiguar a uniformidade do concreto, controlar sua qualidade, acompanhar sua deterioração e, por comparação com corpos de prova de referência, pode-se, até mesmo, estimar sua resistência à compressão axial.

Constata-se que as variações nos valores do coeficiente de Poisson entre 0,15 e 0,25 resultam numa variação de até 6,6% no valor da velocidade de pulsos ultrassônicos. Assim, com uma razoável estimativa do valor do coeficiente de Poisson e da densidade do material, é possível calcular o valor do módulo dinâmico com o uso do valor da velocidade dos pulsos ultrassônicos. Levando em consideração que o coeficiente de Poisson e a densidade dos concretos produzidos com agregados naturais variam muito pouco, a relação entre a velocidade e o módulo dinâmico pode apresentar razoável consistência, no qual um modelo matemático possa ser empregado (BUNGEY⁷, 2006 apud IRRIGARAY, 2012).

⁷BUNGEY, J. H. **The Testing of Concrete in Structures**. 4. ed. Londres: Taylor & Francis, 2006.

O módulo de elasticidade dinâmico é calculado com base na velocidade da propagação da onda ultrassônica (v), depende do tempo de emissão e recepção da onda nos transdutores, percorrida ao longo do comprimento do corpo de prova. É calculado conforme a equação 2.5.

$$E_d = v^2 \rho \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{1-\mu} \quad (2.5)$$

Onde:

E_d é o módulo de elasticidade dinâmico (MPa);

ρ é a densidade de massa aparente do corpo de prova, que corresponde à massa do corpo de prova no ato do ensaio sobre o seu volume (kg/m^3);

v é a velocidade de pulso (km/s);

μ é o coeficiente de Poisson, com valor adotado de 0,2 conforme a norma NBR 15630 (ABNT, 2008).

3 Materiais e Métodos

O planejamento experimental foi direcionado para execução de ensaios e análise de dados obtidos a partir das caracterizações do resíduo, de pastas e argamassas com substituição parcial do cimento por resíduo de granito. Foram feitas moagens em diferentes tempos e meios. Foram realizadas as caracterizações físicas e químicas do resíduo e avaliações das principais propriedades de argamassas no estado fresco e endurecido, utilizando percentual fixo de substituição do resíduo moído e com adição de ativado químico.

3.1 Resíduo de granito

O Resíduo de Granito foi fornecido por uma marmoraria localizada no distrito de Cachoeira do Campo, Ouro Preto, no estado de Minas Gerais. Esse resíduo foi coletado em duas etapas do processamento, de forma que obtivesse resíduo de granito com e sem granalha de aço. O resíduo com granalha é aquele oriundo da atividade de desdobramento de placas e o sem granalha do polimento dessas placas de granito.

3.2 Cimento

Entre os tipos de cimento Portland fabricados no Brasil, optou-se pela utilização de um cimento com menor teor de adições minerais. Como o objetivo da pesquisa é investigar o efeito da substituição parcial de cimento por resíduo mineral, a escolha de um cimento com essa característica possibilita avaliar, de forma mais precisa, a reatividade dos materiais. Foi utilizado nesta pesquisa o cimento CP V ARI Max, marca Nacional. Algumas informações técnicas do cimento estão apresentadas na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 – Características técnicas do cimento CPV-ARI.

Cimento CPV-ARI Max				
Perda ao Fogo (%)	Área específica (cm ² /g)	Massa específica (g/cm ³)	Início de pega (min)	Fim de pega (min)
3,27	4708	3,09	134	188

Fonte: Companhia Nacional de Cimento-Brennand Cimentos (2016).

3.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado na produção das argamassas envolvidas no estudo foi uma areia quartzosa natural, retirada do Rio Peixes, na cidade de Ponte Nova - MG. As informações da granulometria da areia estão apresentadas na TAB. 3.2.

TABELA 3.2 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Diâmetro da peneira (mm)	Retido (%)	Retido acumulado (%)
4,75	0,0	0,0
2,36	1,6	1,6
1,18	47,8	49,3
0,6	30,0	79,6
0,3	14,3	93,6
0,15	6,4	100,0
0,1	0,0	100,0

O agregado foi submetido ao peneiramento para obtenção das frações granulométricas específicas da areia normal. A areia normal é obtida com a mistura de 4 frações na mesma proporção. A TAB. 3.3 mostra as informações da areia normal obtida, assim como os dados que são requeridos por norma.

TABELA 3.3 – Frações granulométricas da areia normal.

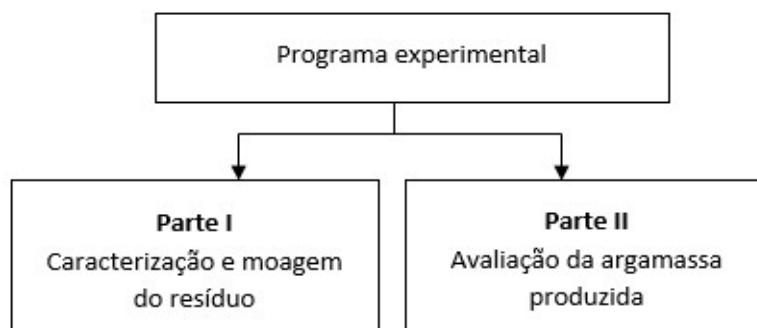
Denominação pela NBR 7214:2015	Material retido entre as peneiras de abertura nominal de (mm)	Massa requerida (%)	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)	Denominação pela NBR 7215:1996
16	2,4 – 2,0	≤ 10	25,0	25,0	Grossa
	2,0 – 1,2	≥ 90			
30	1,2 - 0,6	≥ 95	25,0	50,0	Média grossa
50	0,6 - 0,3	≥ 95	25,0	75,0	Média fina
100	0,3 - 0,15	≥ 95	25,0	100,0	Fina

3.4 Planejamento geral dos experimentos

O programa experimental deste trabalho foi dividido em duas etapas, cujo esquema geral está apresentado na FIG. 3.1. A partir de um estudo inicial das características dos resíduos, foram aplicados tratamentos por moagem em diferentes tempos com material seco, moagem seca com aditivo e moagem a úmido.

Com base na granulometria, foram definidos os tempos e meios de moagem utilizados nos ensaios de atividade pozolânica.

FIGURA 3.1 – Programa experimental – esquema geral.



Fonte: Autor.

A parte I do programa experimental constitui-se de caracterização inicial, moagem e avaliação granulométrica dos resíduos. A realização das moagens nos resíduos e avaliação da condição resultante teve como objetivo a identificação da eficiência nos processos de moagem e escolhas dos materiais processados. A parte II refere-se à preparação das pastas e argamassas com resíduo.

Os principais métodos adotados foram definidos com base na revisão bibliográfica, de forma a ser possível identificar os principais indicadores de pozolanicidade do material e uso de tratamento por moagem mais adequado, as dosagens e as técnicas para análise da aplicação do material produzido.

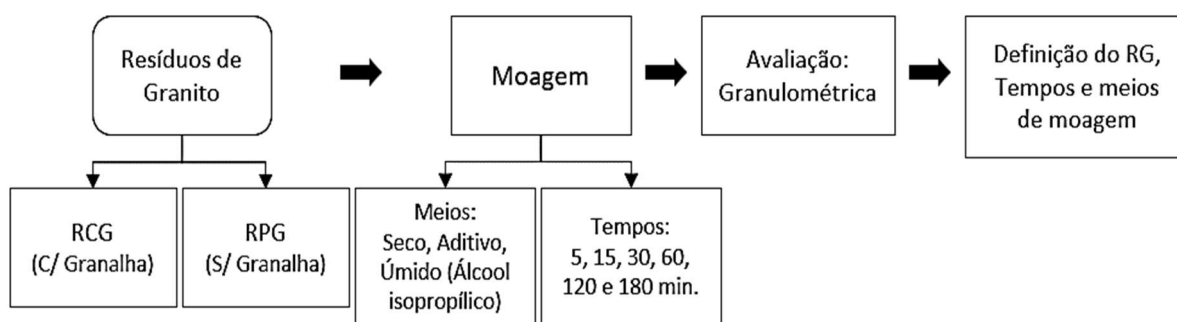
3.4.1 Parte I

3.4.1.1 Coleta e preparação do resíduo

O resíduo de granito utilizado na pesquisa foi coletado em estado natural na indústria. Entende-se por estado natural a lama proveniente do beneficiamento da rocha granítica. Essa lama foi captada nas etapas de desdobramento em teares tradicionais e no polimento das placas.

Os resíduos de granito coletados, em forma de lama, foram encaminhados para o Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFOP para secagem ao ar livre e, posteriormente, secos em estufa a 100 (± 5) °C até constância de massa. Em seguida os resíduos coletados foram moídos em diferentes tempos e processos de moagem. A FIG. 3.2 apresenta o fluxograma da parte I do programa experimental.

FIGURA 3.2 – Programa experimental – Parte I.



Fonte: Autor.

3.4.1.2 Beneficiamento do RG

O RG foi beneficiado em moinho de alta eficiência em diferentes tempos e meios de moagem. Para a escolha dos tempos e meios de moagem a serem avaliados, foram testadas as moagens a seco, a úmido com álcool isopropílico e com aditivo de moagem.

A moagem foi realizada em moinho planetário de alta eficiência marca Retsch modelo PM 100 (FIG. 3.3) do Laboratório de Materiais de Construção Civil, LMC²/UFOP. Foi utilizado jarro com revestimento de óxido de zircônio (ZrO₂) de capacidade de 500ml. No jarro, foi adicionado um volume de 120mL de esferas de 20, 10 e 5mm de diâmetro, deixando uma capacidade de 80mL de material a ser moído. As esferas de moagem utilizadas também foram de ZrO₂, devido à alta dureza desse material.

FIGURA 3.3 – Retch Planetary Ball Mill PM 100 do LMC²/UFOP: Moinho fechado (a) e moinho com câmara de moagem aberta (b).

(a)

(b)

Fonte: Arquivo do Autor.

Foram utilizadas quantidades fixas de material seco em 80 gramas e velocidade de rotação de 200 rpm.

Na moagem a seco foi adicionado ao jarro, além das esferas, o RG desaglomerado. Para a moagem com aditivo, foi adicionado ao material seco 1,0 g de aditivo de moagem da marca *GCP Applied Technologies*. Já na moagem a úmido, foi adicionado álcool isopropílico como meio de moagem em quantidade suficiente para que o álcool cobrisse todo o material, inclusive as esferas, conforme mostrado na TAB. 3.4.

TABELA 3.4 – Material inserido no jarro de moagem conforme a meio.

Moagem	Esferas (mL)	RG (g)	Aditivo (g)	Álcool isopropílico (qsp*)
Seco	120	80,0	----	----
Com aditivo	120	80,0	1,0	----
Úmido	120	80,0	----	Cobrir o material

*qsp – quantidade suficiente para

A TAB. 3.5 apresenta, resumidamente, os tempos de moagem analisados em cada meio de moagem, tanto para o resíduo gerado no corte quanto para o resíduo gerado no polimento do granito.

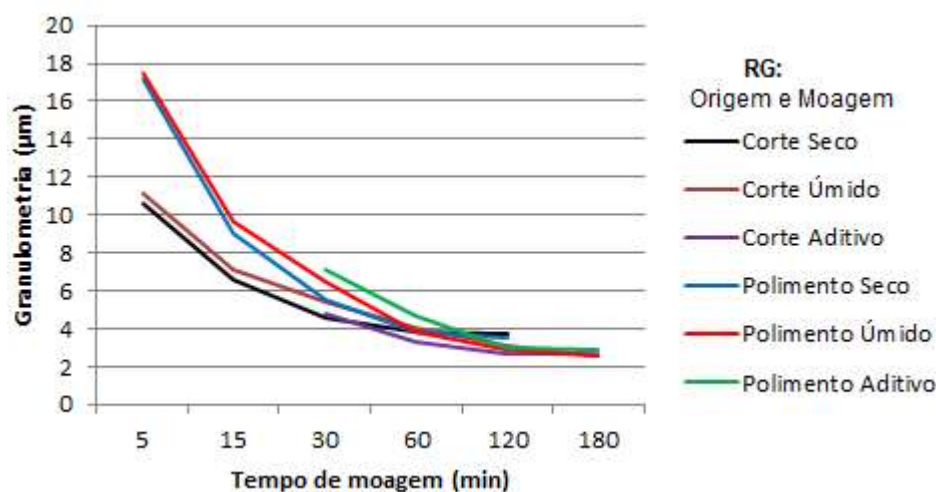
TABELA 3.5 – Tempos de moagem do resíduo de granito.

Tempo (min)	RG (Corte e Polimento)		
	Seco	Com Aditivo	Úmido
0	X	----	----
5	X		X
15	X		X
30	X	X	X
60	X	X	X
120	X	X	X
180		X	X

Fonte: Autor.

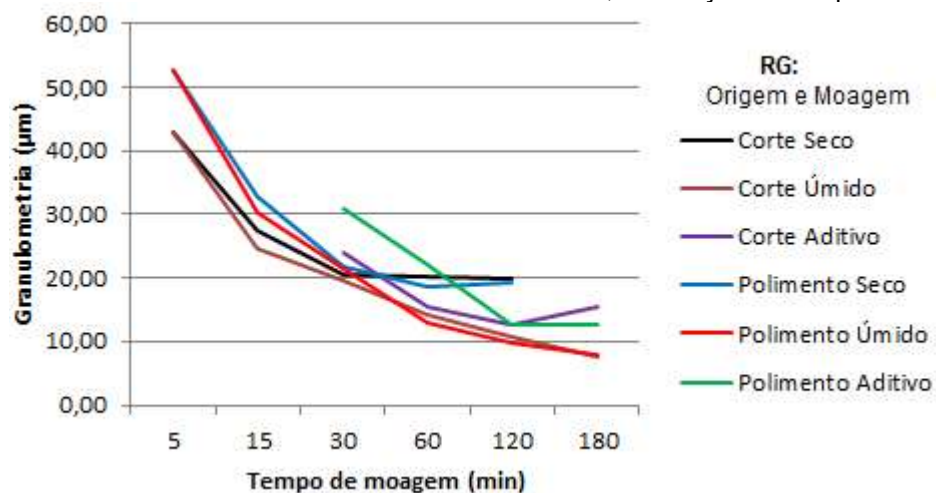
As moagens foram feitas inicialmente a seco e a úmido nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Os diâmetros para D_{50} , que representa granulometria máxima de 50% da amostra moída, são apresentados na FIG. 3.4. Os diâmetros máximos de 90% das partículas das amostras (D_{90}) são apresentados na FIG. 3.5.

FIGURA 3.4 – Diâmetro máximo de 50% dos grãos de RG, origem do corte e polimento do granito, moído umedecido em álcool e seco com aditivo, em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor.

FIGURA 3.5 – Diâmetro máximo de 90% dos grãos de RG, originados do corte e polimento do granito e moído umedecido em álcool e seco com aditivo, em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor.

Para a granulometria máxima de 50% da amostra (FIG. 3.4), a moagem a seco dos resíduos de corte e polimento se mostrou ligeiramente mais eficiente nos tempos de até 30 minutos, se comparados com a moagem a úmido. Essas amostras moídas por 60 minutos apresentaram aproximadamente o D_{50} . Com o aumento do tempo de moagem para 120 minutos para as moagens úmida e seca, pode-se confirmar a tendência de melhora na moagem úmida, tanto nos resíduos de corte quanto nos de polimento.

Analizou-se também a moagem com aditivo com tempos de moagem a partir de 30 minutos, comparando os dados granulométricos com a moagem úmida nos mesmos

tempos. Nos tempos de 120 e 180 minutos os resíduos do polimento resultaram em diâmetros menores que os resíduos do corte, em todos os meios de moagem analisados.

Para a moagem com aditivo de moagem, a granulometria seguiu os seguintes comportamentos:

- Redução do diâmetro em relação ao tempo de moagem das amostras, exceto para o D_{90} do resíduo de corte e polimento aos 180 minutos de moagem.
- D_{50} menores nos resíduos do corte do granito com moagem de 30 minutos, com tendência de igualar os diâmetros médios nos tempos a partir de 60 minutos.
- Perda da eficiência da moagem a partir de 120 minutos, tanto do resíduo do corte quanto do polimento do granito.
- No resíduo de polimento do granito, a moagem úmida foi a mais eficiente nos tempos de moagem avaliados.

3.4.1.3 Escolha do tempo e meio de moagem do resíduo

Devido aos diferentes resultados obtidos nos processos de moagem estudados, houve a necessidade de selecionar tempos e processos de moagem com base nos melhores desempenhos, avaliados conforme as características granulométricas obtidas.

Optou-se pela produção de amostras em 4 tempos de moagem, além da utilização do resíduo sem moagem (desaglomerado). A escolha foi realizada com base nos meios de moagem que obtiveram melhor eficiência, ou moagem a seco quando não houve melhora significativa comparados com outros meios, como no caso do resíduo moído por 30 minutos. A TAB. 3.6 mostra os tempos e meios de moagem selecionados para prosseguimento nesta pesquisa.

TABELA 3.6 – Resíduo, tempo e meio de moagem selecionados na pesquisa.

Origem do Resíduo (Etapa do processo)	Tempo de moagem (min)	Meio de moagem
Polimento	0 (Desaglomerado)	Seco
Polimento	30	Seco
Polimento	60	Úmido
Polimento	120	Úmido
Polimento	180	Úmido

Fonte: Autor.

O resíduo oriundo do polimento do granito foi selecionado para pesquisa por ser um material sem granalha de aço. A granalha, adicionada no processo de corte do granito, por ser um material constituído de liga metálica, apresenta boa ductilidade e tenacidade, que pode interferir no processo de moagem.

Como a seleção dos tempos e meios de moagem, as amostras de Resíduo Beneficiamento de Granito (RBG) receberam as seguintes denominações:

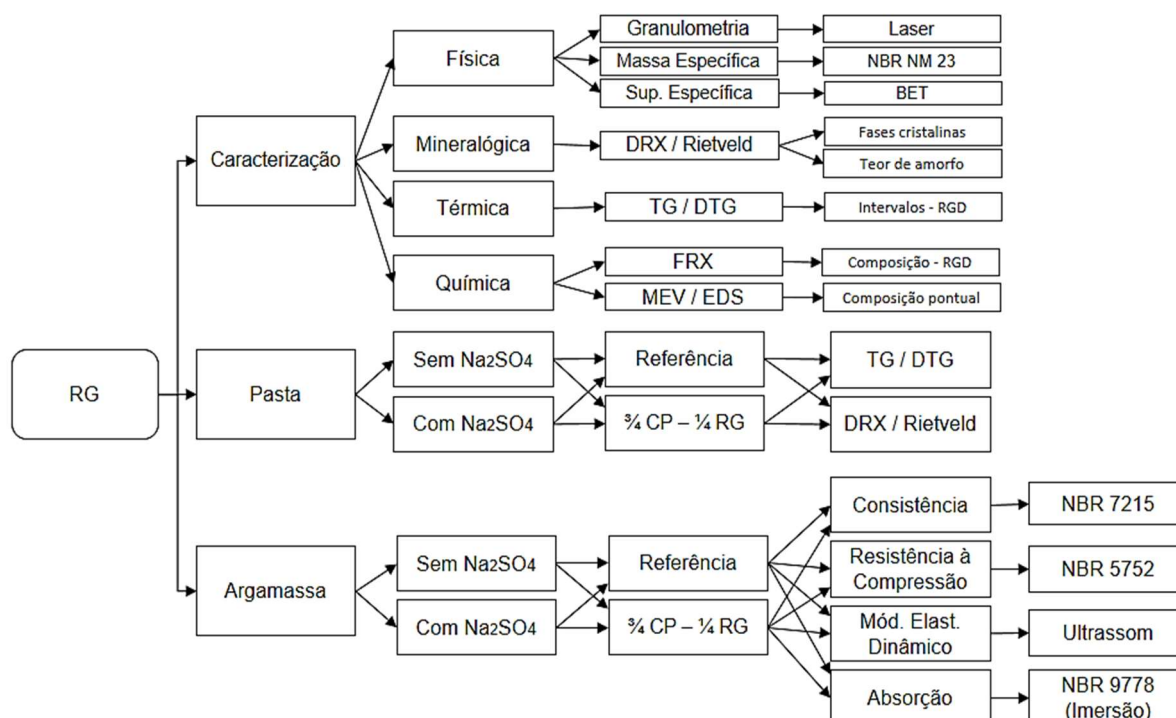
- RGD - Resíduo do polimento de granito que não sofreu beneficiamento, apenas desaglomeração;
- RG30 – Resíduo do polimento de granito moído por 30 minutos a seco;
- RG60 - Resíduo do polimento de granito moído por 60 minutos em meio úmido.
- RG120 – Resíduo do polimento de granito moído por 120 minutos em meio úmido.
- RG180 – Resíduo do polimento de granito moído por 180 minutos em meio úmido.

3.4.2 Parte II

3.4.2.1 Caracterização do RG

A FIG. 3.6 mostra o fluxograma da parte II do programa experimental utilizado na pesquisa apresentada nesta dissertação.

FIGURA 3.6 – Programa experimental – Parte II.



Fonte: Autor.

3.4.2.1.1 Caracterização física

A caracterização física dos resíduos de granito, por granulometria, massa específica e superfície específica, foi analisada por meio de ensaios realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC²) e demais laboratórios da UFOP parceiros em diversas pesquisas desenvolvidas e em desenvolvimento.

A verificação da distribuição granulométrica dos resíduos foi realizada por granulometria a laser. A contagem das partículas foi efetuada com o auxílio de um programa computacional conectado ao equipamento de granulometria a laser Battersize modelo 2000, FIG. 3.7, do LMC²/UFOP.

FIGURA 3.7 – Granulômetro a laser Battersize 2000 do LMC²/UFOP.

Fonte: Arquivo do Autor.

A determinação da massa específica dos resíduos seguiu o procedimento estabelecido para o cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do frasco de Le Chatelier, que verifica o deslocamento do líquido no interior do recipiente após a inserção de material especificado na norma NBR NM 23 (ABNT, 2001).

O ensaio para obtenção da área superficial específica do RG nos diferentes tempos de moagem foi realizado no Laboratório do Departamento de Metalurgia DEMET/UFOP. Para análise da área superficial específica das partículas, além do volume dos poros entre as partículas, tamanho médio dos poros e do diâmetro desses poros, foi utilizado o método BET por adsorção de nitrogênio, com a utilização do equipamento NOVA 1200e Surface Area e Pore Size Analyser.

3.4.2.1.2 Caracterização química

A caracterização química do resíduo de granito foi realizada por meio da fluorescência de raios X e por MEV/EDS com elétrons retroespalhado (BSE). Para realização do ensaio uma amostra do resíduo, triturada em almofariz e passante na peneira de 75 μ m (#200), foi submetida à análise com a utilização do aparelho de fluorescência da PANalytical, modelo ϵ psilon3^x, do LMC² da UFOP. Para a análise com MEV/EDS foi utilizado o equipamento TESCAN modelo VEGA3 do Nanolab – Redemat da UFOP.

