

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – PROPEC/UFOP

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE CORTE
DE ARDÓSIA

Sâmyla Cotta Lana

Ouro Preto

2017

Sâmyla Cotta Lana

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE CORTE
DE ARDÓSIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil do Departamento de Engenharia Civil da
Escola de Minas da Universidade Federal de
Ouro Preto na área de Construção Metálica.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini
Silva

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

Ouro Preto

2017

L243a Lana, Sâmyla Cotta.

Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de corte de ardósia [manuscrito] / Sâmyla Cotta Lana. - 2017.

123f.:

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 Ardósia. 2. Moagem. 3. Reatividade. 4. Construção metálica. 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

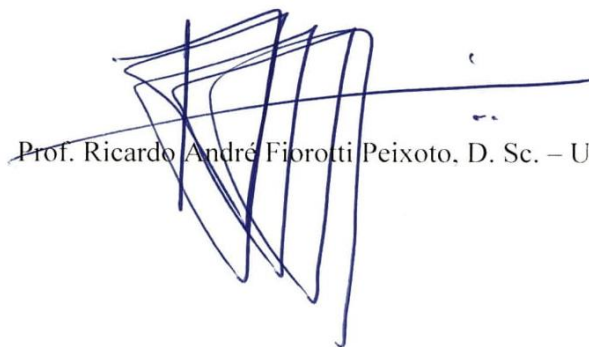
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE CORTE DE ARDÓSIA

AUTORA: SAMYLA COTTA LANA

Esta dissertação foi apresentada em sessão fechada ao público e aprovada em 24 de novembro 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



Profa. Maria Teresa Paulino Aguilar, D. Sc. – UFMG



Prof. Sidney Nicodemos da Silva, D. Sc. – CEFET/MG

Grandes coisas fez o Senhor por nós, e por isso estamos alegres.

Salmos 126:3

AGRADECIMENTOS

A Deus, por abençoar meu caminho e me sustentar.

Aos professores Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva e Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto por todo o suporte na orientação da pesquisa, pela disponibilidade e paciência.

A UFOP, ao PROPEC, e a todos os professores pelos novos conhecimentos adquiridos e pela dedicação.

À equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFOP, RECICLOS, pelo apoio, colaboração e aprendizado. Em especial ao técnico Junio pelo auxílio prestado nos ensaios realizados.

Ao meu marido, Elias; aos meus pais, Riseth e Edgar; e meus irmãos Sávio e Said, eterna gratidão por todo o incentivo e amor recebidos.

Aos familiares e amigos pelas orações e compreensão.

A todos que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

A construção civil é fundamental ao crescimento econômico do país, estando a mineração ligada a esse setor e representando um dos pilares principais da economia nacional. Como ônus dessa atividade tem-se os danos causados pelos processos de extração e beneficiamento das rochas, que geram grandes volumes de resíduos dispensados em reservatórios e pilhas de botafora. É o caso da ardósia, material mundialmente utilizado desde o século XX, com o Brasil ocupando o lugar de segundo maior produtor e exportador mundial. Uma opção de uso desses materiais descartados é como adição em matrizes cimentícias, avaliando novos materiais como pozolanas para serem utilizadas em substituição parcial ao cimento Portland. Os materiais pozolânicos apresentam como principal propriedade a capacidade de reagir e de se combinar com o hidróxido de cálcio formando compostos estáveis de poder aglomerante, como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, melhorando a resistência mecânica e durabilidade de argamassas e concretos, além de contribuir para um desenvolvimento sustentável. O objetivo desta pesquisa foi estudar influência da ativação mecânica na capacidade pozolânica do resíduo gerado no corte da ardósia (RCA), aplicado como substituição parcial ao cimento Portland em matrizes cimentícias. Foi realizado um estudo de moagem, comparando diferentes tempos e técnicas de cominuição e selecionadas amostras para avaliação da influência da granulometria na reatividade. Após os processos de secagem e moagem em moinho de bolas planetário, as amostras de resíduo foram caracterizadas de forma química, física, morfológica e mineralógica. Foram utilizados como métodos diretos a análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X (DRX), com refinamento de dados pelo método de Rietveld, avaliando a reatividade do material com o hidróxido de cálcio em pastas de cimento Portland hidratado. O método indireto adotado foi o índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland, estabelecido na NBR 5752:2014. Os resultados mostraram que o resíduo de ardósia apenas desaglomerado apresenta IAP muito próximo ao exigido pela norma, ocorrendo aumento significativo desse índice para tamanhos menores de partículas, ou seja, para maiores tempos de moagem. Com apenas cinco minutos de moagem a seco, atingindo um D90 de 22,7 μ m, foi possível obter argamassas com um IAP satisfatório. Nos ensaios diretos não foi verificada melhoria significativa da atividade pozolânica com o processo de cominuição. Dessa forma, o fator responsável pelo aumento expressivo da resistência à compressão simples das argamassas foi o efeito “filler”, no qual as partículas finas do resíduo preenchem os vazios entre os grãos de cimento, melhorando o empacotamento e a densificação das matrizes. A relevância da pesquisa se encontra também no protocolo experimental estabelecido, que pode ser utilizado como referência e aplicado em novos trabalhos para estudo de outros materiais. As contribuições deste estudo confirmam a potencialidade de reutilização desse material, minimizando impactos ambientais e promovendo melhorias técnicas e econômicas dos produtos.

Palavras-chave: Resíduo de ardósia, pozolana, moagem, atividade pozolânica, reatividade.

ABSTRACT

Civil construction is fundamental to the country's economic growth, with mining associated to this sector and representing one of the main pillars of the national economy. The damage caused by the processes of extraction and processing of the rocks is the onus caused by this activity, which generate large volumes of waste dispensed in reservoirs and tailing piles. This is the case of slate, a material used worldwide since the twentieth century, with Brazil as the the second largest producer and exporter in the world. The use of these discarded materials as addition in cement matrices is an interesting option, evaluating new materials as pozzolans to be used in partial replacement of Portland cement. The main propertie of pozzolanic materials is the ability to react and combine with calcium hydroxide forming stable binding compounds such as hydrated calcium silicates and aluminates, improving the mechanical strength and durability of mortars and concretes, besides contributing for sustainable development. The objective of this research was to study the influence of mechanical activation on the pozzolanic capacity of the residue generated in slate cutting (RCA), applied as partial replacement to Portland cement in cementitious matrix. A grinding study was carried out, comparing different times and comminution techniques and selected samples to evaluate the influence of granulometry on reactivity. After drying and grinding in planetary ball mill, the residue samples were subject to physical, chemical, morphological and mineralogical characterization. It was used as direct methods the thermal analysis (TG / DTA) and X-ray diffraction (XRD), with data refinement by the Rietveld method, evaluating the material reactivity with the calcium hydroxide in Portland cement hydrated pastes. The indirect method adopted was the pozzolanic activity index (PAI) with Portland cement, established in NBR 5752: 2014. The results showed that the only deagglomerated slate waste presents PAI very close to that required by the standard, with a significant increase of this index for smaller particle sizes and longer grinding times. With only five minutes of dry milling, reaching a D90 of 22,7 μm , it was possible to obtain mortars with a satisfactory PAI. In the direct tests no significant improvement of pozzolanic activity was observed with the comminution process. Thus, the factor responsible for the expressive increase of the simple compression resistance of the mortars was the filler effect, in which the fine particles of the residue fill the voids between the cement grains, improving the packing and densification of the matrix. The relevance of the research is also found in the established experimental protocol, which can be used as a reference and applied in new studies to study other materials. The contributions of this study confirm the potential reuse of this material, minimizing environmental impacts and promoting technical and economic improvements of the products.