Para a realização da análise por microscopia eletrônica o RG foi embutido em pastilha de resina epóxi. A pastilha, antes de submetida ao MEV, foi lixada e polida com alumina e pasta de diamante. Para garantir a condução elétrica da amostra, a pastilha foi recoberta, por fricção, por uma fina camada de carbono.

3.4.2.1.3 Caracterização mineralógica

A identificação da estrutura cristalina do resíduo de granito foi verificada por meio da difração de raios X. Na preparação das amostras de resíduo de granito, para difração de raios X, foi utilizada como padrão interno a Fluorita (CaF₂), com 10% de adição em relação à massa de resíduo. As amostras foram pesadas em balança, com precisão de quatro casas decimais, e homogeneizadas em almofariz de porcelana durante 3 minutos. Para a caracterização mineralógica, foi utilizado o difratômetro modelo D2 PHASER - Bruker, (radiação CuK α , corrente de 15 mA e voltagem de

30kV, varredura com passo de $0,02 \theta$ e tempo de coleta de 0,8 segundo por passo, no intervalo 2θ de 5 a 70°) do laboratório Nanolab-Redemat - UFOP.

3.4.2.1.4 Caracterização quanto à pozolanicidade

A metodologia adotada na avaliação da atividade pozolânica do resíduo de granito incluiu métodos diretos e indiretos. Para o método indireto, foi adotado o método da resistência à compressão, previsto pela norma da ABNT NBR 5752:2014. No método direto foi adotada a análise do consumo de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Nesse método foram empregadas análises por DRX com refinamento pelo método de Rietveld (1980) e análise térmica (TG/DTG) nas pastas de cimento Portland com 28 e 56 dias de cura. Na FIG. 3.8 é apresentado organograma da metodologia empregada para avaliação da atividade pozolânica do RG.

FIGURA 3.8 – Organograma da avaliação da Atividade Pozolânica.



Fonte: Autor.

3.4.2.1.4.1 Difração de raios X e refinamento de Rietveld

Dentre as várias técnicas de caracterização, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes dos materiais. Assim, a DRX com o refinamento de Rietveld fornece informações sobre a estrutura, composição e estado cristalino dos materiais analisados. A atividade pozolânica foi avaliada com base no teor de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e calcita (CaCO_3) presentes na pasta de cimento com substituição de 25% de cimento Portland por RG, comparando aos valores obtidos com a pasta de cimento de referência (sem substituição do cimento Portland), com tempos de cura de 28 e 56 dias.

Com base na análise quantitativa de DRX, foram estudadas as influências do emprego do RG nos processos de hidratação do cimento Portland. Além disso, foram avaliados os diferentes tempos de moagem do RG nos compostos de cimento Portland hidratados.

Os ensaios de DRX foram realizados no difratômetro D2 PHASER - Bruker (radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente de 15 mA e voltagem de 30kV, varredura com passo de 0,02 e tempo de coleta de 0,8 segundo por passo, no intervalo 2θ de 5 a 70°) do laboratório Nanolab – Redemat - UFOP.

O *software* Topas foi utilizado para análise e refinamento dos resultados. Inicialmente, foi realizada a identificação dos minerais presentes. Posteriormente, os dados cristalográficos das fases foram encontrados no formato .cif pelo COD e introduzidos ao programa computacional para a efetuação do refinamento. As diferenças entre os espectros calculados e observados são fundamentais para a constatação de fases que não foram incluídas no refinamento.

3.4.2.1.4.2 Análise térmica

A análise térmica foi realizada no RG e nas pastas com substituição de 25% do cimento Portland por RG, nos tempos de cura de 28 e 56 dias.

Para o ensaio das pastas, foram retiradas amostras e trituradas no almofariz até que fossem atingidas granulometrias máximas passantes na peneira de 75 μm . Tanto no ensaio térmico do resíduo quanto da pasta foram adicionados ao equipamento amostras em quantidade aproximada de 5 mg.

A análise do desempenho do RG em relação a sua atividade pozolânica foi avaliada com base no teor de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) remanescentes na pasta de cimento hidratada, pela perda de massa associada, por meio da análise térmica simultânea, termogravimétrica (TG) e a primeira derivada da termogravimetria (DTG). O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil LMC²/UFOP, equipamento Shimadzu DTG-60H, com faixa de temperatura de 20 a 1.000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera inerte de N_2 (50ml/min).

3.4.2.1.4.3 Resistência à compressão

A atividade pozolânica por resistência à compressão axial foi determinada pelo método proposto pela norma brasileira NBR 5752 (ABNT, 2014), no qual são avaliados corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, moldados conforme a NBR 7215 (ABNT, 1996).

No estudo ora apresentado, foram avaliados 6 corpos de prova para cada uma das 12 amostras de argamassa produzidas, sendo um total de 72 corpos de prova ensaiados aos 28 dias. Antes do rompimento, os corpos de prova foram capeados com enxofre e submetidos, em seguida, ao ensaio de compressão axial, com utilização da prensa EMIC PC 200 com capacidade de carga de 200 t.f, do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFOP.

O índice de atividade pozolânica foi determinado por meio da relação entre os valores obtidos para a resistência à compressão simples, conforme Equação 2.4, das argamassas produzidas com substituição de 25% do cimento Portland, em massa, por resíduo de granito e a argamassa de controle (sem substituição), conforme NBR 5752:2014.

3.4.2.2 Pasta de cimento com RG

Após a seleção dos tempos de moagem e meios de processamento do RG, foram preparadas pastas com substituição de 25%, em massa, do cimento por RG nos tempos de beneficiamento escolhidos, além da pasta de referência. Foram feitas outras pastas com os mesmos parâmetros e adição de 4% de Na_2SO_4 , como possível ativador da reação pozolânica. Por ser higroscópico o Na_2SO_4 foi mantido fechado hermeticamente. As argamassas produzidas estão apresentadas na TAB. 3.7.

TABELA 3.7 – Pastas de cimento produzidas e avaliadas nesta pesquisa.

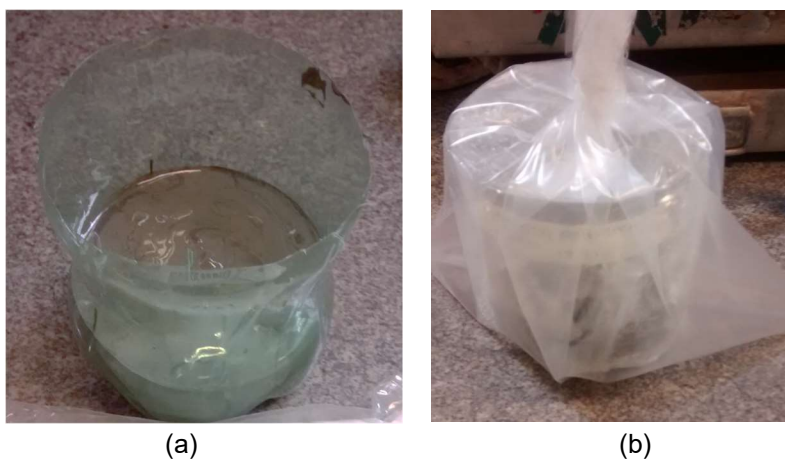
Pasta	Cimento (g)	RG (g)	Tempo de moagem do RG (min)	Sulfato de Sódio $\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (%)
PRef.	500	0	***	-
PRGD	375	125	0	-
PRG30	375	125	30	-
PRG60	375	125	60	-
PRG120	375	125	120	-
PRG180	375	125	180	-
PRef.Na	500	0	***	4,0
PRGDNa	375	125	0	4,0
PRG30Na	375	125	30	4,0
PRG60Na	375	125	60	4,0
PRG120Na	375	125	120	4,0
PRG180Na	375	125	180	4,0

Fonte: Autor.

Na produção da pasta, a água foi adicionada ao cimento, com a relação a/c de 0,5, e misturados manualmente por 5 minutos com auxílio de uma espátula. Para as pastas com substituição parcial do cimento por RG, o resíduo foi misturado previamente ao cimento. A mistura do resíduo com o cimento, na proporção indicada na tabela 3.6, foi realizada por agitação manual em recipiente plástico fechado por 2 minutos.

As pastas de cimento foram colocadas em recipiente plástico, isolado com filme de PVC e saco plástico vedado, para evitar a carbonatação e a perda da umidade, conforme mostrado na FIG. 3.9 e colocadas para cura em câmara úmida a 40°C.

FIGURA 3.9 – Pasta cimentícia em (a) recipiente de cura e (b) isolado com filme de PVC e plástico.



Fonte: Arquivo do Autor.

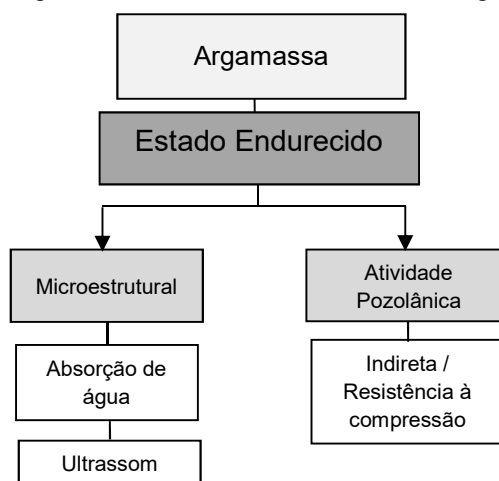
Passados os 28 e 56 dias de cura das pastas, foram retiradas amostras das pastas para realização dos ensaios de DRX e TG/DTG. Os ensaios foram realizados nos mesmos dias em que as pastas atingiram as idades de cura indicadas.

Foram retiradas amostras das pastas e trituradas manualmente, com auxílio de almofariz, até passar na peneira de 75 μm . Para o ensaio de difração de raios X foi adicionada Fluorita (CaF_2), como padrão interno, na proporção 1 para 10. Para cada amostra foi misturado, por 2 minutos em almofariz, 10,000 g de pasta e 1,000 g de fluorita.

3.4.2.3 Argamassa com RG

As argamassas foram analisadas no estado endurecido, como mostra o fluxograma da FIG. 3.10.

FIGURA 3.10 – Fluxograma das análises realizadas nas argamassas produzidas.



Fonte: Autor.

3.4.2.3.1 Produção das argamassas

Foram produzidas argamassas de referência conforme a TAB. 3.8 e com substituição de 25%, em massa, do cimento por resíduo do polimento do granito, como mostra a TAB. 3.9, atendendo à determinação da ABNT NBR 5752:2014. A água utilizada foi obtida do Serviço Municipal de Água e Esgoto de Ouro Preto.

TABELA 3.8 – Quantidade de materiais para a argamassa.

Material		Massa para mistura (g)
Cimento Portland		624±0,4
Água		300±0,2
Areia normal	Fração grossa	468±0,3
	Fração média grossa	468±0,3
	Fração média fina	468±0,3
	Fração fina	468±0,3

Fonte: NBR7215 (ABNT, 1996).

TABELA 3.9 – Quantidade de materiais utilizada nas argamassas pesquisadas.

Argamassa	Areia normal (g)	Cimento CPV (g)	Resíduo (g)	Água (g)	Na ₂ SO ₄ (%)*	Aditivo SP (%)*
ARef.	1.872,0	624,0	-	300,0	-	1,6
ARGD	1.872,0	468,0	312,0 (RGD)	300,0	-	1,6
ARG30	1.872,0	468,0	312,0 (RG30)	300,0	-	1,6
ARG60	1.872,0	468,0	312,0 (RG60)	300,0	-	1,6
ARG120	1.872,0	468,0	312,0 (RG120)	300,0	-	1,6
ARG180	1.872,0	468,0	312,0 (RG180)	300,0	-	1,6
ARef.Na	1.872,0	624,0	-	300,0	4,0	6,4
ARGDNa	1.872,0	468,0	312,0 (RGD)	300,0	4,0	6,4
ARG30Na	1.872,0	468,0	312,0 (RG30)	300,0	4,0	6,4
ARG60Na	1.872,0	468,0	312,0 (RG60)	300,0	4,0	6,4
ARG120Na	1.872,0	468,0	312,0 (RG120)	300,0	4,0	6,4
ARG180Na	1.872,0	468,0	312,0 (RG180)	300,0	4,0	6,4

Fonte: Autor.

Obs.: *percentagem em relação ao aglomerante.

Após a produção das argamassas, foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos (50x100mm) de cada argamassa. Os corpos de prova sem Na₂SO₄ foram submetidos a um período de cura inicial em câmara úmida durante 24 h, com a face superior protegida por uma placa de vidro plano. Já para os corpos de prova das argamassas com Na₂SO₄ a cura inicial foi de 48 horas, pois decorridas as primeiras 24 horas de cura não havia resistência suficiente para desmolde e submersão à água. Terminado o período inicial de cura, os corpos de prova foram retirados dos moldes, identificados e imersos em tanque de água saturada de cal no interior da câmara úmida, onde permaneceram até o dia do ensaio.

3.4.2.3.2 Avaliação da consistência

A avaliação da plasticidade da argamassa foi realizada na mesa para índice de consistência. Essa avaliação foi feita por meio da média das medidas dos diâmetros ortogonais da argamassa, realizadas com paquímetro, conforme norma ABNT NBR 7215:1996.

Com objetivo de manter as proporções dos materiais em cada grupo de argamassas e obter as consistências mais próximas entre os grupos de argamassas (com e sem Na₂SO₄), foram adotadas quantidades de aditivo superplastificante que atendesse a esse critério e diâmetro de espalhamento de 210 mm para as argamassas de

referência. Foram adicionados 10,0 g de aditivo superplastificante MC-PowerFlow 4000, que corresponde a 1,6% da massa do aglomerante, nas argamassas sem Na₂SO₄. Nas argamassas com Na₂SO₄ foram adicionados 40,0 g do aditivo (6,4%). Por ser um material higroscópico, o Na₂SO₄ influencia na consistência da argamassa devido à diminuição da disponibilidade de água de amassamento.

3.4.2.3.3 Módulo de elasticidade dinâmico por ultrassom

Para o ensaio de ultrassom foram utilizados 6 corpos de prova cilíndricos 5x10cm de cada argamassa produzida com 28 dias de cura. Aos 27 dias os corpos de prova foram colocados em estufa para secagem aos 100 °C por 24 horas e realizado o ensaio aos 28 dias. O módulo de elasticidade dinâmico foi mensurado por meio do medidor de velocidade de pulso ultrassônico TICO Ultrasonic Instrument Proceq, conforme os procedimentos estabelecidos na norma NBR 15630 (ABNT, 2008).

3.4.2.3.4 Absorção

Após o ensaio de ultrassom, aos 28 dias de cura, os corpos de prova de cada argamassa foram submetidos ao ensaio de absorção pelo método de imersão, conforme indicado na norma NBR 9778 (ABNT, 1987). Inicialmente foram verificadas as massas dos corpos de prova. Em seguida as amostras foram mantidas em estufa à 100(±5)°C e mensuradas as massas após 24, 48 e 72 h. Após secagem, as amostras foram submetidos a saturação em água à 23(±2)°C, por imersão, por 72 horas, sendo que nas primeiras 4 horas os corpos de prova tiveram 1/3 do volume imerso, 2/3 do volume foi submerso nas 4 horas subsequentes e foram completamente imersos nas 64 horas restante. A massa dos corpos de prova imersos foi mensurada decorridas 24, 48 e 72 horas na condição superfície seca.

Após a imersão em água à temperatura ambiente, os corpos de prova foram submetidos à água quente levada progressivamente à ebulição durante 5 horas, tempo de fervura contado entre 15 e 30 minutos após água ser submetida ao calor. Em seguida, as amostras, ainda submersas, foram resfriadas pela perda natural do calor por 14 horas. Com as amostras resfriadas, foram retiradas da água, secadas a superfície e submetida à pesagem. Após completada a saturação à temperatura ambiente e sob fervura, foram também anotadas as massas das amostras imersas com a utilização da balança hidrostática.

4 Resultados e Discussão

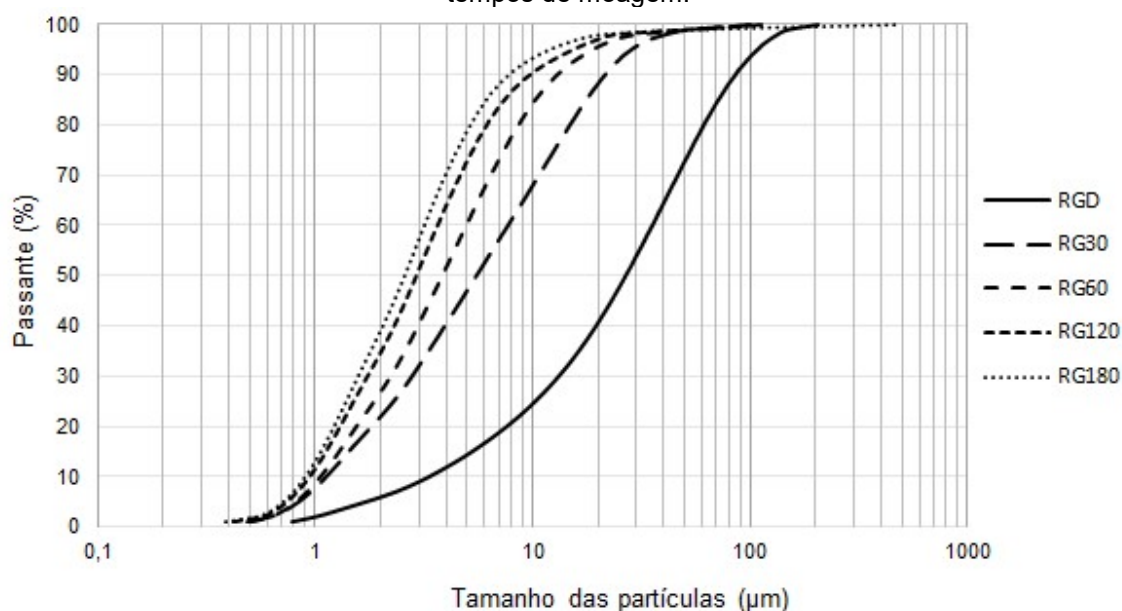
4.1 Caracterização do resíduo

Nos itens a seguir, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos da caracterização do resíduo de granito e demais materiais utilizados.

4.1.1 Caracterização física por granulometria a laser e morfologia

A FIG. 4.1 apresenta os resultados das análises granulométricas a laser das amostras resíduo de granito nos tempos de moagem de 30, 60, 120 e 180 minutos, além da amostra de resíduo sem moagem (desaglomerado).

FIGURA 4.1 - Distribuições granulométricas das amostras de resíduo de granito para diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

A redução do tamanho das partículas com aumento do tempo de cominuição é evidente. Os resultados mais expressivos foram obtidos com 180 min de moagem. O resíduo de granito sem moagem (RGD) apresenta todas as suas partículas com diâmetro inferior a 200μm. Já os resíduos RG30, RG60, RG120 e RG180 apresentam mais de 90% das suas partículas com diâmetro inferior a 30, 20, 10 e 8μm, respectivamente. A ativação mecânica proporcionou granulometrias do resíduo significativamente mais finas, as quais atendem aos critérios físicos para materiais pozolânicos da NBR 12653:2015, que determina que no mínimo 80% do material deve possuir diâmetro máximo igual a 45μm. Pelo gráfico da FIG. 4.1, observa-se que o resíduo sem moagem apresenta uma distribuição contínua bem graduada e

os resíduos moídos apresentam distribuições que tendem a ser mais uniformes com o aumento do tempo de processamento. O processamento do resíduo proporcionou que os materiais originados apresentassem diâmetros máximos próximos e as distribuições de grãos, obtidas pela inclinação da curva granulométrica, mais semelhantes. Os resultados D_{10} , D_{50} e D_{90} , que mostram os diâmetros máximos das percentagens de 10%, 50% e 90% do material analisado, estão apresentados na TAB. 4.1.

TABELA 4.1 – Resultados granulométricos do Resíduo.

Granulometria do RG				
Resíduo	Moagem (min)	$D_{10}\mu\text{m}$	$D_{50}\mu\text{m}$	$D_{90}\mu\text{m}$
RGD	0	3,35	26,75	85,29
RG30	30	1,13	5,53	21,67
RG60	60	1,06	3,84	12,92
RG120	120	0,95	2,92	9,70
RG180	180	0,90	2,58	7,75

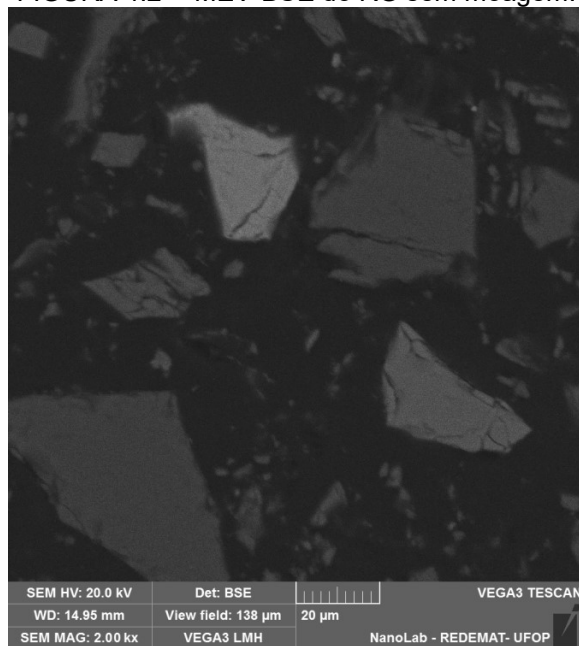
Fonte: Autor.

O resultado mostrou que o diâmetro de 90% da massa total da amostra reduziu de 85,29 μm , resíduo sem moagem, para 7,75 μm no resíduo moído a 180 minutos; bem como o D_{50} da amostra foi reduzido de 26,75 μm para 2,58 μm , entre os resíduos. 10% do material, que possuía diâmetro máximo de 3,35 μm no resíduo desaglomerado, apresentou diâmetros menores que 1,00 μm nas moagens por 120 e 180 minutos. Portanto, a moagem mostrou-se eficiente na redução da granulometria do resíduo de granito.

A granulometria do resíduo de granito está compatível com a granulometria da cinza volante, material pozolânico, que possui partículas com diâmetros que variam de menos de 1 μm a mais de 150 μm , sendo a maior parte menor que 45 μm (SILVA, 2010). Nas pesquisas realizadas por Calheiro (2011) com cinzas de casca de arroz moída por 4 horas, a granulometria apresentou D_{10} igual a 1,53 μm e D_{50} igual a 7,78 μm . Adicionalmente, em conformidade com Metha e Monteiro (1994), uma distribuição granular em que se verifica diâmetros menores que 5 μm possibilita ação de preenchimento dos vazios capilares e ainda proporciona melhor homogeneização da matriz de cimento, principalmente na zona de transição interfacial.