Keywords: Slate waste; pozzolan; milling; pozzolanic activity, reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Difratoograma da Composição Mineralógica do Pó de Ardósia: (Q)Quartzo, (M)Muscovita, (He)Hematita, (C)Clinocloro, (A)Albita, (Ca)Calcita, (R)Rutilo.....	8
Figura 2.2 – (a) Micrografia MEV das Partículas de Pó de Ardósia (b) Micrografia MEV de Ardósia Moída	8
Figura 2.3 – Trecho da BR-040 com Utilização de Brita Zero de Ardósia.....	10
Figura 2.4 – Artefatos de Concreto Fabricados com Agregados Leves Obtidos a partir de Ardósia Termicamente Expandida no Pátio da Stalite Co.....	14
Figura 2.5 – Aspecto da Ardósia Cinza de Minas Gerais Moída e Expandida na Empresa StaliteCo.....	14
Figura 2.6 – Resultado da Análise EDX da Interface Cimento-Ardósia.....	17
Figura 2.7 – (a) Morfologia do C-S-H (b) Morfologia da Portlandita/CH.....	19
Figura 2.8 – Morfologia da Etringita.....	19
Figura 2.9 – Morfologia de Pasta de Cimento Portland Mostrando os Principais Compostos Formados.....	20
Figura 3.1 – Areia Natural Separada em Frações de Acordo com NBR 7214/2012.....	28
Figura 3.2 - Resíduo de Corte de Ardósia (RCA) in natura.....	29
Figura 4.1 – Organograma do Beneficiamento do RCA.....	30
Figura 4.2 – Organograma da Caracterização do RCA.....	31
Figura 4.3 – Organograma da Determinação da Atividade Pozolânica do RCA.....	32
Figura 4.4 – Resíduo de Corte de Ardósia (RCA) Seco em Estufa.....	33
Figura 4.5 – Desaglomeração do RCA em Almofariz de Porcelana.....	33
Figura 4.6 – Jarro e Esferas de Zircônia.....	34
Figura 4.7 - Procedimento de Execução das Pastas de Cimento Portland.....	40
Figura 4.8 - Pasta de Cimento Portland Após Período de Cura.....	41
Figura 4.9 - Ensaio de Determinação do Índice de Consistência na Mesa.....	44
Figura 4.10 – Corpos de Prova Capeados com Mistura de Enxofre a Quente.....	44

Figura 4.11 – Corpo de Prova em Ensaio de Compressão na Prensa Hidráulica.....	45
Figura 5.1 – Distribuição Granulométrica da Moagem Seca do Resíduo de Corte de Ardósia...	48
Figura 5.2 – Distribuição Granulométrica da Moagem com Aditivo do Resíduo de Corte de Ardósia.....	48
Figura 5.3 – Distribuição Granulométrica da Moagem Úmida do Resíduo de Corte de Ardósia.....	49
Figura 5.4 - Efeito do Tempo de Moagem Seca nos Parâmetros D10, D50 e D90.....	50
Figura 5.5 - Efeito do Tempo de Moagem com Aditivo nos Parâmetros D10, D50 e D90.....	50
Figura 5.6 - Efeito do Tempo de Moagem Úmida nos Parâmetros D10, D50 e D90.....	50
Figura 5.7 – Variação do D90 das Amostras de RCA Seleccionadas.....	52
Figura 5.8 – Distribuição das Amostras de RCA Seleccionadas.....	52
Figura 5.9 – Frequência de Distribuição das Partículas com a Moagem Seca.....	53
Figura 5.10 – Frequência de Distribuição das Partículas Com A Moagem Aditivada.....	54
Figura 5.11 – Frequência De Distribuição das Partículas com a Moagem Úmida.....	54
Figura 5.12 – Frequência de Distribuição das Partículas nas Amostras de RCA Seleccionadas..	55
Figura 5.13 – Efeito do Tempo de Moagem na Superfície Específica do RCA.....	56
Figura 5.14 – (a) Difratograma de Raios X do Resíduo de Corte de Ardósia, (b) Diferença Entre Padrão Observado e Calculado.....	59
Figura 5.15 – Interface do Software X’Pert High Score Plus Panalytical.....	60
Figura 5.16 – Análise Térmica do RCA - Análise Termogravimétrica e a Sua Derivada Primeira (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	61
Figura 5.17 – Micrografia do RCA Desaglomerado – RCA1 (a) 1000X (b) 10000X – Ampliação da Partículas Indicada na Seta Maior.....	63
Figura 5.18 – Micrografia MEV de Partículas de Ardósia Moída.....	63
Figura 5.19 – Micrografias do RCA (a) Amostra do Resíduo Desaglomerado – 300X (b) Amostra do Resíduo Moído por 5min – 300X.....	64
Figura 5.20 – Micrografia do RCA Moído Por 3hrs (a) Aglomeração de Partículas (b) Detalhe de um Aglomerado Formado.....	65