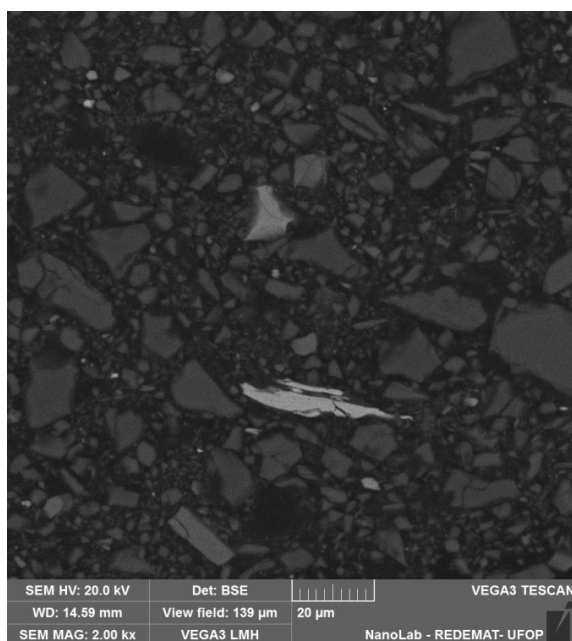
A imagem microscópica do RG sem moagem, capturada com aumento de 2.000 vezes, é mostrada na FIG. 4.2, assim como os resíduos de granito moídos nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos, com mesmo aumento, estão mostrados na FIG. 4.3.

FIGURA 4.2 – MEV-BSE do RG sem moagem.

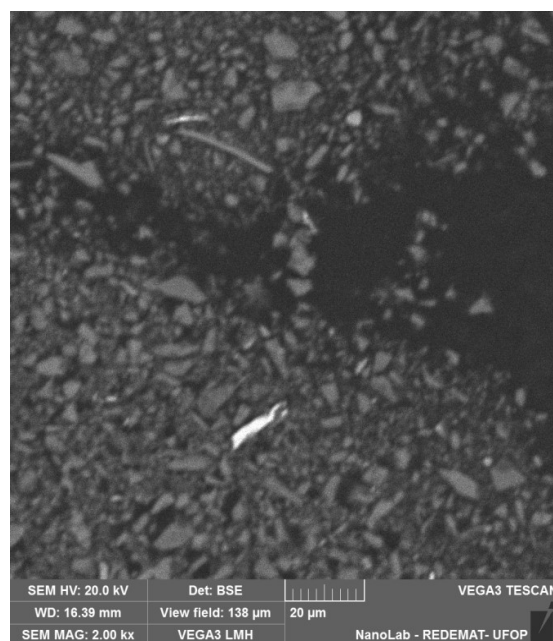


Aumento: 2.000 vezes.
 Fonte: Arquivo do Autor.

FIGURA 4.3 – MEV-BSE do RG moído em (a) 30 min., (b) 60 min., (c) 120 min. e (d) 180 minutos.

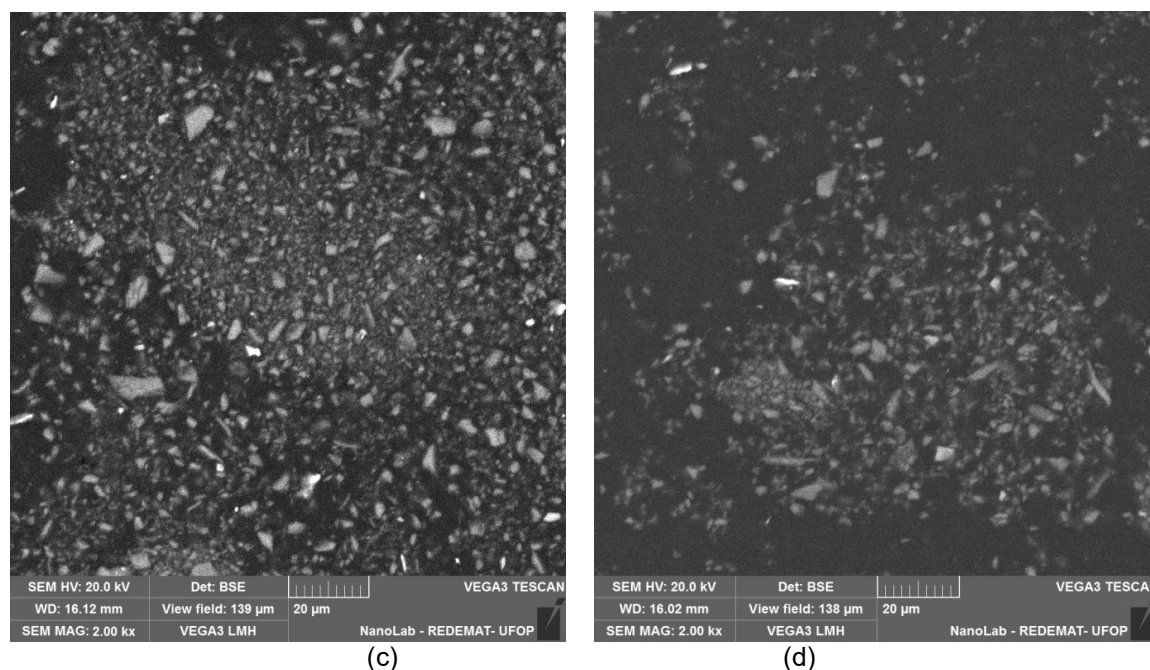


(a)



(b)

FIGURA 4.3 – MEV-BSE do RG moído em (a) 30 min., (b) 60 min., (c) 120 min. e (d) 180 minutos.



(c) Aumento: 2.000 vezes.
 Fonte: Arquivo do Autor.

Por meio da FIG. 4.3, é possível observar que o RG apresenta partículas de forma variada, de diferentes tamanhos e espessuras, angulosas e algumas alongadas. Observa-se, pelas imagens das FIG. 4.3.b, 4.3.c e 4.3.d, que para moagem a partir de 60 minutos todos os grãos apresentaram diâmetros abaixo de $20\mu\text{m}$.

4.1.2 Massa específica e área superficial específica

Os resultados da massa específica, conforme estabelecido pela norma NBR NM23 (ABNT, 2001), e área específica dos resíduos de granito estão expostos na TAB. 4.2.

TABELA 4.2 – Resultados da massa específica e superfície específica do resíduo de granito.

Resíduo	Massa específica (g/cm^3)	Superfície específica (m^2/g)
RGD	2,71	5,531
RG30	2,71	4,332
RG60	2,70	6,201
RG120	2,70	7,386
RG180	2,71	8,914

Fonte: Autor.

O RG sem moagem (desaglomerado) apresentou superfície específica $5,531\text{m}^2/\text{g}$ e, de maneira geral, a área superficial específica se elevou com o aumento do tempo de moagem, chegando ao valor de $8,914\text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra moída por 180 minutos. Os RG120 e RG180 apresentaram superfícies específicas semelhantes às

da cinza do bagaço de cana-de-açúcar pesquisada por Soares (2015), que apresentou superfície específica igual a $7,575 \text{ m}^2/\text{g}$ e inferior ao valor do metacaulim analisado por Flores (2010), que exibiu superfície específica igual a $31,117 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mesmo com granulometria aproximada (TAB. 4.1), os resíduos de granito moídos por 120 e 180 minutos apresentaram superfícies específicas diferentes. Conforme Cordeiro (2006), materiais com granulometrias próximas podem exibir superfícies específicas diferentes. Essa diferença se deve aos vazios internos e à morfologia das partículas.

Os resíduos RG120 e RG180 apontaram maiores possibilidades de haver partículas reativas devido à superfície específica com diferenças de valores significativos, se comparados com o valor do RGD, além de apresentar D_{90} abaixo de $10 \mu\text{m}$. Benezet e Benhassaine (1999) afirmam, em sua pesquisa com moagem de quartzo em pó, que a área específica e a granulometria influenciam na reatividade e na velocidade da reação. Quanto maior a área específica maior será a reatividade e a taxa de reação. Porém, os autores ressaltam que esse comportamento é verificado para tamanhos inferiores a um determinado “diâmetro crítico”, que, no caso de quartzo, é cerca de $5 \mu\text{m}$ e da “área superficial específica crítica” é aproximadamente $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os resíduos moídos com tempos a partir de 60 minutos apresentaram requisitos físicos de reatividades, ou seja, exibiram área superficial específica acima de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e a maioria das suas partículas possuem diâmetros abaixo de $5,0 \mu\text{m}$. A superfície específica elevada favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio (CINCOTTO, 2011).

O resultado de massa específica média dos resíduos foi de $2,71 \text{ g}/\text{cm}^3$, que confirma o valor já esperado para rochas graníticas, as quais possuem massa específica em torno de $2,70 \text{ g}/\text{cm}^3$. O resultado da massa específica encontrado foi semelhante ao valor obtido por Alves (2008) nas suas pesquisas com resíduo do polimento de granito ($2,72 \text{ g}/\text{cm}^3$).

4.1.3 Análise química do resíduo de granito

4.1.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X do RG

Por meio do método de análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, foram verificados os principais elementos químicos que compõem a amostra de resíduo de granito analisada, conforme se exhibe na TAB. 4.3. O resultado do ensaio mostrou os mesmos elementos comumente encontrados em amostras de granitos. Os principais elementos químicos encontrados na amostra foram óxidos de Silício (SiO_2) e de Alumínio (Al_2O_3), em maiores percentuais, e os óxidos de Ferro (Fe_2O_3), de cálcio (CaO), de potássio (K_2O) e de sódio (Na_2O), em percentuais mais baixos.

TABELA 4.3 – Composição química do resíduo de granito.

Componentes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	$\text{MgO, P}_2\text{O}_5$ e TiO_2	Outros
Quantidade (%)	68,5	13,1	4,3	5,1	4,1	3,7	Traços (1,0)	0,2

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados indicam que o somatório dos percentuais dos óxidos de silício, alumínio e ferro resulta num valor igual a 85,9%, superando o valor mínimo de 70%, requerido pela ABNT NBR 12.653 (2012) – Materiais pozolânicos, para que um material seja considerado como pozolana natural ou artificial.

Os componentes químicos, bem como as proporções encontradas estão em conformidades com os resultados encontrados por diversos autores, principalmente nas pesquisas realizadas por Menezes et al. (2007), Arrivabene et al. (2012) e Lima (2010), como mostra a TAB. 4.4.

TABELA 4.4 – Composição química do Resíduo de granito, por outros autores.

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	MgO (%)
Menezes <i>et al.</i> (2007)	62,77	14,38	6,58	3,78	6,28	3,52	-
Arrivabene <i>et al.</i> (2012)	59,6	18,1	1,8	3,7	4,6	3,1	1,8
Lima (2010)	59,56	16,46	6,58	4,16	6,14	2,32	2,82

Fonte: Autor.

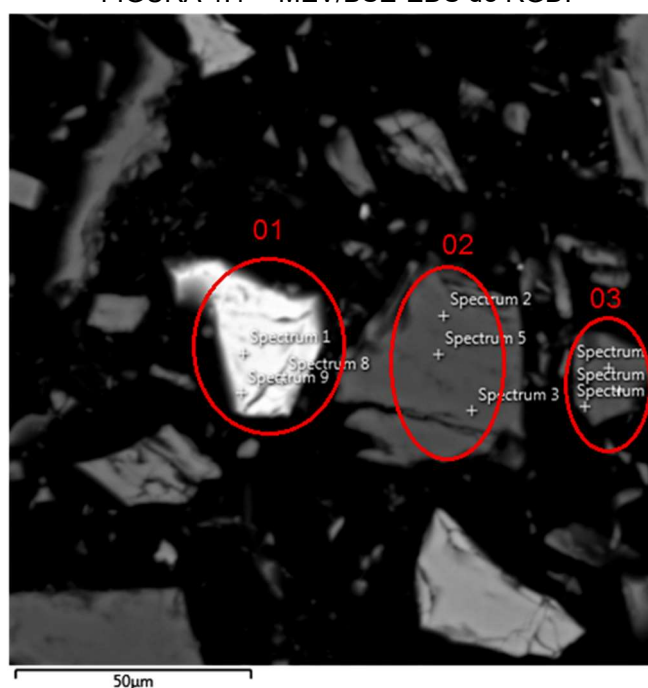
Os álcalis disponíveis em óxido de sódio presentes no resíduo de granito foram de 3,7%, valor compatível com o encontrado por Menezes *et al.* (2007). A NBR 12.653:2012 sugere valores de até 1,5% de Na_2O para materiais pozolânicos. A

reação desses óxidos com possíveis agregados reativos pode provocar expansão e, conseqüentemente, fissuração na matriz cimentícia.

4.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia dispersiva de energia de elétrons retroespalhados – MEV / BSE-EDS

Associado à análise de MEV, foi utilizada a análise química pontual por EDS da energia dos elétrons retroespalhados (BSE) do resíduo de granito. As FIG. 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as análises químicas pontuais realizadas nos resíduos de granito desaglomerado e moído nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos respectivamente. Os resultados semiquantitativos são exibidos nas TAB. 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. Nas figuras a seguir, estão demarcadas as regiões adotadas para a análise pontual por BSE-EDS.

FIGURA 4.4 – MEV/BSE-EDS do RGD.



Fonte: Arquivo do Autor.

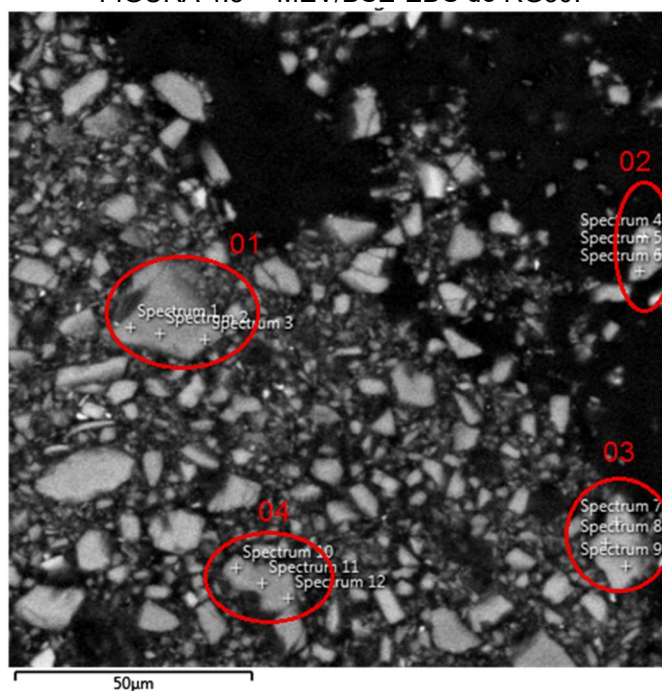
TABELA 4.5 – Análise química semiquantitativa do RGD nos pontos considerados pela microscopia da figura 4.4.

Composto (%)	Região 01			Região 02			Região 03		
	Spect. 1	Spect. 8	Spect. 9	Spect. 2	Spect. 3	Spect. 5	Spect. 4	Spect. 6	Spect. 7
Si	-	-	-	46,6	46,3	46,6	45,3	46,8	46,3
Fe	70,9	72,0	69,9	-	-	-			
O	29,1	28,0	30,1	53,4	53,7	53,4	54,7	53,2	53,7

Fonte: Autor.

A análise química do RGD permitiu constatar altos teores de silício, ferro e oxigênio. A região 01, mais clara, corresponde à partícula de óxido de ferro e as regiões cinza, regiões 02 e 03, representam partículas de sílica.

FIGURA 4.5 – MEV/BSE-EDS do RG30.



Fonte: Arquivo do Autor.

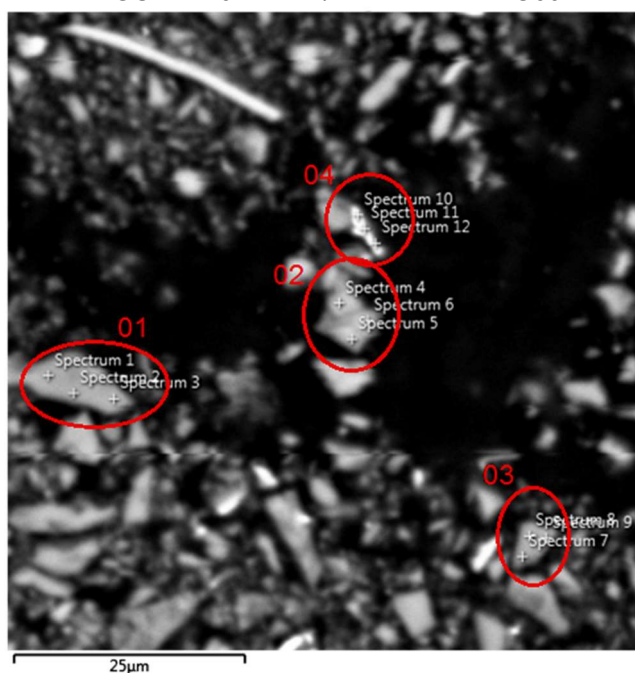
TABELA 4.6 – Análise química semiquantitativa do RG30 nos pontos considerados pela microscopia da figura 4.5.

Composto (%)	Região 01			Região 02			Região 03			Região 04		
	Spec 1	Spec 2	Spec 3	Spec 4	Spec 5	Spec 6	Spec 7	Spec 8	Spec 9	Spec 10	Spec 11	Spec 12
Si	81,5	48,4	48,6	19,3	31,4	30,4	33,8	41,3	32,2	42,6	56,2	49,4
Fe	-	-	-	2,5	-	-	1,0	1,0	-	1,0	-	-
O	18,5	51,6	51,4	66,7	53,1	43,8	38,0	32,6	43,0	30,6	41,9	50,6
Al	-	-	-	-	-	9,4	8,9	10,4	10,6	13,1	0,9	-
Ca	-	-	-	-	-	1,0	-	3,2	-	6,4	0,3	-
Mg	-	-	-	-	-	-	1,2	1,5	-	1,2	-	-
K	-	-	-	9,8	14,2	13,8	17,0	6,9	13	2,0	0,3	-
Na	-	-	-	1,7	1,3	1,5	-	3,0	1,2	3,1	0,4	-

Fonte: Autor.

A análise química do RG30 permitiu verificar altos teores de silício, presença de alumínio e potássio, além de teores mais baixos de ferro, sódio, cálcio e magnésio. A região 01 corresponde à partícula de sílica e as regiões 02, 03 e 04 representam partículas de óxido de silício com presença de demais óxidos comumente presentes na composição química das rochas graníticas.

FIGURA 4.6 – MEV/BSE-EDS do RG60.



Fonte: Arquivo do Autor.

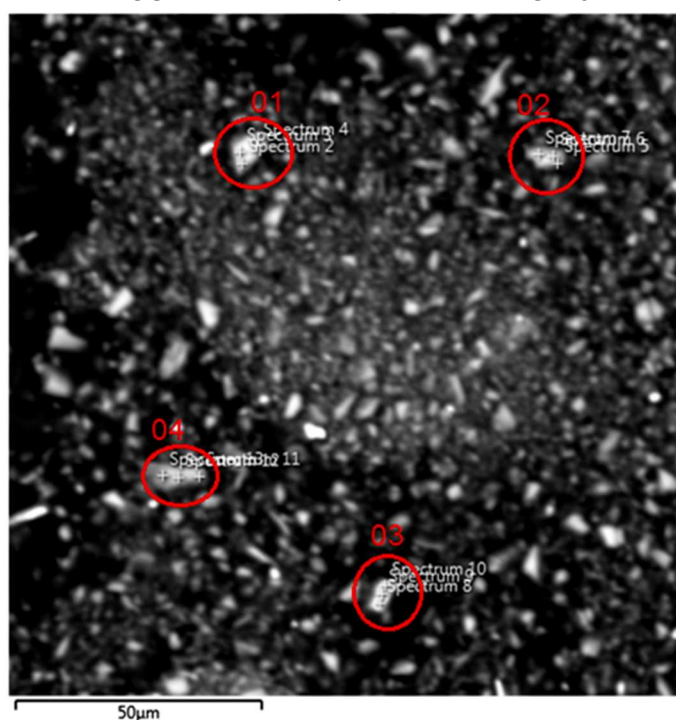
TABELA 4.7 – Análise química semiquantitativa do RG60 nos pontos considerados pela microscopia da figura 4.6.

Composto (%)	Região 01			Região 02			Região 03			Região 04		
	Spec 1	Spec 2	Spec 3	Spec 4	Spec 5	Spec 6	Spec 7	Spec 8	Spec 9	Spec 10	Spec 11	Spec 12
Si	34,9	42,3	37,8	22,6	27,7	26,6	38,5	24,5	33,2	35,8	39,9	33,5
Fe	1,5	0,7	-	-	-	-	-	21,5	4,4	0,9	1,8	0,9
O	43,3	41,1	40,5	63,7	54,0	54,3	38,4	36,7	40,3	49,7	30,1	41,4
Al	8,8	5,9	11,9	6,1	8,6	8,7	10,1	11,2	10,0	4,9	10,3	9,8
Ca	2,1	3,4	4,0	1,5	1,0	1,2	3,4	1,3	1,7	0,9	3,7	3,6
Mg	-	-	-	-	-	-	-	1,3	-	-	-	-
K	6,6	4,2	0,9	3,6	5,5	5,3	3,9	1,9	8,2	6,9	12,2	8,3
Na	2,7	2,5	5,0	2,6	3,2	3,9	3,1	1,6	2,2	0,9	2,1	2,5

Fonte: Autor.

A análise química do RG60 permitiu identificar altos teores de silício e alumínio, presença de ferro e potássio, além de teores mais baixos de sódio e cálcio. As quatro regiões marcadas mostram partículas dos óxidos característicos da composição do granito.

FIGURA 4.7 – MEV/BSE-EDS do RG120.



Fonte: Arquivo do Autor.

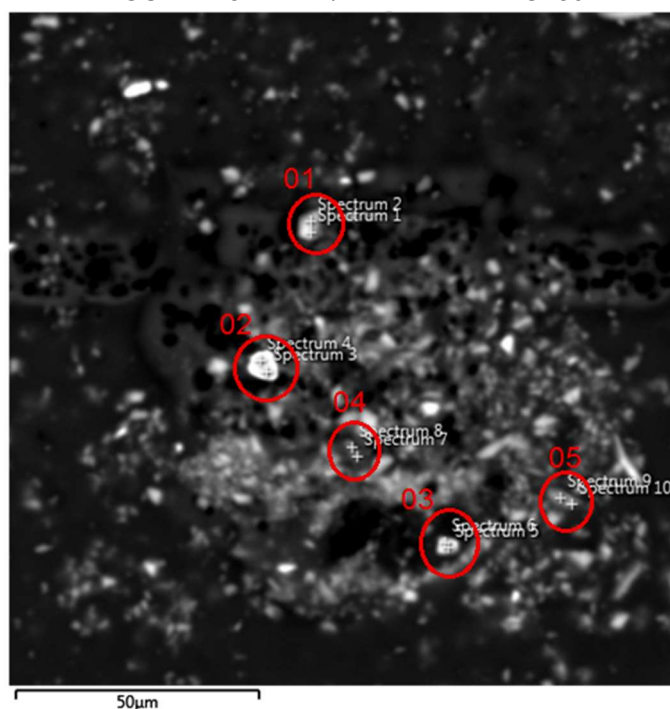
TABELA 4.8 – Análise química semiquantitativa do RG120 nos pontos considerados pela microscopia da figura 4.7.

Composto (%)	Região 01			Região 02			Região 03			Região 04		
	Spec 2	Spec 3	Spec 4	Spec 5	Spec 6	Spec 7	Spec 8	Spec 9	Spec 10	Spec 11	Spec 12	Spec 13
Si	34,0	31,2	32,1	24,1	29,0	29,9	15,4	7,8	7,1	38,0	35,5	27,5
Fe	0,6	0,3	0,3	0,7	0,4	0,5	73,3	85,9	83,5	1,2	0,5	0,4
O	41,0	45	44,2	53,4	48,6	47,7	6,8	3,6	5,9	38,7	40,1	49,2
Al	10,4	10,2	10,1	7,2	9,0	9,4	2,6	1,5	1,6	10,4	11,4	10,2
Ca	0,5	-	-	7,0	2,4	1,0	1,0	0,6	0,4	3,1	2,9	4,0
K	12,3	12,4	12,6	6,4	8,5	10,3	1,0	0,6	0,5	3,3	3,8	2,2
Na	1,3	0,9	0,8	1,2	2,0	1,2	-	-	0,9	5,2	5,8	6,5

Fonte: Autor.

Por meio da análise química do RG120, foram verificados altos teores de silício e alumínio, presença de ferro e potássio, além de teores mais baixos de sódio e cálcio. As quatro regiões avaliadas exibem partículas de composição química característica do granito.

FIGURA 4.8 – MEV/BSE-EDS do RG180.



Fonte: Arquivo do Autor.

TABELA 4.9 – Análise química semiquantitativa do RG180 nos pontos considerados pela microscopia da figura 4.8.

Composto (%)	Região 01		Região 02		Região 03		Região 04		Região 05	
	Spect. 1	Spect. 2	Spect. 3	Spect. 4	Spect. 5	Spect. 6	Spect. 7	Spect. 8	Spect. 9	Spect. 10
Si	29,4	33,7	9,9	8,4	27,3	27,6	38,6	35,2	33,2	32,9
Fe	-	-	72,1	74,8	16,2	14,7	1,4	1,0	-	1,1
O	49,3	41,4	12,0	10,4	38,0	37,0	42,5	46,3	41,8	45,7
Al	9,6	10,7	2,6	3,3	9,9	8,1	8,6	8,2	8,8	9,8
Ca	-	-	0,5	0,5	2,6	4,1	2,0	1,5	2,1	2,0
Mg	-	-	-	0,8	1,4	1,0	-	-	-	-
K	10,5	11,4	0,9	0,8	3,3	6,4	3,6	5,6	5,5	2,0
Na	1,2	2,9	2,0	0,9	1,3	1,1	3,2	2,4	3,3	6,4

Fonte: Autor.

Por meio da análise química do RG180, foram identificados altos teores de silício e ferro, presença de alumínio, além de teores mais baixos de sódio, cálcio e magnésio. As cinco regiões avaliadas revelam partículas de composição química comumente presente no granito.

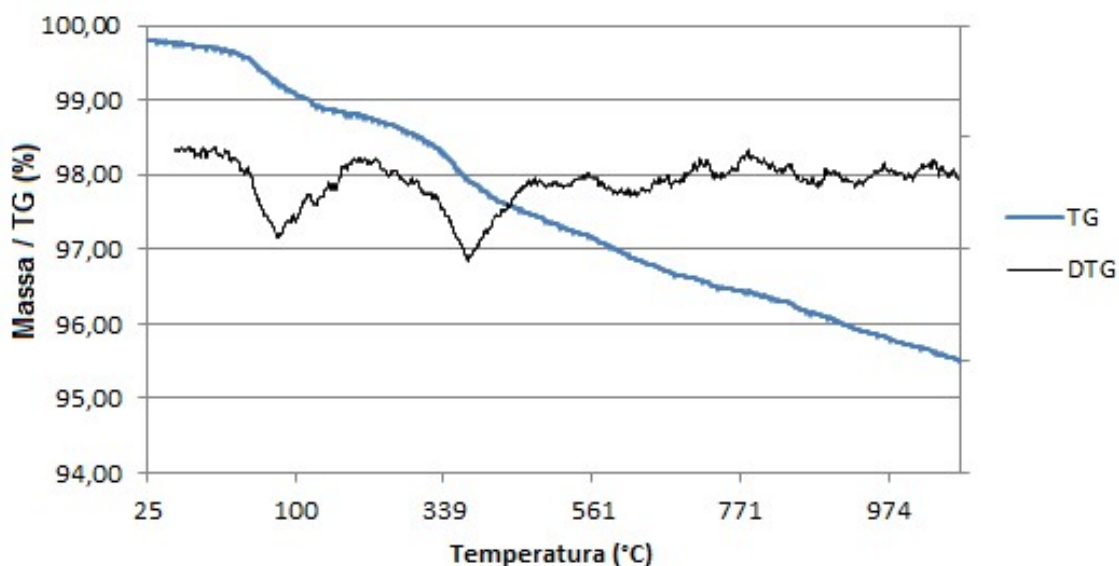
Com base nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, nota-se uma redução do tamanho das partículas, do resíduo de granito, com o aumento do tempo de moagem. Nota-se também, pelas imagens microscópicas, confirmadas pela

análise das energias dispersivas, que houve maior homogeneidade das partículas com aumento do tempo de moagem. Com o processo de moagem, houve maior interação das partículas, em função da redução dos diâmetros, com isso houve um maior número de componentes químicos nas análises pontuais.

4.1.4 Análise térmica do resíduo de granito

As curvas de TG e DTG do RG desaglomerado são mostradas no gráfico da FIG. 4.9 a seguir.

FIGURA 4.9 – Análise Térmica do Resíduo de Granito Desaglomerado.



Fonte: Autor.

Os principais intervalos de perda de massa do resíduo de granito são exibidos na TAB. 4.10. A amostra de RGD obteve uma redução de massa total de 4,5%, em que apresentou um maior pico de perda no intervalo de temperatura até 120°C e em aproximadamente 360°C. Outros picos, mais discretos, foram identificados próximos a 580 e 980°C.

TABELA 4.10 – Principais intervalos de perda de massa do resíduo de granito.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa TG (%)	
	RGD	
Até 120	0,97	
260 a 400	0,87	
550 a 600	0,22	
900 a 980	0,56	
Total	4,5	

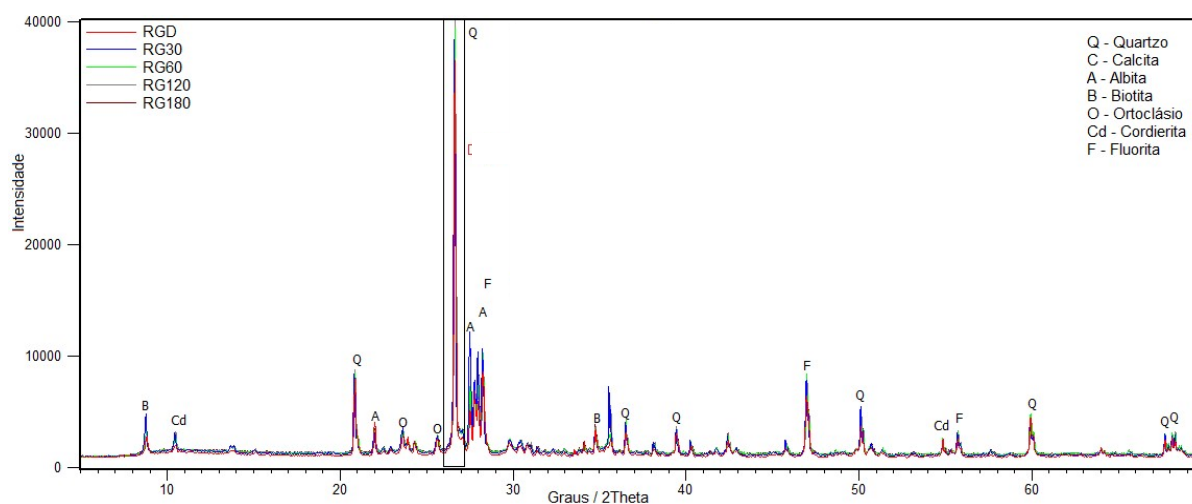
Fonte: Autor.

A massa perdida no intervalo até 120°C está relacionada com a água livre presente no resíduo. O intervalo de 550 a 600°C está relacionado com a transformação polimórfica do quartzo- α em quartzo- β , como descrito nas pesquisas com cinza de bagaço de cana realizadas por Cordeiro (2006), em que se identificou um pico endotérmico da transformação à temperatura de 573°C.

4.1.5 Análise mineralógica do resíduo de granito

Com a difração de raios X é possível analisar a composição mineralógica do resíduo de granito e compreender os arranjos das partículas que o constitui. Os resultados DRX estão mostrados na FIG. 4.10.

FIGURA 4.10 – Difractometria de raios X do resíduo nos diferentes tempos de moagem.



Fonte: Autor.

As principais fases cristalinas encontradas foram quartzo (SiO_2) e Calcita (CaCO_3). Observa-se, também, que foram identificados picos correspondentes a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$), cordierita ($\text{Al}_3(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_5\text{AlO}_{18}$), ortoclásio (KAlSi_3O_8) e fluorita (fluoreto de cálcio - CaF_2). A fluorita foi adicionada às amostras como padrão interno. O quartzo encontrado na DRX nos resíduos de granito está em conformidade com as análises químicas por FRX e MEV/EDS, que identificaram a presença de SiO_2 .

Uma análise quantitativa baseada no método de Rietveld, com a utilização do software Bruker's Topas, indicou que a percentagem de material amorfo aumentou com as moagens a partir de 60 minutos, conforme mostra a TAB. 4.11.

TABELA 4.11 – Fases e respectivos percentuais constituintes do resíduo nos diferentes tempos de moagem.

Resíduo	Albita (%)	Biotita (%)	Calcita (%)	Ortoclásio (%)	Quartzo (%)	Amorfo (%)
RGD	21,44	1,17	2,51	38,24	35,42	1,21
RG30	16,22	3,62	-	39,84	35,78	1,73
RG60	20,03	3,58	-	25,44	34,55	13,03
RG120	14,60	3,22	-	31,03	37,08	9,31
RG180	17,45	2,61	-	35,61	31,15	10,16

Fonte: Autor.

Nota-se que o resíduo de granito possui teores mais elevados de albita, ortoclásio e quartzo (SiO_2) e em teores menores de biotita.

Comparando com a amostra de resíduo desaglomerado, houve aumento significativo do percentual de amorfo nos resíduos moídos por 60, 120 e 180 minutos. Os teores de amorfo mais elevados indicam que a moagem contribui com a amorfização, consequentemente com a reatividade, do resíduo de granito. A energia aplicada no material, por meio da moagem, provoca a perda de cristalinidade (amorfização), bem como a formação de superfícies ativas e leva a um aumento na reatividade (Al-Wakeel⁸, 2005 apud Palaniandy *et al.*, 2007). Porém, não se observa, visualmente, formação de halo de amorfização na DRX dos resíduos com maiores tempos de moagem.

Os resíduos de granito moídos em tempos a partir de 60 minutos, apesar de não observado halo de amorfização na DRX, apresentaram teores de amorfo acima do encontrado por Flores (2010) em moagem de quartzo. A pesquisadora avaliou o quartzo moído que apresentou D_{90} igual a 2,4 μm e verificou-se uma percentagem de sílica amorfa igual a 8,79%. Porém não foi observado halo de amorfização, referente à sílica, na DRX do resíduo de granito.

Por meio da análise química do RG, por energia dispersiva, é possível confirmar os componentes verificados pela difração de raios X. Observa-se que os elementos mais abundantes são os óxidos de silício (SiO_2) e de Alumínio (Al_2O_3), assim como

⁸ Al-Wakeel, Mohamed I., 2005. Effect of mechanical treatment on the mineralogical constituents of Abu-Tartour phosphate ore, Egypt. International Journal of Mineral Processing 75, 101–112.

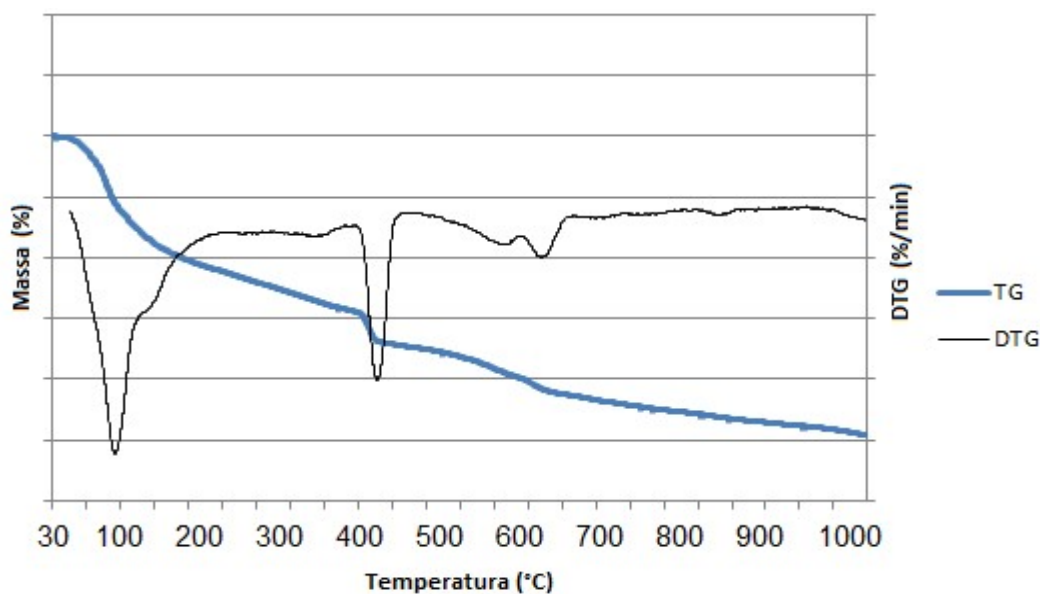
nos resultados de componentes de resíduo do polimento de granito, encontrado nas pesquisas feitas por Alves (2008).

4.2 Pasta de cimento com resíduo de granito

4.2.1 Análise térmica da pasta

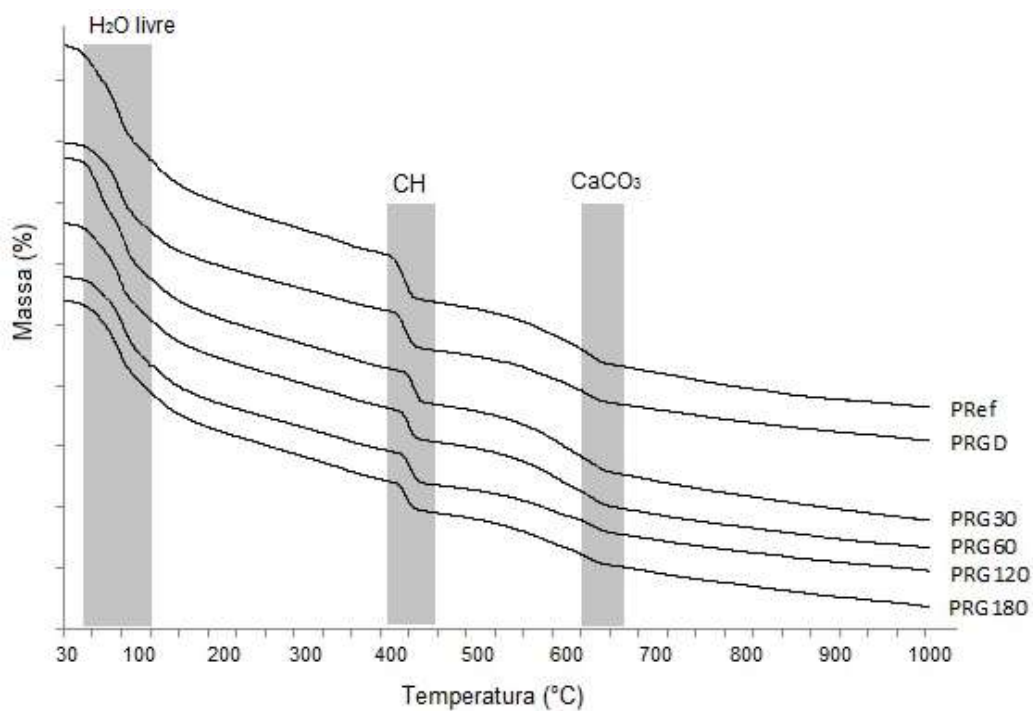
A atividade pozolânica do resíduo de granito foi avaliada em função da Ca(OH)_2 na pasta de cimento com cura à 40°C , por meio da análise termogravimétrica (TG) e a derivada primeira da termogravimetria (DTG). Os intervalos de perda de massa e picos da DTG nas pastas com resíduo se mantiveram como os apresentados na pasta de referência. A FIG. 4.11 mostra o gráfico do comportamento típico da TG e DTG das pastas cimentícias analisadas.

FIGURA 4.11 – TG/DTG aos 28 e 56 dias de cura: Comportamento típico das pastas com RG.

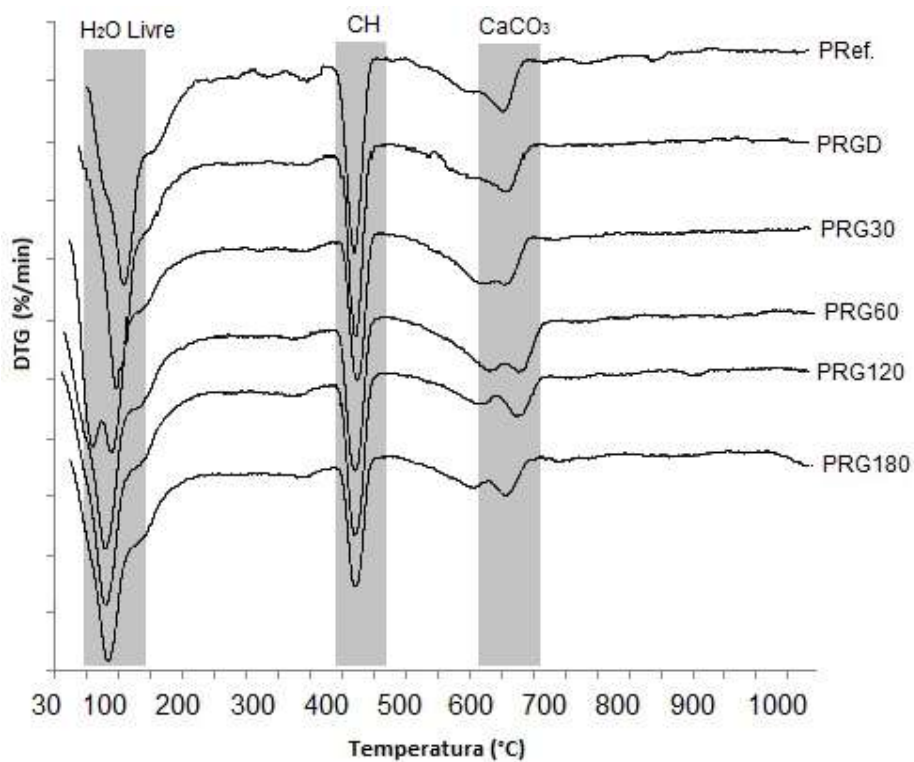


Fonte: Autor.

As curvas de TG e DTG das pastas sem Na_2SO_4 aos 28 dias estão apresentadas nas FIG 4.12 e 4.13, respectivamente. Os intervalos de perda de massa para as pastas com resíduo de granito foram os mesmos exibidos pela pasta de referência.

FIGURA 4.12 – TG das pastas sem Na_2SO_4 aos 28 dias de cura.

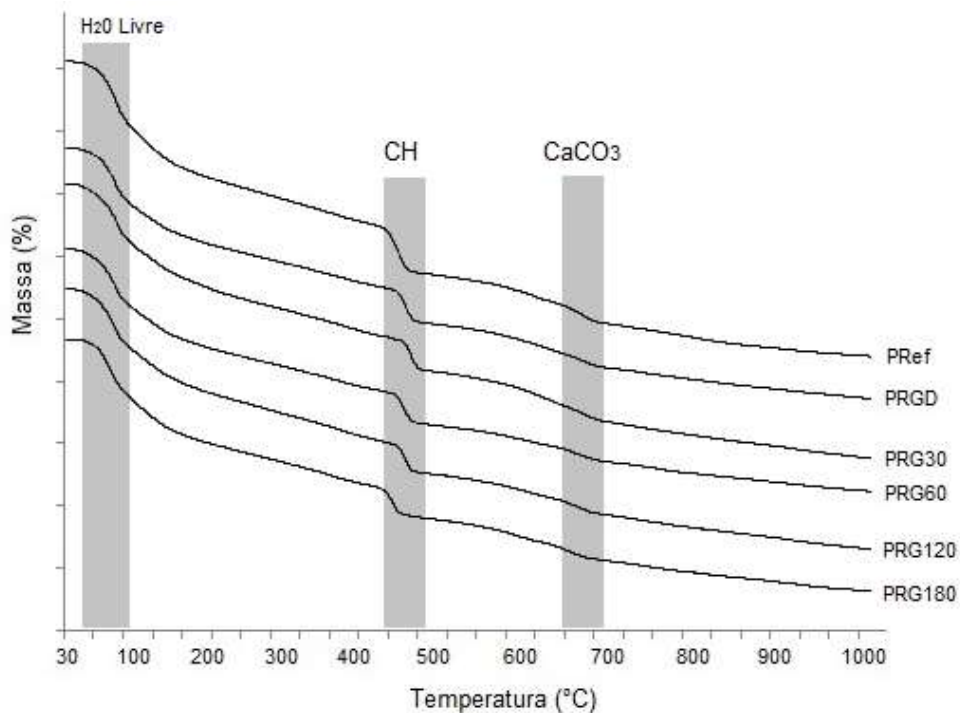
Fonte: Autor.

FIGURA 4.13 – DTG das pastas sem Na_2SO_4 aos 28 dias de cura

Fonte: Autor.