Figura 5.21 – Micrografia das Partículas de Sílica Pura Moída por 600 Segundos – (a) e (b) São a Mesma Amostra com Diferentes Ampliações.....	65
Figura 5.22 – Análise Química Pontual do RCA por MEV/EDS.....	66
Figura 5.23 – Resultado do Ensaio de Compressão Simples aos 28 Dias NBR 5752:2014 e NBR 7215:1996.....	68
Figura 5.24 - Índice de Atividade Pozolânica das Argamassas Segundo a NBR 5752:2014 - a linha tracejada indica o valor mínimo de 75% estabelecido pela norma NBR 12653:1992 para que um material possa ser classificado como pozolana.....	68
Figura 5.25 – Micrografias das Argamassas - Interface Cimento-Agregado 2000X (a) Argamassa de Referência (b) ARCA1 (c) ARCA4.....	72
Figura 5.26 – Análise Química Pontual da Argamassa de Referência – MEV/EDS.....	73
Figura 5.27 – Análise Química Pontual da Argamassa ARCA1 – MEV/EDS.....	73
Figura 5.28– Análise Química Pontual da Argamassa ARCA4 – MEV/EDS.....	74
Figura 5.29 – Difratoograma da Amostra RCA2 – Refinamento pelo Método De Rietveld.....	77
Figura 5.30 – Difratoograma da Amostra RCA3 – Refinamento pelo Método De Rietveld.....	77
Figura 5.31 – Difratoograma da Amostra RCA4 – Refinamento pelo Método De Rietveld.....	78
Figura 5.32 – Teor de Amorfo das Amostras De RCA.....	79
Figura 5.33 – Análise Térmica (TG/DTG/DTA) da Pasta de Referência e das Pastas com Adição de RCA aos 28 Dias.....	81
Figura 5.34– Análise Térmica (TG/DTG/DTA) da Pasta de Referência e das Pastas com Adição de RCA aos 56 Dias.....	83
Figura 5.35 – Gráfico da Variação do Teor De CH Remanescente nas Pastas Hidratadas.....	86
Figura 5.36 – Gráfico da Redução do Teor De CH nas Pastas Hidratadas.....	87
Figura 5.37 – Difratoogramas de Raios X das Pastas com 28 Dias de Cura.....	89
Figura 5.38 – Difratoogramas de Raios X das Pastas com 56 Dias de Cura.....	91
Figura 5.39 – Variação no Teor de Portlandita (CH) – 28 Dias.....	93
Figura 5.40 – Variação no Teor de Portlandita (CH) – 56 Dias.....	93
Figura 5.41 – Comparativo entre o Teor de Calcita obtido através de Análise Térmica (TG/DTA) e DRX nas pastas com 28 e 56 dias de idade.....	95

Figura 5.42 – Comparativo entre o Teor de Portlandita obtido através de Análise Térmica (TG/DTA) e DRX nas pastas com 28 e 56 dias de idade.....96

Figura 5.43 – Teor de Amorfo nas Pasta Hidratadas.....97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição Química de Rejeitos de Ardósia.....	6
Tabela 2.2 - Porcentagem de Óxidos do Resíduo de Ardósia Obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS.....	6
Tabela 2.3 - Análise Mineralógica Estimada do Pó de Ardósia.....	7
Tabela 2.4 - Quantificação EDX das Amostras.....	17
Tabela 2.5 - Classificação das Pozolanas.....	21
Tabela 2.6 - Requisitos Físicos dos Materiais Pozolânicos.....	21
Tabela 2.7 - Análise Química de Materiais Pozolânicos Conhecidos.....	22
Tabela 3.1 - Propriedades Físicas do Cimento Portland CP V ARI MAX.....	27
Tabela 4.1 - Parâmetros de Operação do Moinho Planetário para Estudo de Moagem.....	35
Tabela 4.2 - Dosagem dos Materiais das Pastas de Cimento Portland.....	39
Tabela 4.3 - Dosagem de Material para Moldagem das Argamassas NBR 5752:2014.....	43
Tabela 5.1 - Densidade Real, Área Superficial (BET) e Diâmetro das Partículas de RCA.....	55
Tabela 5.2 – Área Superficial Específica e Resultado de Atividade Pozolânica de Pozolanas Conhecidas.....	56
Tabela 5.3 - Resultado da Análise por Fluorescência de Raios X.....	57
Tabela 5.4 - Requisitos Químicos dos Materiais Pozolânicos.....	58
Tabela 5.5 - Perda de Massa do RCA.....	62
Tabela 5.6 – Análise Química Semi-Quantitativa por MEV/EDS nas Regiões da Figura 5.22..	66
Tabela 5.7 - Índices de Atividade Pozolânica (IAP) – NBR 5752:2014.....	67
Tabela 5.8 - Comparação do IAP com Cimento Portland de Argamassas Produzidas com RCA e com Pozolanas de Alta Reatividade Conhecidas.....	70
Tabela 5.9 – Área Superficial Específica BET e Densidade do Cimento CPV ARI e das Amostras de RCA.....	71
Tabela 5.10 - Análise Química nos Pontos Seleccionados da Argamassa de Referência MEV/EDS.....	74