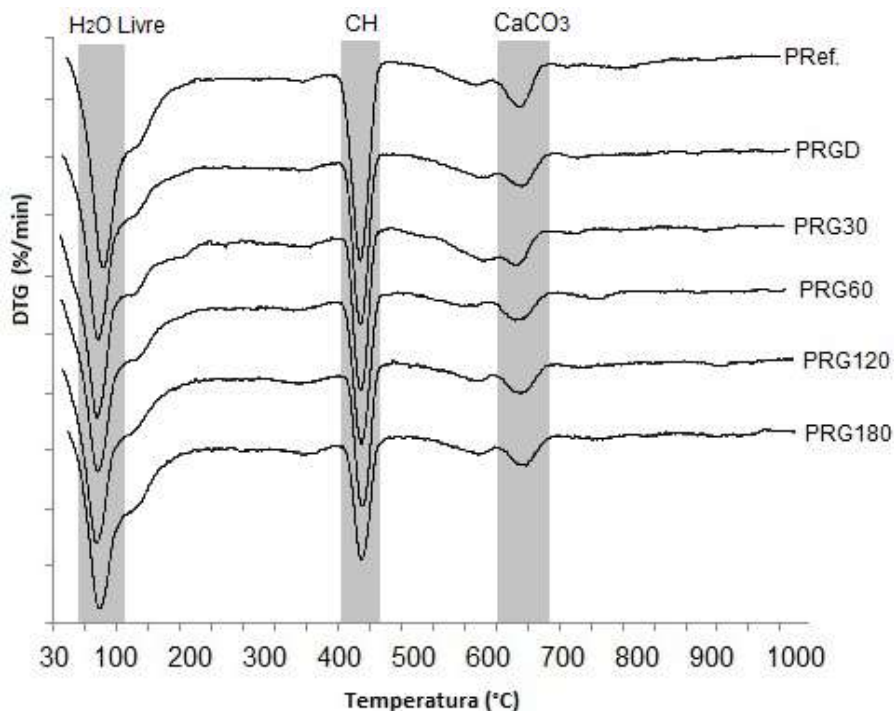
As curvas de TG e DTG das pastas sem Na_2SO_4 aos 56 dias estão apresentadas nas FIG 4.14 e 4.15, respectivamente. É visível a redução do pico de DTG referente à perda de massa no intervalo 400-500 °C.

FIGURA 4.14 – TG das pastas sem Na_2SO_4 aos 56 dias de cura.



Fonte: Autor.

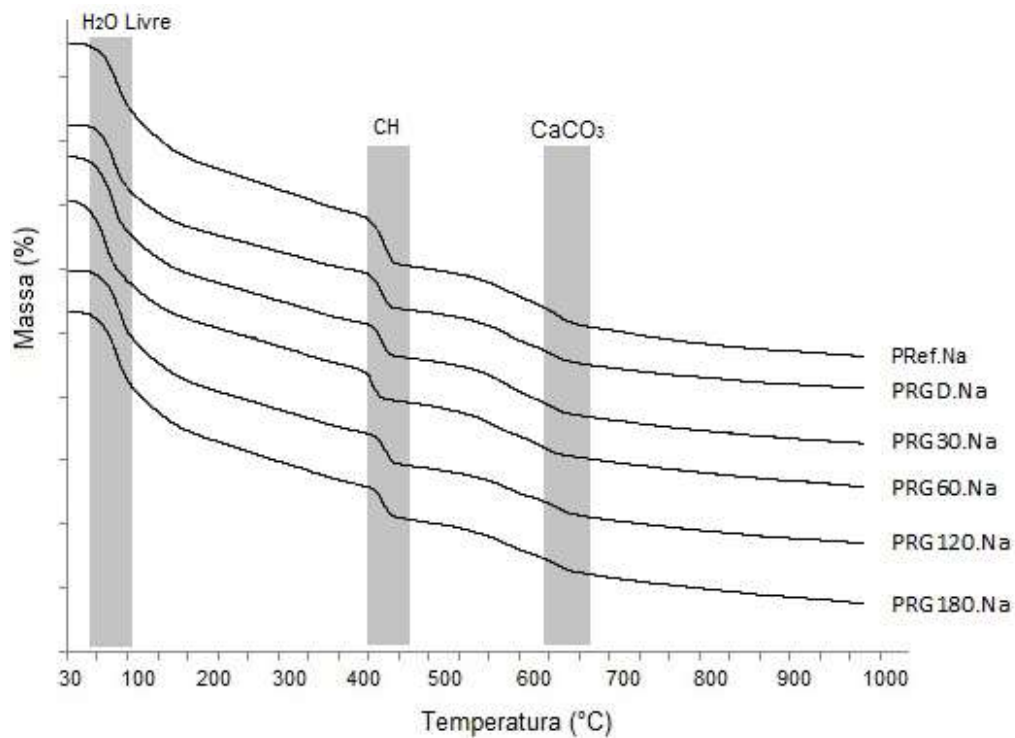
FIGURA 4.15 – DTG das pastas sem Na_2SO_4 aos 56 dias de cura.



Fonte: Autor.

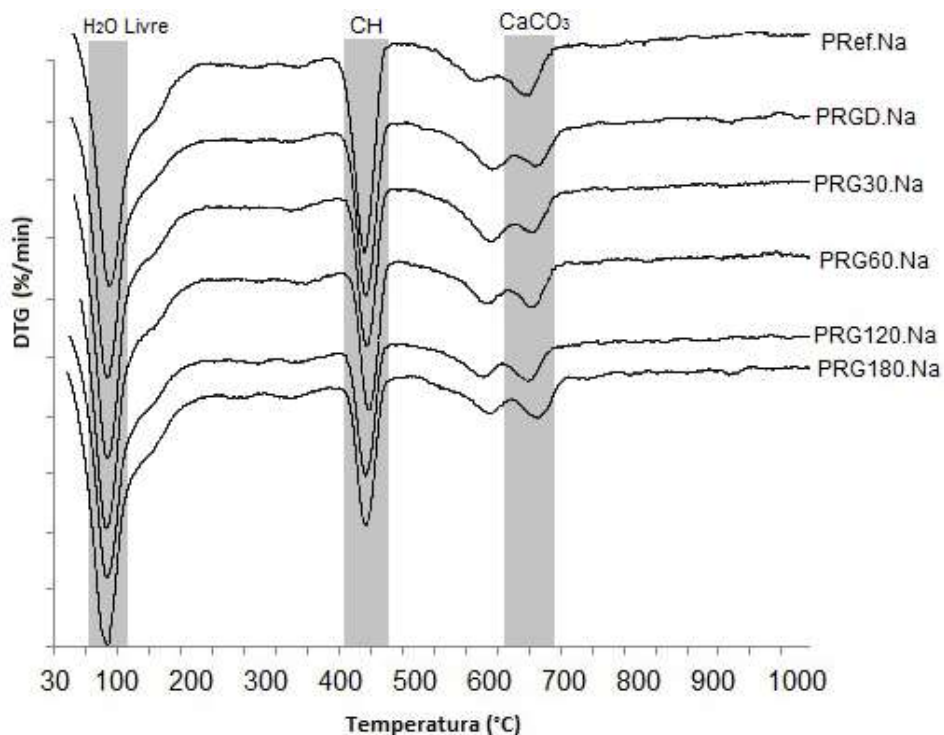
As curvas de TG e DTG das pastas com Na_2SO_4 aos 28 dias estão apresentadas nas FIG 4.16 e 4.17, respectivamente.

FIGURA 4.16 – TG das pastas com Na_2SO_4 aos 28 dias de cura.



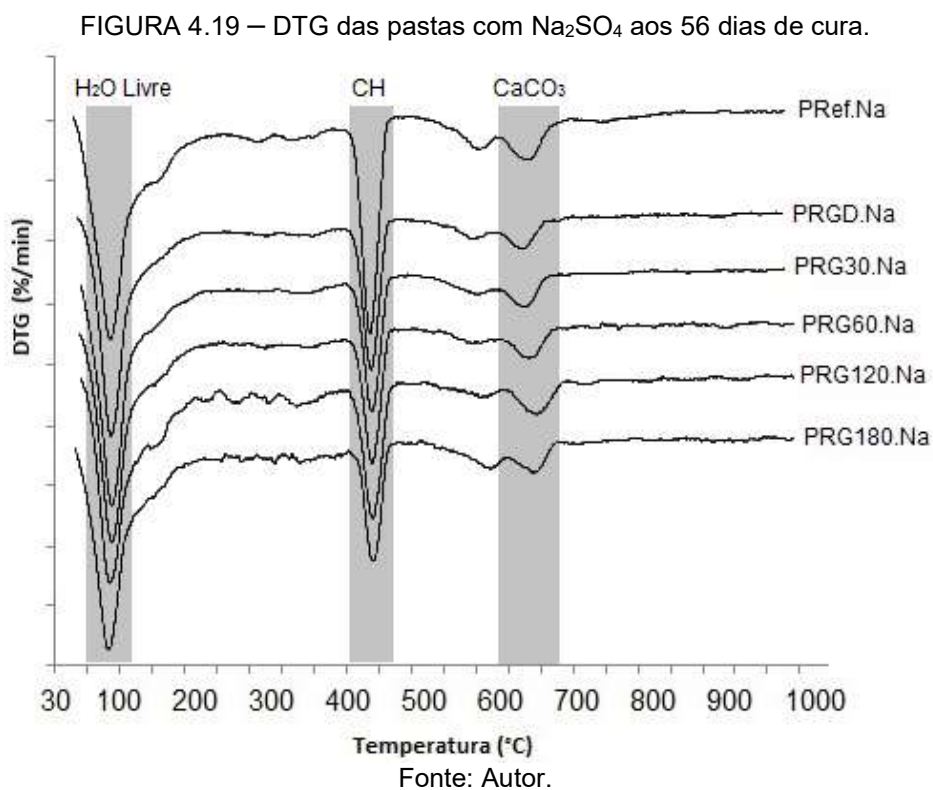
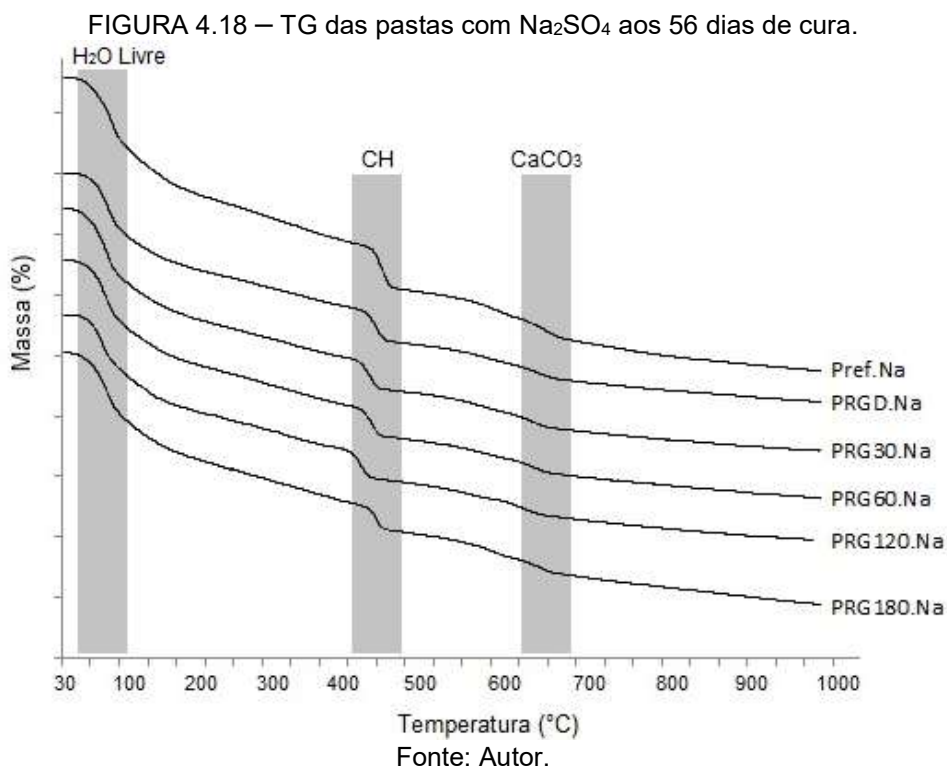
Fonte: Autor.

FIGURA 4.17 – DTG das pastas com Na_2SO_4 aos 28 dias de cura.



Fonte: Autor.

As curvas de TG e DTG das pastas com Na_2SO_4 aos 56 dias estão apresentadas nas FIG 4.18 e 4.19, respectivamente. Os resultados mostram que se mantiveram os mesmos intervalos de perda de massa das pastas aos 28 dias de cura, tanto nas pastas sem quanto nas pastas com a presença do Na_2SO_4 .



O primeiro intervalo de perda de massa ocorre até 100°C, seguido de intervalo de 100 a 300°C em que ocorre perda de massa associado ao processo de desidratação. O pico de perda de massa principal apresenta-se na faixa entre 400 e 460°C e nota-se também picos de perda de massa no intervalo entre 600 e 700°C. Fang e Chang (2015) afirmam que o CaCO_3 pode se decompor em mais de uma faixa de temperatura no intervalo entre 520 e 770 °C e que a decomposição do carbonato de cálcio metaestável (aragonita e vaterita), ou CaCO_3 de menor grau de cristal, ocorre em temperatura mais baixas. Os mesmos autores também afirmam que o carbonato de cálcio formado a partir da carbonatação do CSH ou de Ca(OH)_2 se decompõem a partir de 730 °C.

Para as pastas hidratadas, nota-se que os intervalos de perda de massa e picos de taxa de perda mantiveram-se como na pasta de referência, com alterações somente na intensidade dos picos. Quanto maior o tempo de moagem do resíduo, menor o pico de Ca(OH)_2 da amostra das respectivas pastas.

Para análise dos teores de portlandita nas pastas com substituição do cimento por resíduo, foram considerados que os teores de 75% cimento proporcionaram 75% de portlandita. Isso se deve ao fato de que a substituição de 25% de cimento por resíduo significa diminuição, na mesma proporção, dos teores de anidros presente na mistura e, conseqüentemente, dos produtos hidratados. Por isso, os teores de portlandita nas pastas com substituição foram corrigidos pelo fator 4/3, em massa, equivalente à relação cimento/resíduo.

Com base nos gráficos das FIG. 4.12, 4.14, 4.16 e 4.18, foram considerados os intervalos de temperatura e, esses, apresentados nas TAB. 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15. Os intervalos foram escolhidos conforme os intervalos de temperatura onde ocorrem as perdas de massa relacionadas à portlandita (Ca(OH)_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3) da pasta de cimento Portland. O intervalo de 0 a 100°C é referente a perda de água livre, o intervalo 100-400 °C corresponde à desidratação do CSH e etringita, o intervalo 400-460°C é referente a desidratação da portlandita e entre 600-700°C refere-se à descarbonatação do CaCO_3 .

Os intervalos de perda de massa estão em conformidade com os resultados encontrados por Roszczynialski (2002), Soares (2015), Defáveri (2016) e Hoang;

Justnes e Geiker (2016), que mostram que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sofre uma desidratação no intervalo 400-580 °C e descarbonatação da calcita (CaCO_3) a 600-800 °C. Marzouki e Lecomte (2017) ressaltam que, além da evaporação, pode ocorrer perda de massa devido à decomposição de CSH, etringita e monocarboaluminatos em até 150 °C.

No intervalo de perda de massa referente à descarbonatação da calcita, foi observado a presença de dois picos sobrepostos. A presença de filer calcário no cimento pode ter provocado esse comportamento. As pastas com resíduo de granito, sem a presença de Na_2SO_4 , apresentaram os primeiros picos (mais próximos de 600 °C) maiores que a pasta referência.

Marzouki e Lecomte (2017) notaram, nos resultados de análise térmica de pastas cimentícias com pozolanas, que houve perda de massa em duas etapas devido à decomposição da calcita cerca de 600-800 °C. Essa perda em duas etapas indica a presença de outro carbonato de cálcio, diferente da carbonatação da portlandita, na presença de filer calcário e/ou devido à dissociação de monocarboaluminatos.

Cincotto (2011) diz que a transformação térmica dos hidratos se dá numa faixa ampla de temperatura, que pode resultar em superposição parcial de picos. Além disso, os dados da literatura mostram que as faixas de temperatura variam devido ao preparo e quantidade de amostra, condições de ensaio e equipamento utilizado.

TABELA 4.12 – Perda de massa das pastas de cimento aos 28 dias.

Intervalo (°C)	Material associado	PRef. (%)	PRGD (%)	PRG30 (%)	PRG60 (%)	PRG120 (%)	PRG180 (%)
0 – 100	H ₂ O livre	13,25	15,25	14,56	15,91	16,13	14,78
400 – 460	Portlandita	3,91	3,20	4,26	4,00	3,71	3,72
600 – 700	CaCO ₃	2,38	1,78	2,37	2,93	2,83	2,35

Fonte: Autor.

TABELA 4.13 – Perda de massa das pastas de cimento aos 56 dias.

Intervalo (°C)	Material associado	PRef. (%)	PRGD (%)	PRG30 (%)	PRG60 (%)	PRG120 (%)	PRG180 (%)
0 – 100	H ₂ O livre	12,12	15,59	14,88	19,01	15,64	12,90
400 – 460	Portlandita	4,58	4,57	4,40	4,28	4,13	3,99
600 – 700	CaCO ₃	2,63	2,81	3,36	2,45	2,73	2,64

Fonte: Autor.

TABELA 4.14 – Perda de massa das pastas de cimento com Na₂SO₄ aos 28 dias.

Intervalo (°C)	Material associado	PRef.Na (%)	PRGDNa (%)	PRG30Na (%)	PRG60Na (%)	PRG120Na (%)	PRG18 Na (%)
0 – 100	H ₂ O livre	11,69	15,11	14,30	15,18	12,95	8,20
400 – 460	Portlandita	3,23	3,30	3,47	2,73	2,81	2,93
600 – 700	CaCO ₃	1,91	1,91	1,91	1,80	1,86	1,96

Fonte: Autor.

TABELA 4.15 – Perda de massa das pastas de cimento com Na₂SO₄ aos 56 dias.

Intervalo (°C)	Material associado	PRef.Na (%)	PRGDNa (%)	PRG30Na (%)	PRG60Na (%)	PRG120Na (%)	PRG180 Na (%)
0 – 100	H ₂ O livre	14,02	16,70	16,60	17,37	12,32	16,75
400 – 460	Portlandita	4,35	4,32	4,09	3,95	3,93	3,80
600 – 700	CaCO ₃	2,60	2,33	2,45	2,31	2,44	2,62

Fonte: Autor.

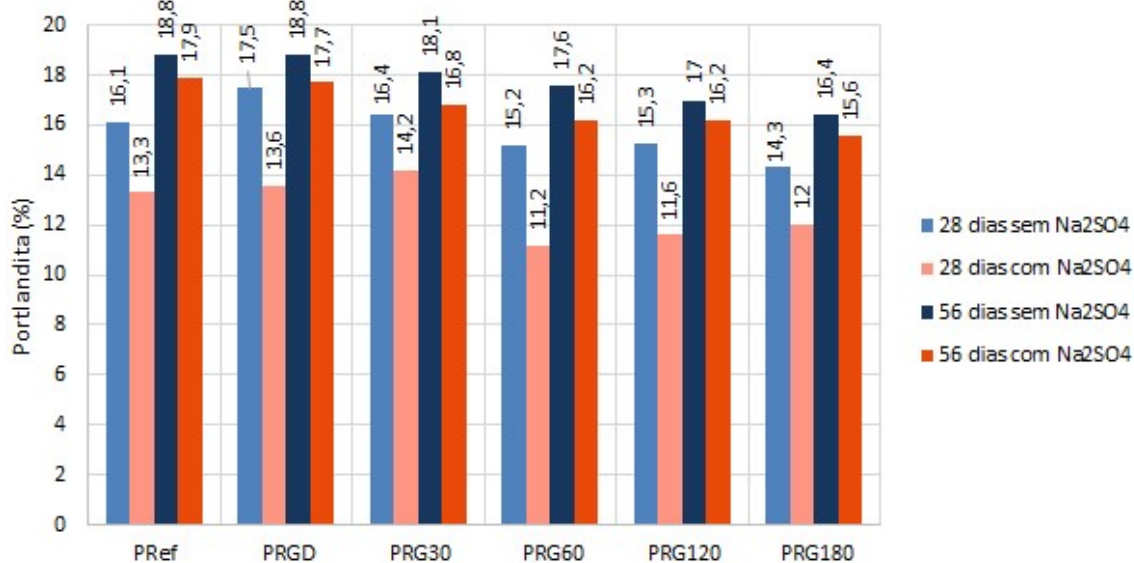
Com a correção proposta dos percentuais de portlandita pela equação 2.3, foram obtidos os teores totais de Ca(OH)₂, apresentados na TAB 4.16 e no gráfico da FIG. 4.20. Como as pastas foram curadas em embalagens fechadas com filme de PVC, além das embalagens plásticas lacradas, como prevenção contra possíveis reações, foi considerado que não houve carbonatação no cálculo da água combinada. Também foi considerada a correção devido à quantidade de cimento utilizada em cada pasta.

TABELA 4.16 – Percentual de portlandita nas pastas de cimento sem carbonatação.

Portlandita CH	PRef. (%)	PRGD (%)	PRG30 (%)	PRG60 (%)	PRG120 (%)	PRG180 (%)
28 dias sem Na ₂ SO ₄	16,1	17,5	16,4	15,2	15,3	14,3
28 dias com Na ₂ SO ₄	13,3	13,6	14,2	11,2	11,6	12,0
56 dias sem Na ₂ SO ₄	18,8	18,8	18,1	17,6	17,0	16,4
56 dias com Na ₂ SO ₄	17,9	17,7	16,8	16,2	16,2	15,6

Fonte: Autor.

FIGURA 4.20 – Gráfico do percentual de portlandita nas pastas de cimento.



Fonte: Autor.

As pastas sem Na₂SO₄ aos 28 dias de cura tiveram valores de portlandita abaixo do valor referência nas pastas PRG120 e PRG180. Para as pastas aos 56 dias sem Na₂SO₄, todas as amostras com resíduo expressaram teores de portlandita abaixo do teor da pasta de referência. Para as pastas com Na₂SO₄, as amostras obtiveram valores abaixo do valor referência nas pastas PRG60, PRG120 e PRG180 aos 28 dias de cura e todas as pastas com resíduo aos 56 dias cura.

O comportamento dos teores de portlandita para pastas aos 28 e 56 dias estão em conformidade com o defendido por Mehta e Monteiro (2014), que afirmam que as reações pozolânicas são mais lentas e se desenvolvem principalmente em fase posteriores, pelo aumento de silicato de cálcio hidratado disponível na matriz e redução dos teores de portlandita. Uliana (2014) pesquisou resíduo de rochas ornamentais por tratamento térmico e verificou que, aos 63 e 91 dias de cura submersa, os compostos cimentícios com materiais pozolânicos obtiveram melhoria das propriedades devido redução dos teores de portlandita e dos silicatos de cálcio hidratados.

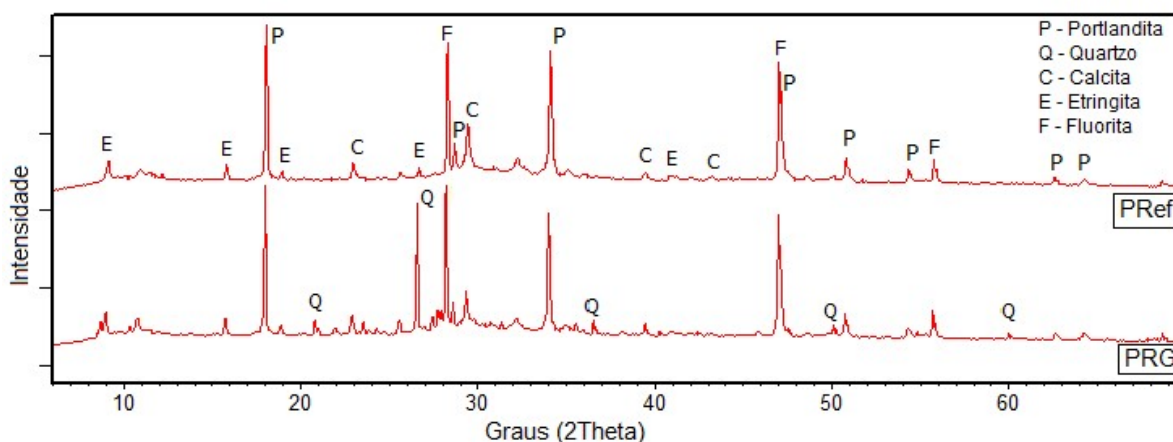
A redução dos teores de portlandita (CH) na pasta de cimento indica que houve atividade pozolânica. Nota-se esse comportamento nas pastas com resíduo de granito moído a partir dos 60 minutos de moagem. A redução da portlandita está em conformidade com os resultados encontrados por Roszczynialski (2002), que

compara a atividade pozolânica de diversos materiais por meio da análise térmica. O autor verifica a perda de massa referente à portlandita para pastas de cimento com diferentes adições minerais. Para ele, o teor de portlandita, em pastas sem adição mineral ou em adições não reativas, aumenta até uma determinada concentração e se mantém. Já em pastas com adições pozolânicas, os teores de portlandita apresentam reduções após os 10 dias de cura.

4.2.2 Difração de raios X da pasta de Cimento

A FIG. 4.21 mostra a difração da pasta cimentícia de referência e a difração característica das pastas cimentícias com resíduo de granito. Tanto para 28 quanto para 56 dias de cura, as pastas apresentaram os mesmos picos característicos. O pico de quartzo (Q), componente predominante do granito, é o principal pico que diferencia o difratograma das pastas com RG das pastas de referência.

FIGURA 4.21 – Difratogramas de raios X da Pasta Referência e da Pasta com RG aos 28 dias de cura.



Fonte: Autor.

Nas FIG. 4.22 e 4.23 apresentam-se os difratogramas de raios X das pastas de cimento aos 28 dias de cura, sem e com Na_2SO_4 , respectivamente. Nas FIG. 4.24 e 4.25 apresentam-se os difratogramas de raios X para as pastas de cimento aos 56 dias de cura, sem e com Na_2SO_4 , respectivamente. Nas amostras foram identificados como principais compostos: portlandita, etringita, calcita, quartzo e fluorita, adicionada como padrão interno.

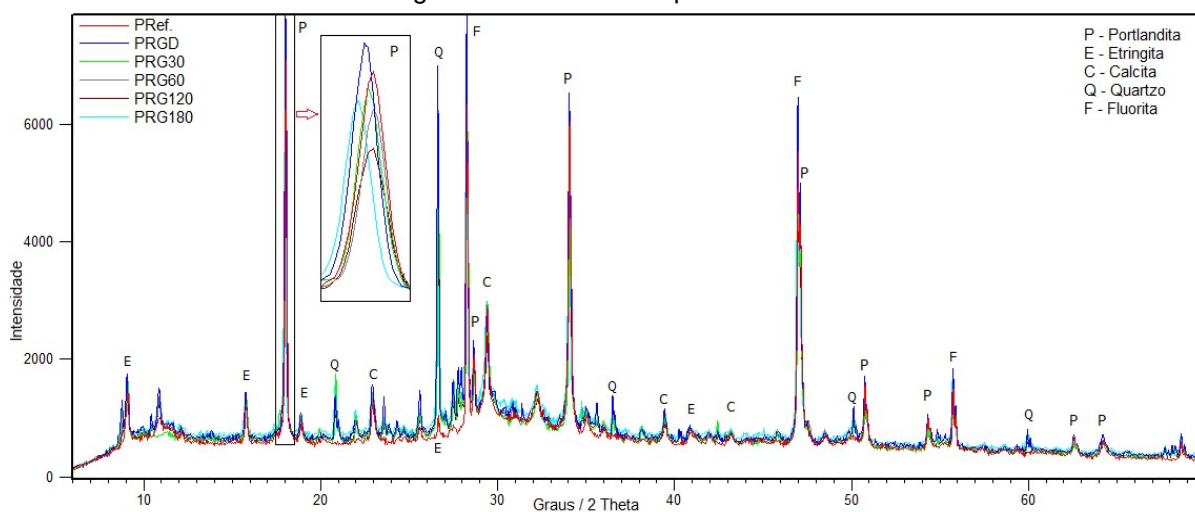
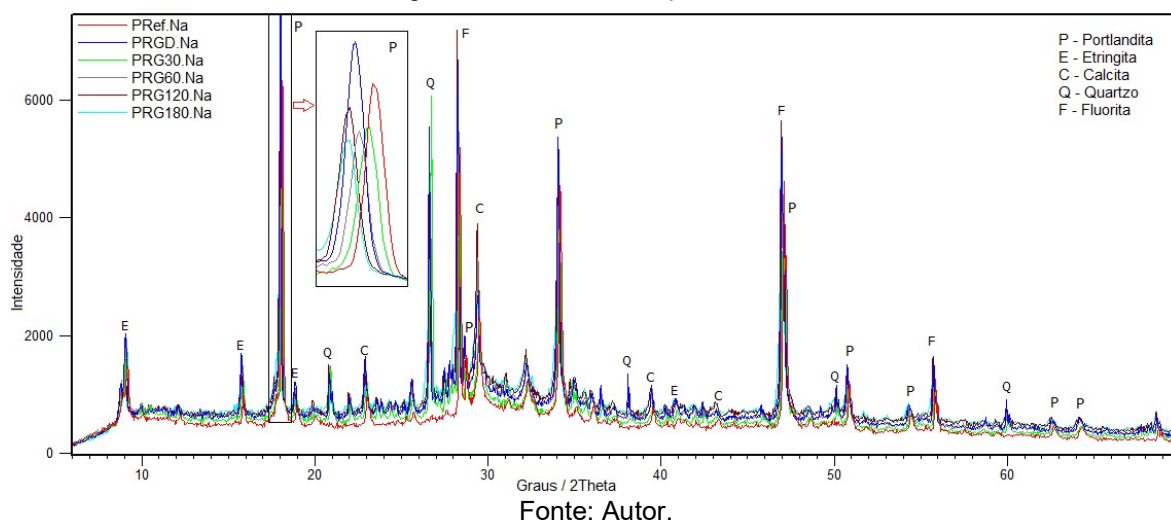
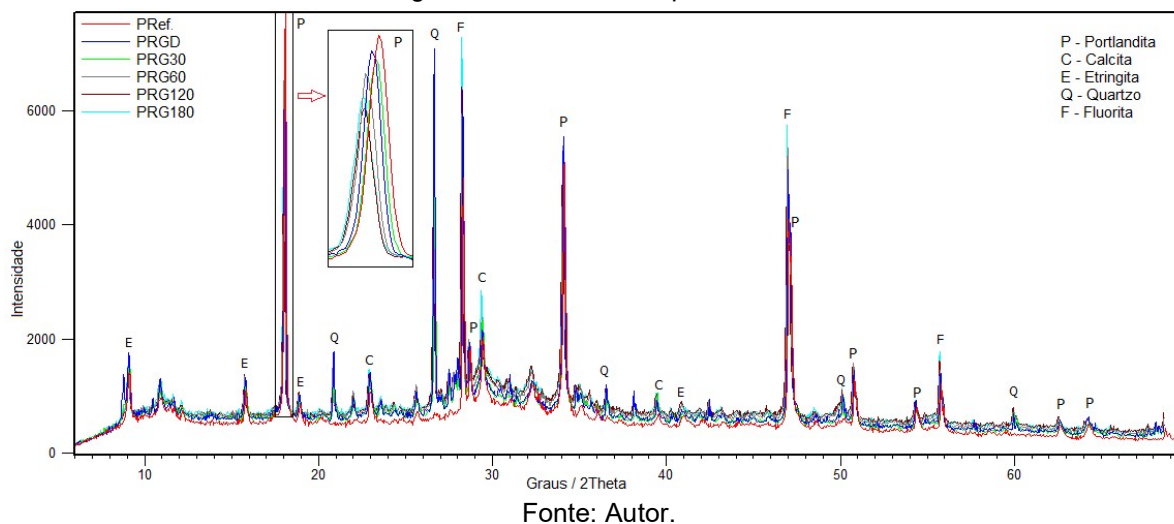
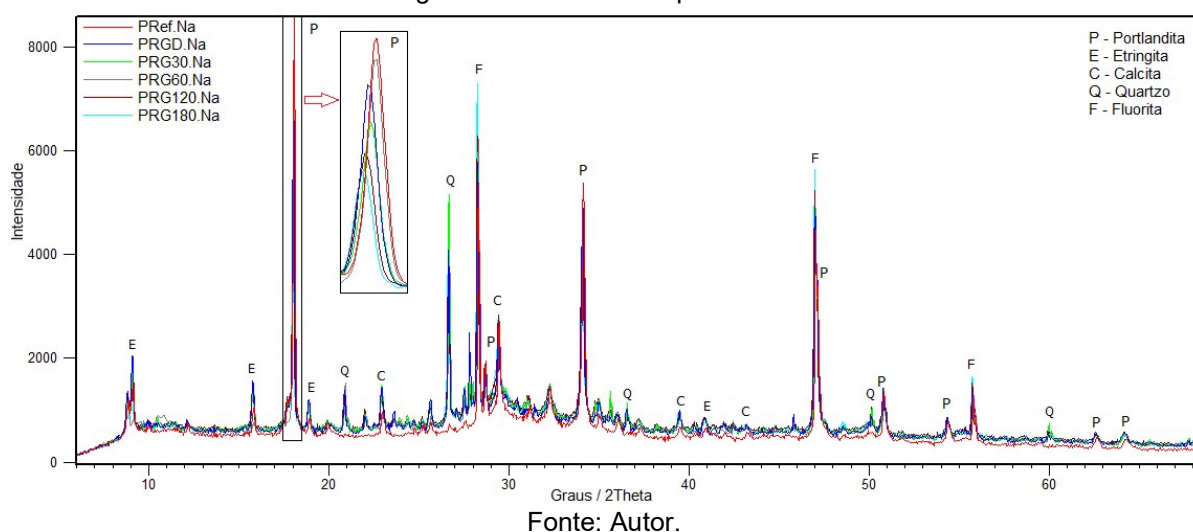
FIGURA 4.22 – Difratoograma de raios X das pastas sem Na₂SO₄ aos 28 dias.FIGURA 4.23 – Difratoograma de raios X das pastas com Na₂SO₄ aos 28 dias.FIGURA 4.24 – Difratoograma de raios X das pastas sem Na₂SO₄ aos 56 dias.

FIGURA 4.25 – Difratoograma de raios X das pastas com Na₂SO₄ aos 56 dias.

Nas FIG. 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25, podem-se perceber diferenças nos picos de DRX para um dos picos principais da portlandita ($\sim 18^\circ$) nas pastas cimentícias. Essas diferenças estão relacionadas com os teores da fase mineralógica de cada pasta. As pastas com 56 dias não apresentaram compostos minerais diferente das pastas aos 28 dias de cura. Também não se detectou a presença de novos compostos minerais nas amostras pela presença do Na₂SO₄.

Não houve mudança significativa nos teores de carbonato de cálcio (Calcita) nas amostras avaliadas, como mostra as TAB. 4.17 e 4.18, em que os teores foram obtidos com utilização do método de Rietveld.

Os teores de portlandita, aos 56 dias de cura, foram maiores do que aos 28 dias nas pastas PRef. e PRG30 e se mantiveram nas mesmas proporções nas pastas PRGD e PRG60. Já nas pastas com resíduos moídos a partir de 60 minutos, PRG120 e PRG180, apresentaram menores teores aos 56 dias, comparados com as pastas aos 28 dias de cura. Esse comportamento indica que não houve reatividade do material pozolânico com a portlandita nos resíduos moídos por até 30 minutos. Para as pastas PRG120 e PRG180 houve redução dos teores de portlandita, sendo mais significativa a redução na pasta PRG180.

TABELA 4.17 – Quantificação das fases presentes nas pastas de cimento Portland e com substituição parcial por RG moído, sem Na₂SO₄, por refinamento de Rietveld (1980).

Pasta	Idade (dias)	Portlandita (%)	Calcita (%)	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	Hemi / Monocarboaluminato (%)	Etringita (%)	Amorfo (%)
PRef.	28	13,2	5,8	1,9	-	0,4	5,6	71,2
	56	13,8	3,4	1,6	0,4	3,4	6,1	70,5
PRGD	28	13,6	2,2	0,7	0,2	1,2	6,1	75,3
	56	13,5	4,7	2,1	0,6	5,1	6,7	63,2
PRG30	28	11,6	7,3	1,9	0,7	4,4	7,6	66,3
	56	14,2	5,0	1,2	0,9	5,3	6,3	69,1
PRG60	28	11,9	-	1,6	0,9	3,4	4,6	68,7
	56	11,8	1,8	2,0	0,5	4,1	5,2	79,9
PRG120	28	10,8	3,6	1,8	0,5	4,4	5,1	80,9
	56	10,2	2,0	2,0	0,6	4,5	6,4	78,8
PRG180	28	11,2	4,2	1,8	0,7	3,9	5,8	80,5
	56	9,0	3,1	1,9	0,3	3,6	4,2	90,3

Fonte: Autor.

Além da redução dos teores de portlandita, nota-se a o aumento dos teores de amorfo nas pastas PRG120 e PRG180, indicativo de que a portlandita reagiu com a sílica e se transformou em CSH_{gel} e/ou diferentes fases de ligação amorfos não detectáveis por DRX, que segundo Allahverdi e Ghorbani (2006) são menos prováveis.

O aumento da portlandita, ao longo do tempo, é esperado em materiais cimentícios sem pozolanas, como mostra os resultados encontrados por Cordeiro (2006) por DRX, que indica que os teores de portlandita crescem com o tempo de cura da pasta de cimento Portland. De acordo com Magalhães (2007), o teor de portlandita aumenta nas primeiras idades, supostamente em função da hidratação do silicato tricálcico presente no cimento e a partir dos 14 dias de cura. Então, quando há presença de materiais pozolânicos, as pastas cimentícias apresentam teores menores de portlandita nas maiores idades.

Quando as pastas com resíduo de granito são comparadas com a pasta de referência, nota-se que todas as pastas aos 28 dias de cura possuíram teores de portlandita menores que a pasta de referência, exceto para a PRGD. A maior redução do teor de portlandita foi da pasta PRG180. Na análise aos 56 dias, observa-se o mesmo comportamento, com maiores percentagens de redução dos teores de

portlandita nas pastas PRG120 e PRG180 e com pequeno aumento de portlandita na pasta PRG30. As reduções mais acentuadas nos resíduos moídos em maiores tempos estão em conformidade com os resultados apresentados pela análise térmica.

Para a calcita (CaCO_3) na pasta de referência, houve redução dos teores aos 56 dias de cura, se comparado com a pasta aos 28 dias. Esse mesmo comportamento se manteve para as pastas PRG30, PRG120 e PRG180, mas sem uma tendência clara. Na análise térmica é observado que não houve variação significativa dos teores de CaCO_3 . Isso reforça que não houve carbonatação das amostras. Além disso, o cimento utilizado pode conter até 5% de filer calcário, que significa que a calcita presente é provavelmente do cimento utilizado, ou seja, não é proveniente da carbonatação do hidróxido de cálcio.

TABELA 4.18 – Quantificação das fases presentes nas pastas de cimento Portland e com substituição parcial por RBG moído, com Na_2SO_4 , por refinamento de Rietveld (1980).

Pasta	Idade (dias)	Portlandita (%)	Calcita (%)	C_3S (%)	C_2S (%)	Hemi / Monocarboaluminato (%)	Etringita (%)	Amorfo (%)
PRef.	28	10,6	5,1	2,3	0,5	3,0	3,7	72,4
	56	13,4	3,1	2,1	0,7	3,2	6,1	70,3
PRGD	28	12,0	3,1	2,1	0,4	3,5	7,6	78,1
	56	8,9	4,2	2,0	0,5	4,4	9,9	74,5
PRG30	28	12,0	5,2	2,0	0,6	5,4	9,4	61,2
	56	9,8	5,7	2,0	0,6	4,1	9,7	76,1
PRG60	28	11,4	7,6	2,4	0,9	5,4	-	62,8
	56	12,5	4,7	1,7	0,3	4,7	2,6	75,9
PRG120	28	10,9	5,4	2,0	0,7	4,9	7,2	75,9
	56	10,0	2,3	2,0	0,6	4,3	6,6	78,0
PRG180	28	12,2	4,1	2,8	0,9	5,6	8,0	69,6
	56	8,1	4,0	1,8	0,4	3,9	5,0	88,3

Fonte: Autor.

Nas pastas com Na_2SO_4 , os teores de portlandita aos 28 dias de cura foram maiores nas pastas com resíduo, se comparadas com a pasta de referência. Aos 56 dias de cura, com Na_2SO_4 , as pastas com resíduo de granito apresentaram menores teores de portlandita do que a pasta referência, com maior redução na pasta PRG180, mas sem uma tendência clara, nos tempos de moagem analisados. Isso mostra que o Na_2SO_4 influencia positivamente nas pastas com tempos maiores de cura. Verifica-

se também o aumento da fase amorfa nessa idade de cura, comparadas com a pasta de referência. A portlandita (CH) pode ter reagido com a sílica do resíduo (S) e formado CSHgel.

Apesar de não se verificar a fase do CSH cristalina pela DRX, a presença do composto é indicada pela grande quantidade de material amorfo. Segundo Taylor (1997) o CSH é a principal fase no cimento Portland hidratado.

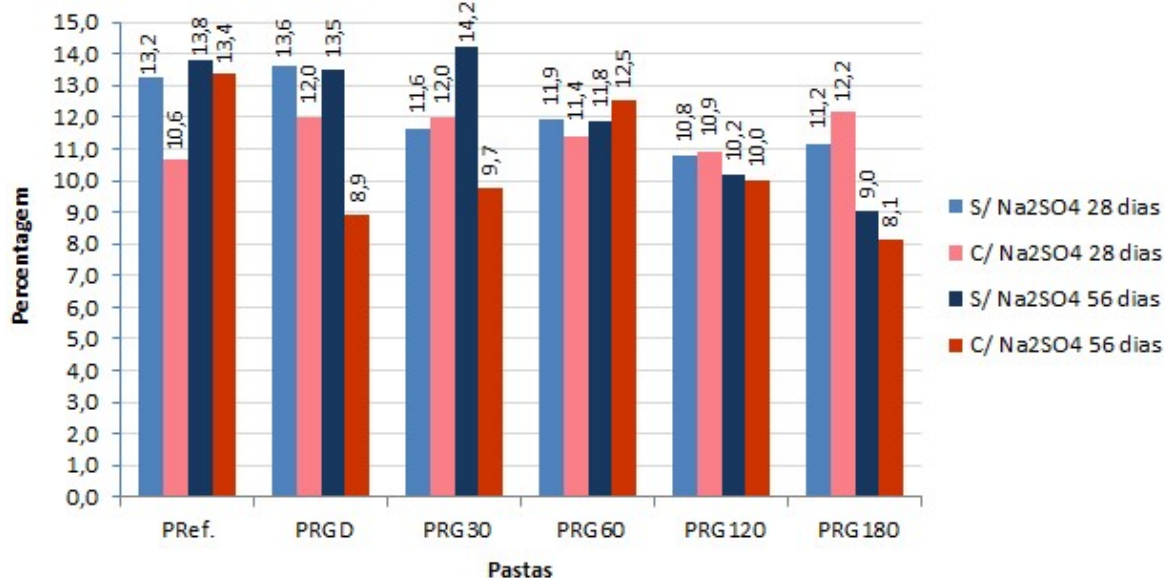
As pastas com Na_2SO_4 tiveram uma redução de portlandita, contudo, apresentaram maiores teores de etringita. Possivelmente a portlandita reagiu com o sulfato e formou etringita, e não necessariamente CSH. Se consumido todo o gesso presente no cimento, o sulfato pode se combinar com aluminatos e portlandita para formação da etringita. Para Hoang; Justnes e Geiker (2016) a formação rápida de hemicarboaluminato de cálcio pode liberar sulfatos (monossulfoaluminatos-AFm) que podem formar mais etringita, em reação com outros AFm.

Houve aumento dos teores de CaCO_3 apenas nas pastas PRG30, PRG30.Na e PRG60.Na, comparadas com as respectivas pastas de referência. Nas demais pastas houve redução dos teores de CaCO_3 , principalmente nas pastas com resíduo de granito moído por 120 minutos e 180 dias.

Nas pastas com o resíduo de granito nota-se maior concentrações de compostos hemi/monocarbo-aluminatos, em comparação com as pastas sem resíduo, tanto nas pastas sem Na_2SO_4 , quanto nas pastas com Na_2SO_4 . A formação de hemicarboaluminato de cálcio pode ser explicada pela presença de carbonato de cálcio presente no cimento utilizado. O carbonato de cálcio pode ter reagido com aluminatos e formaram mono/hemicarbonatos, que também podem ser formados pela decomposição da etringita (DE WEERDT *et al.*, 2011). A decomposição da etringita é menos provável nesse caso, já que a presença de calcita favorece a preservação da etringita. Para Matschei, Lothenbach e Glasser (2007) na ausência de calcita, os aluminatos remanescentes reagem com a etringita para formar monossulfato se todo o gesso for consumido. Hoang; Justnes e Geiker (2016) defende que a formação de hemicarboaluminato, em vez de monossulfato, consome a portlandita e preserva a etringita.

O comportamento dos teores de portlandita aos 28 e 56 dias de cura, nas pastas com e sem Na_2SO_4 , pode ser verificado na FIG. 4.26.

FIGURA 4.26 – Gráfico do teor de portlandita presente nas pastas cimentícias, sem e com Na_2SO_4 , aos 28 e 56 dias de cura.



Fonte: Autor.

Nas pastas sem Na_2SO_4 , aos 28 dias de cura, as pastas PRG120 e PRG180, apresentaram as maiores reduções dos teores de portlandita. As mesmas pastas obtiveram reduções dos teores de portlandita quando avaliadas nas idades de 28 para 56 dias.

Nas pastas com Na_2SO_4 , aos 28 dias de cura, as pastas PRG120 e PRG180, obtiveram reduções dos teores de portlandita, comparadas com PRef. Já aos 56 dias de cura, as maiores reduções foram para as pastas PRGD e PRG180. Na avaliação comparativa entre idades, as pastas PRGD e PRG180 apresentaram melhores resultados de redução dos teores de portlandita.

Os valores obtidos pelo consumo do CH pela DRX sugerem que o RG120 e RG180 apresentaram reatividade pozolânica nas amostras. Isso é um indicativo de maior reatividade da sílica e alumina com o hidróxido de cálcio com aumento na finura do resíduo de granito.

4.3 Argamassas com resíduo de granito

4.3.1 Análise de consistência

A substituição do cimento Portland por resíduo de granito moído provocou alteração na consistência das argamassas. A presença do Na_2SO_4 , produto higroscópico, também afeta a consistência do produto cimentício, que foi melhorada com aumento do teor de aditivo superplastificante. As consistências das argamassas estão mostradas na TAB. 4.19.

TABELA 4.19 – Resultados das consistências das argamassas, com as quantidades adicionadas de Na_2SO_4 e aditivo superplastificante.

Argamassas	Na_2SO_4 (%)	Aditivo SP (%)	Consistência (mm)
ARef.	-	1,6	210
ARGD	-	1,6	215
ARG30	-	1,6	232
ARG60	-	1,6	240
ARG120	-	1,6	253
ARG180	-	1,6	243
ARef.Na	4,0	6,4	210
ARGDNa	4,0	6,4	180
ARG30Na	4,0	6,4	196
ARG60Na	4,0	6,4	182
ARG120Na	4,0	6,4	210
ARG180Na	4,0	6,4	195

Fonte: Autor.

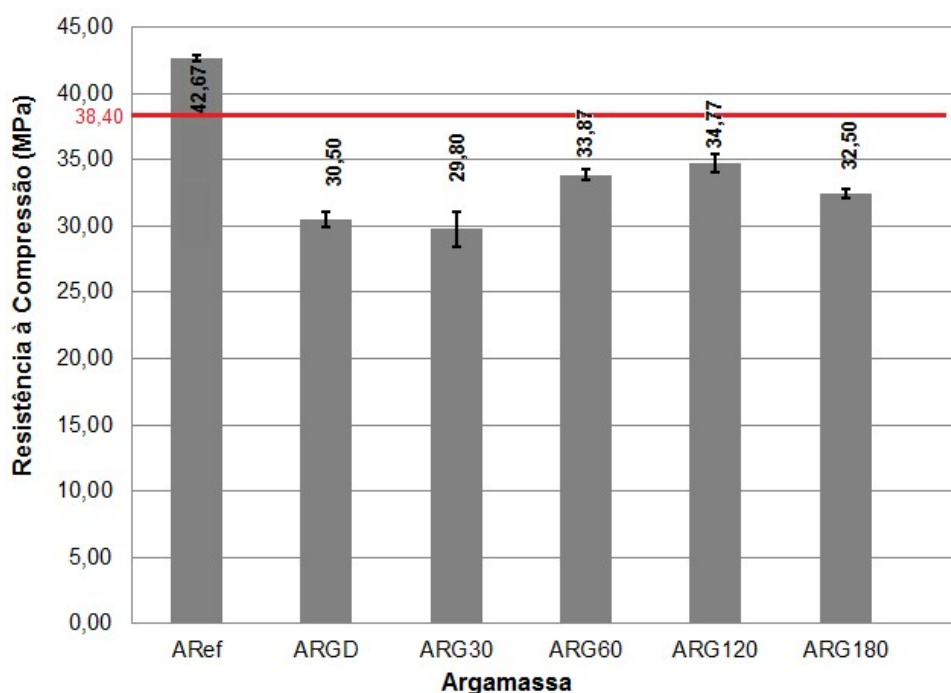
A incorporação de resíduo de granito na argamassa resulta num aumento de material fino, que melhora trabalhabilidade, representada pela consistência. Sugere que a presença de finos adicionados à argamassa preencha os vazios existentes entre as partículas maiores, deslocando a água, que passa a atuar como “lubrificante” na movimentação das partículas. Quanto menor o tamanho da partícula maior esse efeito, porém com limitação, devido ao aumento da área específica. Quanto maior a área específica maior a demanda de água. Por isso que as argamassas com RG180 apresentaram consistência menores que as argamassas com RG120. Dal Molin (2011) afirma que o consumo de água em materiais com adições minerais depende da forma dos grãos, da massa específica e superfície específica do material, justificada pelo maior ou menor preenchimento dos poros do produto cimentício.

Nota-se que nas argamassas com Na_2SO_4 não existiu uma correlação direta da trabalhabilidade com o tempo de moagem do resíduo. Contudo, na presença do Na_2SO_4 , as argamassas com resíduo moído obtiveram espalhamentos menores ou iguais à argamassa referência do grupo.

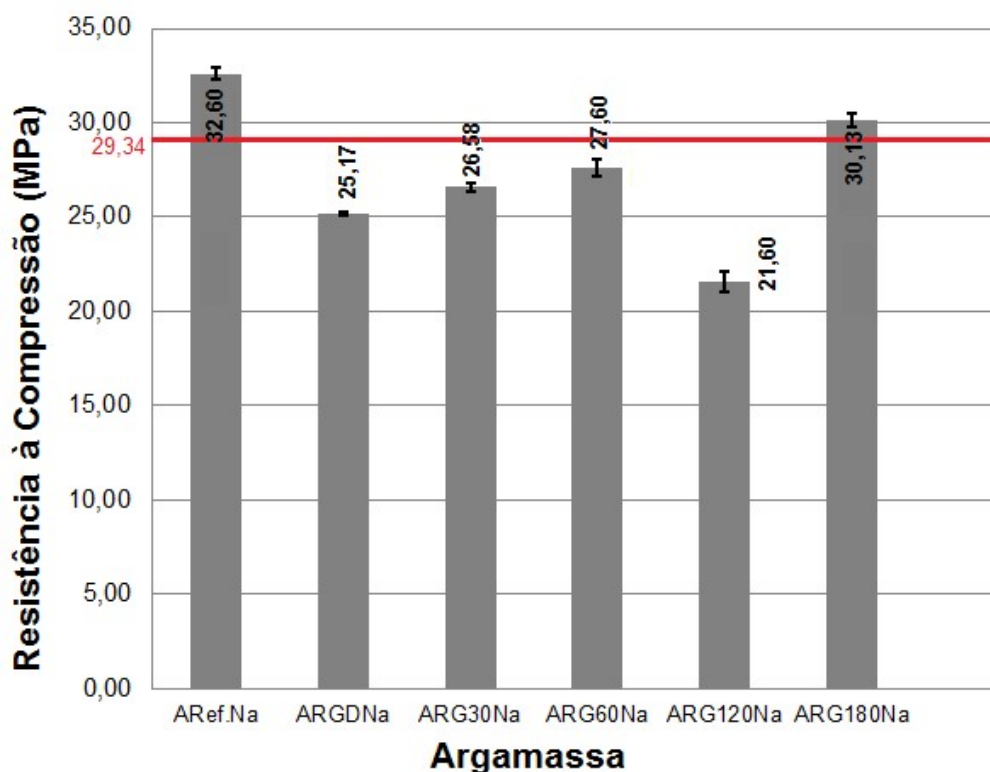
4.3.2 Determinação da pozolanicidade por resistência à compressão

O resultado da resistência à compressão axial das argamassas aos 28 dias de cura é exposto nas FIG. 4.27 e 4.28, que correspondem as argamassas sem e com Na_2SO_4 respectivamente.

FIGURA 4.27 – Resultado da resistência à compressão axial das argamassas sem Na_2SO_4 .



Fonte: Autor.

FIGURA 4.28 – Resultado da resistência à compressão axial das argamassas com Na₂SO₄.

Fonte: Autor.

Para que o resíduo seja considerado pozolânico, a resistência à compressão média dos corpos de prova das argamassas com resíduo deve ser igual ou superior a 90% da média dos corpos de prova de referência, conforme ABNT NBR 12653:2014, pelo método de ensaio conforme ABNT NBR 5752:2014. A argamassa de referência sem Na₂SO₄ apresentou resistência de 42,67 MPa e a argamassa de referência com Na₂SO₄ apresentou resistência de 32,60 MPa.

A TAB. 4.20 mostra a relação da resistência das argamassas com resíduo de granito, além das argamassas de referências, com os respectivos índices de atividade pozolânica (IAP).

TABELA 4.20 – Resistência à compressão axial.

Argamassa	Resistência a compressão (MPa)	IAP (%)	Atividade pozolânica
ARef.	42,67	-	-
ARGD	30,50	71,5	Não
ARG30	29,80	69,8	Não
ARG60	33,87	79,4	Não
ARG120	34,77	81,5	Não
ARG180	32,50	76,2	Não
ARef.Na	32,60	-	-
ARGDNa	25,17	77,2	Não
ARG30Na	26,58	81,5	Não
ARG60Na	27,60	84,7	Não
ARG120Na	21,60	66,3	Não
ARG180Na	30,13	92,4	Sim

Fonte: Autor.

Para as argamassas sem a adição de Na_2SO_4 , a exigência para atividade pozolânica não foi atendida para nenhum das argamassas com RG. Já para as argamassas com Na_2SO_4 , somente o RG180 atendeu a exigência de IAP mínimo. Os melhores índices de atividade pozolânica nas argamassas com 4% em massa de Na_2SO_4 estão em conformidade com os resultados encontrados por Shi e Day (2001) pesquisaram aditivos ativadores pozolânicos e verificaram que o 4% de Na_2SO_4 proporcionou um ganho de resistência da pasta de cal com pozolana, devido a aceleração da atividade pozolânica, principalmente nas menores idades (até 7 dias). Allahverdi e Ghorbani (2006) também avaliaram a incorporação de ativadores químicos em materiais pozolânicos e verificaram que a introdução de 6% em massa de Na_2SO_4 dobrou a resistência do conjunto pozolana-cal.

A resistência, de maneira geral, melhorou nas argamassas com resíduos moídos se comparados com as argamassas com resíduo sem o processamento de moagem. A maior reatividade do resíduo foi indicada pelos resultados de DRX, que mostraram um aumento de material amorfo nas amostras de resíduo com moagem, principalmente nos tempos a partir de 60 minutos. Os resultados de amorfização está coerente com os resultados encontrados em pesquisas com cinza de bagaço de cana-de-açúcar, realizadas por Soares (2015), que indicam que o material apresenta atividade pozolânica, com tendência de aumento da reatividade em função do teor

de sílica amorfa. Shi e Day (2001) verificaram, em sua pesquisa com cinza vulcânica, que a moagem elevou a reatividade da cinza com a cal, proporcionando ganho de 44,5% na resistência, aos 28 dias de cura.

Os resultados de índice de atividade para os resíduos de granito RG60, RG120 e RG180, com D_{90} igual a 12,92 μm , 9,70 μm e 7,75 μm , apresentaram IAP iguais a 79,4%, 81,5% e 76,2%, respectivamente. Esses valores são similares aos valores encontrados por Flores (2010) com quartzo moído, com D_{90} igual a 47,0 μm , 9,4 μm e 2,4 μm , que exibiram IAP iguais a 72%, 73% e 83%. Porém os valores de desempenho mecânico apresentados nesta pesquisa ficaram abaixo dos valores apresentados por metacaulim, de granulometria similar. O metacaulim com D_{90} iguais a 38,0 μm , 9,3 μm e 2,7 μm exibiram IAP iguais a 113%, 124% e 143%, respectivamente. Ou seja, os resíduos de granito apresentaram resultados compatíveis com os apresentados pelo quartzo moído.

A contribuição na melhoria da resistência à compressão indica de que houve reatividade no resíduo de granito proporcionada pela moagem, mas o efeito filer também pode ter contribuído com essa melhora. A contribuição de cada efeito (filer ou pozolânico) foi avaliada por Cordeiro (2006), que verificou o comportamento da pozolana de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e quartzo ultrafino inerte, que apresentavam granulometrias semelhantes. Verificou-se que a cinza residual de bagaço de cana possui IAP igual a 81%, em que ficou 19% acima do percentual apresentado pelo quartzo ultrafino. Isso mostra o efeito filer dos materiais analisados possui menor significância frente à reatividade pozolânica. Contudo, para materiais pozolânico, de reatividades similares, com granulometria diferente, podem apresentar diferentes contribuição na resistência à compressão. Nas pesquisas realizadas por Flores (2010), o metacaulim exibiu atividade química semelhante para diferentes granulometrias, mas proporcionaram resistências mecânicas diferentes, sendo que o material com D_{90} igual a 2,7 μm apresentou índice de atividade pozolânica 30% maior que o metacaulim com D_{90} igual a 38,0 μm . Os valores de atividade química pelo método de chapelle modificado foram de 892 mg CaO/g para o metacaulim de maior granulometria (maior atividade) e de 867 mg CaO/g para o de menor granulometria (mínimo de 330 mg CaO/g de amostra, proposto por Raverdy *et al.* (1980)).

Mesmo com uma tendência de comportamento, houve variabilidade nos resultados da resistência à compressão axial dos compostos cimentícios com substituição por materiais silicosos. Mesmo comportamento encontrado por Soares (2015), que analisou a reatividade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em comparação com sílica amorfa e quartzo, que são materiais de diferente reatividade pozolânica. O mesmo comportamento pode ser verificado nas análises térmica e de difração de raios X.

O Na_2SO_4 influenciou negativamente na resistência à compressão das argamassas, não somente aos 28 e 56 dias, mas também nas idades iniciais. Motivo pelo qual foi necessário cura inicial ao ar por 48 horas. Esse comportamento indica que o Na_2SO_4 prejudicou a hidratação da argamassa. Nota-se também, pela DRX, maiores teores de cimento anidro nas pastas com a presença de Na_2SO_4 .

A presença de alita (C_3S) e de belita (C_2S) nas DRX das pastas indica que as reações de hidratação não se processaram completamente. Como a hidratação dessas fases gera ganhos na resistência do concreto, esse processo tardio pode ser responsável por parte dos ganhos residuais de resistência após a idade de 56 dias, ainda que tais ganhos ocorram com taxas muito inferiores.

4.3.3 Módulo de elasticidade dinâmico por ultrassom

Com a velocidade dos pulsos ultrassônicos, foi possível estimar o módulo de elasticidade dinâmico das argamassas. Para cada corpo de prova foi considerado a leitura do tempo de propagação observado em três mensurações. Com o tempo de propagação, calculou-se a velocidade de propagação das ondas e com ela, o módulo de elasticidade dinâmico foi estimando. A TAB. 4.21 exhibe os tempos médios e as velocidades média das propagações das ondas ultrassônicas, além da estimativa dos módulos de elasticidade dinâmico das argamassas, conforme equação 2.5, que são também apresentados no gráfico da FIG. 4.29 para melhor visualização.

TABELA 4.21 – Resultados do tempo e velocidade de propagação de onda ultrassom nas argamassas.

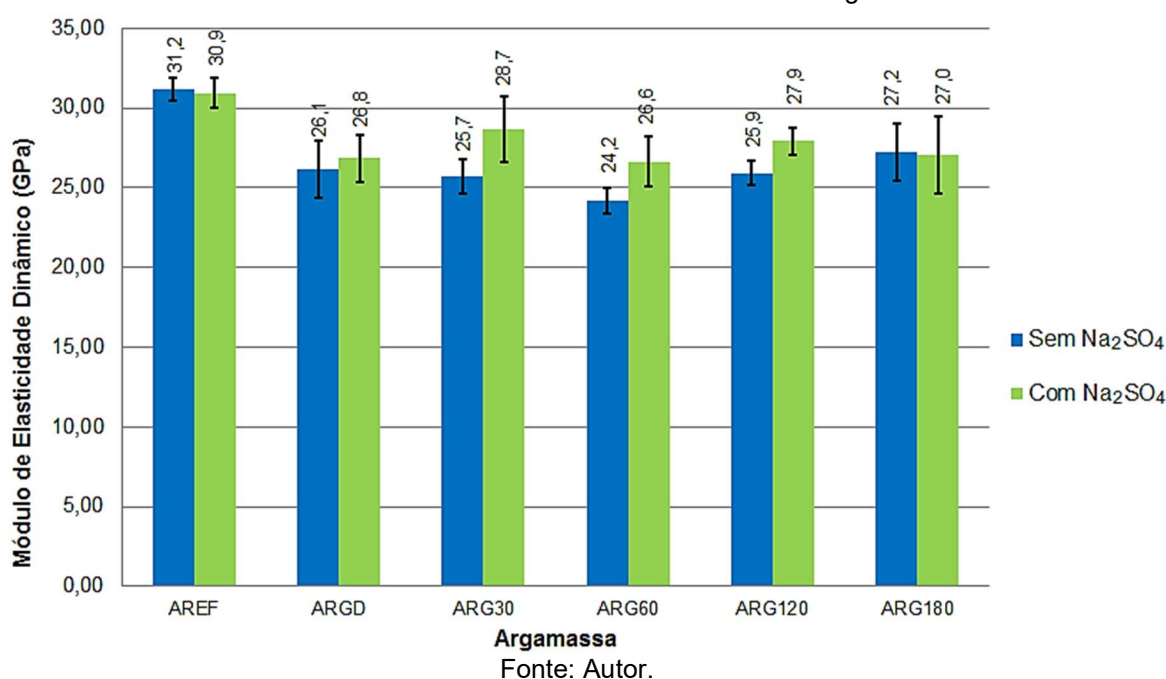
Argamassa	T _{médio} (μs)	V _{média} (m/s)	ρ (g/cm ³)	E _d (GPa)
ARef.	24,58	4061,5	2,10	31,18
ARGD	26,55	3751,1	2,06	26,09
ARG30	26,58	3728,9	2,05	25,65

ARG60	27,43	3619,2	2,05	24,17
ARG120	26,52	3730,2	2,07	25,92
ARG180	26,22	3820,2	2,07	27,19
ARef.Na	24,53	4036,1	2,11	30,93
ARGDNa	25,90	3776,2	2,09	26,82
ARG30Na	25,18	3902,3	2,09	28,64
ARG60Na	26,18	3750,4	2,10	26,58
ARG120Na	25,65	3834,3	2,11	27,92
ARG180Na	26,03	3768,8	2,11	26,97

Fonte: Autor.

O valor da velocidade dos pulsos ultrassônicos da argamassa de referência ($v=4061,5\text{m/s}$) está em conformidade com os resultados encontrados por Irrigaray (2012), que encontrou $v=4.179\text{m/s}$ em argamassa com relação $a/c=0,48$ com utilização do cimento CPV-ARI aos 28 dias de cura.

FIGURA 4.29 – Módulo de Elasticidade dinâmico das argamassas.



Apesar de não seguir um comportamento de regularidade, nota-se que as argamassas com RG obtiveram módulo de elasticidade dinâmico inferiores às argamassas de referência. Para as argamassas com RG e sem a presença de Na₂SO₄, as argamassas ARG120 e ARG180 obtiveram maiores valores de módulo de elasticidade, sendo que as demais apresentaram valores dentro do mesmo intervalo de desvio padrão. Para as argamassas com RG em presença do Na₂SO₄, todas as argamassas apresentaram valores no intervalo da variação do desvio

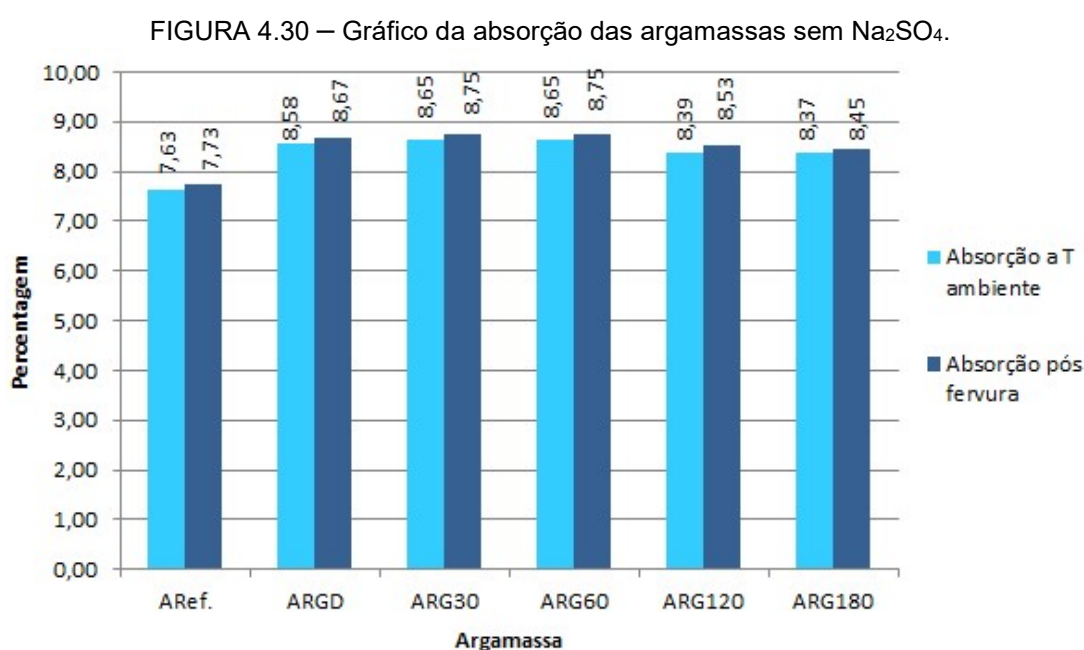
padrão, não sendo possível verificar a variação no comportamento do módulo de elasticidade dinâmico.

O aumento do módulo de elasticidade geralmente representa o aumento da rigidez do material com a diminuição da resiliência e, conseqüentemente, da capacidade de deformação sem a ocorrência de fissuras (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

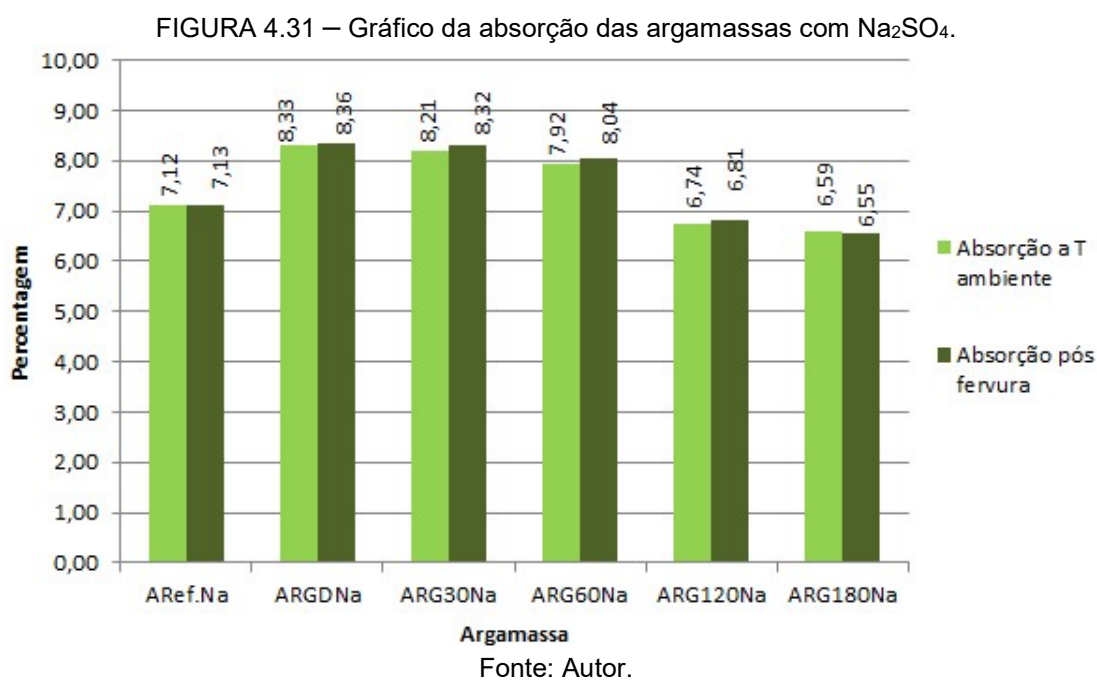
Uliana (2014) analisou argamassa com resíduo de rochas ornamentais com tratamento térmico, nos tempos de cura de 28, 63 e 91 dias. Como resultado, obteve módulos de elasticidade que não apresentaram regularidades dos dados e não apresentaram coerência com os resultados de resistência à compressão. Nesse contexto, ressalta-se apenas a variação de comportamento das argamassas produzidas, visto que não se buscou, na pesquisa, um tipo de argamassa para aplicação específica, que demande resultados com limites específicos para o módulo de elasticidade dinâmico. Considerando que o módulo de elasticidade dinâmico demonstra a rigidez do material e sua capacidade de deformação (ULIANA, 2104), há um indicativo que as argamassas com resíduo de granito podem apresentar melhor desempenho quando empregadas como argamassa de revestimento.

4.3.4 Absorção de água das argamassas

Os percentuais de absorção de água manifestados pelas argamassas estão mostrados nas FIG. 4.30, 4.31 e 4.32.



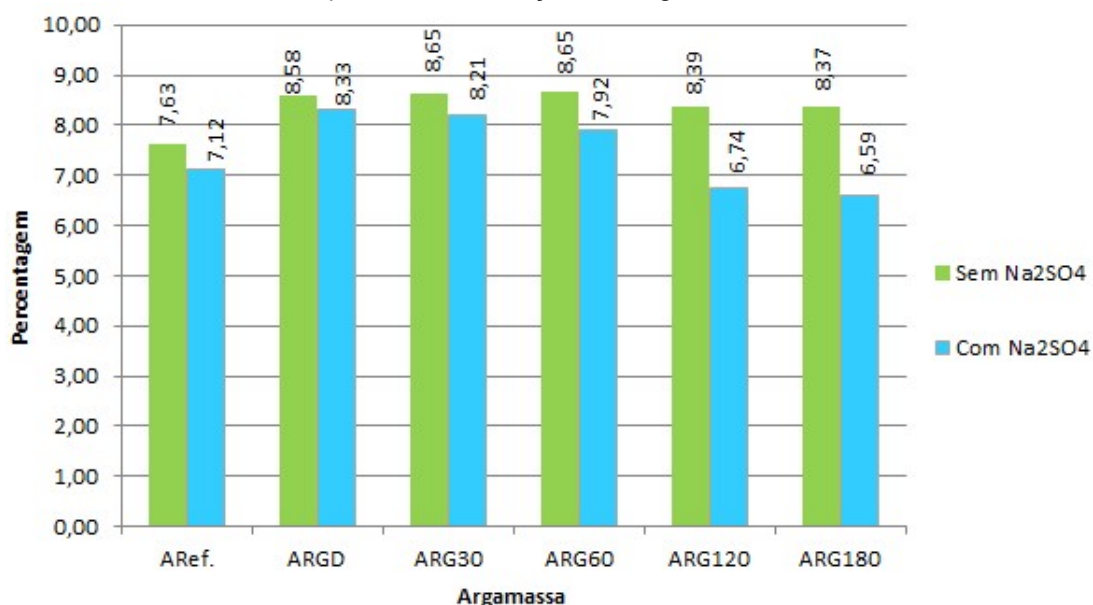
Com base nos resultados de absorção mostrados na FIG. 4.30 observa-se que houve aumento da absorção nas argamassas com resíduo de granito, se comparadas com a argamassa referência. Nas argamassas com resíduo, nota-se que houve redução dos teores de absorção nas argamassas ARG120 e ARG180.



Com base nos resultados de absorção das argamassas com Na₂SO₄ exibidos na FIG 4.31, observa-se que houve aumento da absorção nas argamassas com resíduo de granito com menores tempo de moagem, se comparadas com a argamassa referência. Nota-se o tempo de moagem dos resíduos contribuiu com a redução da absorção nas argamassas. As argamassas ARG120 e ARG180 apresentaram teores de absorção menores que a argamassa de referência.

As absorções das argamassas em temperatura ambiente e após 5 horas de fervura apresentaram valores próximos, portanto a absorção na condição de temperatura ambiente representa bem a condição de saturação da argamassa. No gráfico da FIG. 4.32 estão expressos os resultados de absorções das argamassas com e sem a presença de Na₂SO₄.

FIGURA 4.32 – Gráfico comparativo da absorção das argamassas sem e com sulfato de sódio.



Fonte: Autor.

Pela FIG. 4.32, as argamassas com Na₂SO₄ apresentaram absorções menores que as argamassas sem a presença do Na₂SO₄. As argamassas com resíduo de granito sem a incorporação do Na₂SO₄ apresentaram percentuais de absorção maior que a argamassa de referência, tanto em água na temperatura ambiente quanto na água sob fervura. Para as argamassas com Na₂SO₄, as argamassas ARG120 (ARG120Na) e ARG180 (ARG180Na) apresentaram absorções menores que a argamassa de referência. Quanto maior o tempo de moagem do resíduo de granito, menor a absorção da argamassa com o resíduo, que indicativo que houve um melhor preenchimento dos espaços vazios, o que sugere uma diminuição da capacidade de absorção da rede capilar, comportamento observado principalmente nas argamassas com Na₂SO₄.

A TAB. 4.22, além dos valores de absorção, mostram os valores dos índices de vazios e massas específicas seca, saturada, após fervura e real.

TABELA 4.22 – Resultados de absorção das argamassas.

Argamassa	Absorção a Temp. ambiente (%)	Absorção após fervura (%)	Índice de vazios Temp. amb. (%)	Índice de vazios após fervura (%)	Massa específica amostra seca (g/cm ³)	Massa especif. após saturação (g/cm ³)	Massa especif. após fervura (g/cm ³)	Massa especif. Real (g/cm ³)
ARef.	7,63	7,73	16,05	16,14	2,101	2,261	2,263	2,508
ARGD	8,58	8,67	17,73	17,83	2,063	2,240	2,241	2,512
ARG30	8,65	8,75	17,75	17,89	2,048	2,225	2,227	2,495
ARG60	8,65	8,75	17,76	17,90	2,049	2,226	2,228	2,497
ARG120	8,39	8,53	17,42	17,64	2,071	2,244	2,247	2,515
ARG180	8,37	8,45	17,33	17,57	2,067	2,240	2,242	2,505
ARef.Na	7,67	7,72	16,25	16,31	2,117	2,280	2,281	2,531
ARGDNa	8,33	8,36	17,41	17,51	2,090	2,264	2,265	2,533
ARG30Na	8,21	8,32	17,21	17,38	2,092	2,264	2,266	2,533
ARG60Na	7,92	8,04	16,65	16,82	2,096	2,262	2,265	2,521
ARG120Na	6,74	6,81	14,21	14,36	2,105	2,247	2,248	2,457
ARG180Na	6,59	6,55	13,87	13,83	2,107	2,246	2,245	2,445

Fonte: Autor.

A avaliação do índice de vazios da argamassa é importante na estimativa da durabilidade do material. Esse índice está associado ao volume total de poros acessíveis pela água e não reflete a facilidade com a qual a água pode penetrar na argamassa. Além do índice de vazios, no ensaio de absorção foi possível determinar a massa específica da argamassa endurecida.

Os valores de índice de vazios em argamassas com resíduos de granito foram maiores do que na argamassa de referência, sem a adição do Na₂SO₄. Já nas argamassas com Na₂SO₄, nota-se que os índices de vazios foram maiores somente nas argamassas com resíduos moídos por até 60 minutos.

Outro fator importante da reação pozolânica é que a substituição do hidróxido de cálcio, composto solúvel e lixiviável, por um composto estável e resistente, gera uma argamassa com maior capacidade de impedir a passagem de água em seus poros capilares (DAL MOLIN, 2011).

A porosidade da argamassa também influencia na resistência à compressão. Para uma relação porosidade-resistência, há uma dificuldade em obter uma relação exata. Porém, percebe-se uma tendência de aumento da resistência com a redução dos

índices de vazios. A influência dos constituintes (sólidos, vazios e zona de transição) é importante na resistência do compósito, que varia ao longo do tempo. A parte sólida é composta basicamente de silicatos de cálcio hidratado (CSH) e pela portlandita, Ca(OH)_2 , que terá sua influência conforme a quantidade desses componentes. Os vazios são compostos pelo ar incorporado ou aprisionado, pelos vazios capilares e pelo espaço interlamelar do CSH (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

5 Conclusões

A utilização de subprodutos industriais tem contribuído para a diminuição do consumo de matérias-primas não renováveis e também para a diminuição de áreas de destinação de resíduos, que causa impactos ambientais. Os resíduos de granitos, já utilizados em produtos cimentícios como material filler ou como material pozolânico calcinado, foram analisados quanto à possibilidade de utilização como material pozolânico, processado por meio da moagem e com a utilização do ativador pozolânico Na_2SO_4 . Com base nos resultados experimentais e discussões desenvolvidos nesta pesquisa, chega-se as seguintes conclusões.

5.1 Conclusões gerais

O resíduo de granito moído por 60, 120 e 180 minutos apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica, mas somente o RG180 presente na argamassa com Na_2SO_4 apresentou IAP que atenda ao mínimo necessário para ser considerado como material pozolânico. O efeito benéfico promovido pelo resíduo de granito moído pode ser atribuído em parte à atividade pozolânica promovida e pelo efeito físico promovido pela granulometria. Os tempos de moagens de 120 e 180 minutos proporcionaram ao RG os melhores desempenhos em pastas e argamassas.

Só o fato das argamassas não apresentarem quedas consideráveis das resistências à compressão, já pode-se considerar que os resultados foram positivos, tendo em vista a correta destinação final de um passivo ambiental das marmorarias como adição em produtos cimentícios.

5.2 Conclusões específicas

O resíduo pesquisado apresentou massa específica e composição química compatíveis com as características de rochas graníticas, e que indica o resíduo seja originado desse tipo de rocha.

O RG apresentou características físicas e químicas suficientes para que o material possa ser considerado pozolânico.

O aditivo de moagem utilizado favoreceu a redução das partículas do resíduo de granito, quando comparado com a moagem a seco. Porém, a moagem a com álcool

isopropílico se mostrou mais eficiente que a moagem em demais meios, principalmente nos tempos acima de 30 minutos. A diferença entre os meios de moagem nos tempos de moagem de até 30 minutos foi pequena.

A redução dos teores de portlandita, tanto pela TG/DTG quanto pela DRX, nas pastas PRG120 e PRG180, verificadas aos 28 e 56 dias, indicam que houve reatividade do resíduo moídos por 120 e 180 minutos.

De acordo com a norma que determina o índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 12653:2014), sem a presença de Na_2SO_4 , o RG não é considerado pozolânico. Para as amostras com Na_2SO_4 , o resíduo RG180 apresentou resultado suficiente para ser considerado como pozolana.

Os RGD e RG30 não apresentaram um bom desempenho com as matrizes de cimento Portland com base na resistência mecânica. Os ensaios de resistência mecânica evidenciaram como tendência de aumento da resistência com aumento do tempo de moagem, ou seja, com a redução do tamanho das partículas.

O Na_2SO_4 proporcionou reduções dos teores de portlandita nas pastas cimentícias com resíduos de granito moídos verificadas na TG/DTG e, por meio da DRX, nas pastas aos 56 dias de cura. Porém a contribuição na redução dos teores de portlandita foi pequena. Além disso, as argamassas com Na_2SO_4 apresentaram resistências à compressão inferiores às argamassas sem a presença do Na_2SO_4 . Com isso não se pode confirmar que o Na_2SO_4 é um ativador da reatividade pozolânica.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

Como o estudo foi realizado com teor fixo de resíduo, torna-se necessário uma pesquisa do comportamento de argamassas e concretos com resíduo em diferentes proporções.

Avaliação da cominuição do resíduo de granito com os diferentes tipos de moinho de alta eficiência, em diferentes tempos de moagem.

Avaliar a combinação de tratamento térmico e moagem no resíduo de granito.

Estudo do consumo de energia na produção de pozolanas a partir de resíduos de granito, com objetivo de verificação da viabilidade econômica da produção.

Referências bibliográficas

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

_____. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 12653 – Materiais Pozolânicos - Especificação**. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 15630 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica**. Rio de Janeiro, 2008.

_____. **NBR NM 23 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2001.

ALLAHVERDI, Ali; GHORBANI, Jaleh. **Chemical activation and set acceleration of lime-natural pozzolan cement**. *Ceramics-Silikáty* 50 (4) 193-199, 2006.

ALVES, Moisés Silva. **Estudo das características e da viabilidade do uso de resíduos gerados no polimento de rochas graníticas como adição em concretos**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2008.

ÂNGULO, S.C.; ZORDAN, S.E.; JHON, V.M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. 2001. Disponível em www.pedrasul.com.br/artigos/sustentabilidade.pdf. Acessado em 08/05/2016 as 18:20h.

ARRIVABENE, Lúcio Flávio. **Adição de Resíduo da Indústria de Granito em Escória de Aciaria BOF visando sua utilização na Produção de Cimento**. Tese

(Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2014**. Informe 01/2105. Brasília, 2015.

_____. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2015**. Informe 01/2106. Brasília, 2016.

_____. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2016**. Informe 01/2107. Brasília, 2017.

BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, A.; ANAGNOSTOPOULOU, A. **Evaluation of Pozzolanic Activity and Physico-Mechanical Characteristics in Metakaolin-Lime Pastes**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 84, p. 157-163.2006.

BENEZET, J.C.; BENHASSAINE, A.; **Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders**. France Powder Technology 105 1999.

BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A. **Contribution of different granulometric populations to powder reactivity**. *Particuology*, v. 7, pp. 39-44. 2009.

BRIGOLINI, Guilherme Jorge Silva. **Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2005.

BRIGOLINI, Guilherme Jorge Silva. **Estudo da Atividade Pozolânica do Resíduo de Polimento de Porcelanato**. Tese de doutorado. UFMG/CEPGEM. Belo Horizonte, 2011.

CABRAL, A. J. O.; OGASAWARA, T.; TAVARES, L. M.; **Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia**. *REVISTA Materia*. v. 6, n. 1, pp. 1-7. Rio de Janeiro, 2001.

CALHEIRO, Daiane. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. Dissertação (Mestrado),

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS. São Leopoldo, 2011.

CALLISTER, Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ed. traduzido por Sergio Murilo Stamile Soares. ed. LTC. Rio de Janeiro, 2008.

CALMON, J.L.; SILVA, S. C. **Mármore e granito no Espírito Santo: Problemas ambientais e soluções**. IN: Félix Domingues, A.; Bóson, P. G.; Alipaz, S. (Org.) A Gestão dos recursos hídricos e a mineração. Ed. Brasília - DF: Agência Nacional de Águas e IBRAM, 2006.

CALMON, J. L.; TRISTÃO, F. A.; LORDÉLLO, F. S. S.; DA SILVA, S. A. C.; MATTOS, F. V. **Aproveitamento do resíduo de corte de granito para a produção de argamassas de Assentamento**. II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Salvador, 1997.

CASCUDO, Oswaldo. **Estrutura Atômica e Molecular dos Materiais (Capítulo)**. In ISAIA, Geraldo Cechella (Org). Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. p. 139-178. V. 1, 1 ed, ed. Ibracon. São Paulo, 2007.

CINCOTTO, Maria Alba. **Reações de Hidratação e Pozolânicas**. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org). Concreto: Ciência e tecnologia. p. 381-413. 1ª ed. Vol. 1 - São Paulo: Editora Ibracon, 2011.

CORDEIRO, Guilherme Chagas. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese (Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G.; FILHO, R.; TAVARES, L.; FAIRMAIRN, E.; **Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete**. Cement and Concrete Research. v.39, p.110-115. 2009.

CORDEIRO, G.; FILHO, R.; TAVARES, L.; FAIRMAIRN, E.; HEMPEL, S. **Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash**. Cement & Concrete Composites. V.33, p.529-534. 2011.

COUTO, Giselle Giovanna do. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DAL MOLIN D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adição de microssílica.** Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais.** In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org). Concreto: Ciência e tecnologia. p. 261-309. 1ª ed. Vol. 1 - São Paulo: Editora Ibracon, 2011.

DEFÁVERI, Keoma do Carmo e Silva. **Avaliação da Atividade Pozolânica dos Resíduos de Lã de rocha, Fibra de vidro e Lã de vidro.** Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Construção Metálica. PROPEC. Escola de Minas da UFOP. Ouro Preto, 2016.

DE WEERDT, K.; BEN HAHHA, M; LE SAOUT, G.; KJELLEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. **Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.** Cement and Concrete Research 41 (2011) 270-291.

FANG, Y.; CHANG, J. **Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation.** *Construction and Building Materials*. V.76, p. 360-365. 2015.

FLORES, Yemcy Calcina. **Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica.** Dissertação (Mestrado) apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

FRIAS, M.; COCIÑA-VILLAR, E.; SANCHES De ROJAS, M.I.; VALENCIA-MORALES, E. **The effect that diferente pozzolanic activity methods has on the kinetic constantes of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime**

systems: Application of a kinetic-diffuse model. Cement and Concrete Research. V. 35, p. 2137-2142. 2005.

GARCIA, F., LE BOLAY, N., FRANCES, C. **Rheological behavior and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process.** Powder Technology, v. 130, pp. 407-414, 2003.

GARCIA, J. R.; DE OLIVEIRA, I. R; PANDOLFELLI, V. C. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio.** Rev. Cerâmica. v. 53, p. 42-56, 2007.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de Raios-X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland.** Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

GONÇALVES, Jardel Pereira. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos.** Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

HOANG, KEIN; JUSTNES, HARALD; GEIKER METTE. **Early age strength increase of fly ash blended cement by a ternary hardening accelerating admixture.** Cement and Concrete Research. V. 81, p. 59-69. 2016.

IRRIGARAY, Mário Arlindo Paz. **Estimativa da resistência do concreto à compressão por meio da velocidade de pulsos ultrassônicos na pasta do concreto.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

LIMA, Rosa do Carmo de Oliveira. **Estudo da durabilidade de paredes monolíticas e tijolos de solo-cimento incorporados com resíduo de granito.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

MAGALHÃES, A. G. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno.** Tese (doutorado). Engenharia de Estruturas, UFMG. Belo Horizonte, 2007.

MARZOUKI, A; LECOMTE, A. **Properties of Concrete Mixed with Portland-Limestone Cement of Different Grinding Qualities.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(3), 2017.

MASSAZZA, Franco. Pozzolanic Cements. **Cement & Concrete Composites.** V. 15, p.185-214. Bergamo (Itália), 1993.

MATSCHEI, Thomas; LOTHENBACH, Barbara; GLASSER, Fredrik. **The AFm phase in Portland cement,** *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 118–130.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** Ed. Pini, São Paulo, 1994.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 2 ed. Nicole Pagan Hasparyk (tradutor). Ed. Ibracon, São Paulo 2014.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. de; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos.** *Cerâmica* (53) pp. 192-199, 2007.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** Trad. Salvador E. Giammusso. 2° ed., Editora Pini. São Paulo, 1997.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA.** Dissertação (mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

NITA, C.; JOHN, V.M. **Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa.** Boletim Técnico. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

OLIVEIRA, Tatiana Nunes; OLIVEIRA, Douglas Marcus de; BEZERRA, Viviane de Jesus Gomes; PEIXOTO, Ricardo André Fiorotti. **Produção de matrizes**

cimentícias aditivadas com resíduo de corte e beneficiamento de granito. Anais do 53º Congresso Brasileiro do Concreto-IBRACON. Florianópolis, 2011.

PALANIANDY, Samayamutthirian; AZIZLI, Khairun Azizi Mohd; HUSSIN, Hasim; HSHIM, Syed Fuad Saiyid. **Study on mechanochemical effect of silica for short grinding perios.** International Journal of Mineral Processing, 82 (2007) p. 195-202.

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÉRE, A. M., DRON, R., **Appreciation de l'actvite pouzzolanique dos constituents secondaires.** In: *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, v. 3, (1980) p. 36-41.

RIETVELD, Hugo M. **A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure.** Journal Of Applied Crystallography. V. 2, (1980) p.65.

ROSZCZYNIALSKI, W. **Determination of Pozzolanic Activity of Materials By Thermal Analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. V. 70, p. 387-392. 2002.

SHI, Caijun; DAY, Robert L. **Comparison of different methods for enhacing reactivity of pozzolans.** *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 813-818, 2001.

SILVA, Maristela Gomes da. **Cimentos Portland com Adições Minerais.** In *Materiais de construção civil e princípios de ciência engenharia de materiais*. Org. Geraldo Cechella Isaia. 2 ed. v.1, 791-823. ed. IBRACON. São Paulo, 2010.

SINROCHAS-MG - Sindicato da Indústria de Mármore e Granitos no Estado de Minas gerais. **Projeto Rochas de Minas: Estudo de Competitividade do Setor de Rochas Ornamentais e Revestimento do Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte, 2003.

SOARES, Marcela Maira Nascimento de Souza. **Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina.** Tese (Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, PPGEM. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2015.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2nd edition. Ed. Thomas Telford. London, 1997.

TAVARES, L. M. M. **Processamento de recursos minerais I – Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais**. Escola Politécnica/UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.

ULIANA, Juliana Gavini. **Tratamento térmico da lama do beneficiamento de rochas ornamentais: aplicação como pozolana em matrizes cimentícias**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2014.

YAMAMOTO, J.; KIHARA, Y.; COIMBRA, A.; MONTANHEIRO, T. **Environmental Impact Reduction on the Production of Blended Portland Cement in Brazil**. Environmental Geosciences. V 4, p. 192-206. 1997.