Tabela 5.11 - Análise Química nos Pontos Seleccionados da Argamassa ARCA1 MEV/EDS...	75
Tabela 5.12 - Análise Química nos Pontos Seleccionados da Argamassa ARCA4 MEV/EDS...	76
Tabela 5.13 - Análise Quantitativa da DRX Através do Método De Rietveld.....	78
Tabela 5.14 - Comparativo do Teor de Amorfo entre o RCA e Pozolanas Conhecidas.....	79
Tabela 5.15 - Perda de Massa dos Compostos CC3 e CH nas Pastas de Cimento Portland, Descontadas as Perdas de Massa do RCA nos Intervalos do CC3 e CH.....	85
Tabela 5.16 - Teor de Hidróxido de Cálcio Remanescentes nas Pastas Hidratadas.....	86
Tabela 5.17 - Quantificação pelo Método de Rietveld das Fases das Pastas de Cimento Hidratada.....	92
Tabela 5.18 - Teor de Portlandita (CH) e Calcita (CC3) em Relação à Massa se Cimento Portland.....	93
Tabela 5.19 – Teor de CC3 obtido através de Análise Térmica.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS DE ABREVIATURAS

- A/AGLO – Relação água/ aglomerante (cimento + pozolana)
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- RCA – Resíduo de Corte de Ardósia;
- RCA1 – Resíduo de Corte de Ardósia Desaglomerado
- RCA2 – Resíduo de Corte de Ardósia Moído a Seco por Cinco Minutos;
- RCA3 – Resíduo de Corte de Ardósia Moído a Seco por Trinta Minutos;
- RCA4 - Resíduo de Corte de Ardósia Moído a Úmido por Três Horas;
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- DRX – Difração de Raios X;
- COD - Crystallography Open Database;
- TG – Análise Termogravimétrica;
- DTA – Análise Termodiferencial;
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- CH – Hidróxido de Cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Portlandita;
- CC3 – Carbonato de Cálcio - CaCO_3 /Calcita;
- C3S – Silicato Tricálcico/Alita/Hatrurita;
- C2S – Silicato Dicálcico/Belita/Larnita;
- C3A – Aluminato de Cálcio;
- C4AF – Ferroaluminato/Brownmillerita/Ferrita;
- CP V ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial;
- C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado;
- C-A-H: Aluminato de Cálcio Hidratado;
- IAP – Índice de Atividade Pozolânica;
- ARCA – Argamassa de Cimento Portland com Substituição por RCA;
- PRCA – Pasta de Cimento Portland com Substituição por RCA;

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	3
1.1.1	Objetivo Geral.....	3
1.1.2	Objetivos Específicos.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Resíduo de Ardósia.....	4
2.1.1	Aplicações de Resíduo de Ardósia.....	9
2.2	Hidratação do Cimento Portland.....	18
2.3	Pozolanas	20
2.3.1	Conceituação e Classificação.....	20
2.3.2	Reação Pozolânica.....	22
2.3.3	Benefícios da Utilização de Materiais Pozolânicos.....	23
2.3.4	Efeito da Moagem na Reatividade.....	25
3.	MATERIAIS	27
3.1	Cimento Portland.....	27
3.2	Agregado Miúdo.....	27
3.3	Álcool Isopropílico.....	28
3.4	Fluorita.....	28
3.5	Acetona PA.....	28
3.6	Aditivo Plastificante.....	28
3.7	Aditivo Químico.....	29
3.8	Resíduo de Corte de Ardósia.....	29
4.0	MÉTODOS.....	30
4.1	Beneficiamento	32
4.1.1	Secagem, Peneiramento e Destorroamento.....	33
4.1.2	Moagem.....	34
4.2	Caracterização das Amostras.....	35
4.2.1	Caracterização Física.....	36
4.2.2	Caracterização Química.....	36
4.2.2.1	Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	36
4.2.2.2	MEV associado à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	37
4.2.3	Análise Térmica (TG/DTA).....	37
4.2.4	Caracterização Mineralógica (DRX-Rietveld).....	37

4.2.5	Caracterização Morfológica (MEV).....	38
4.3	Avaliação da Atividade Pozolânica.....	38
4.3.1	Avaliação do Grau de Amorfismo.....	39
4.3.2	Avaliação do Teor de Hidróxido de Cálcio em Pastas de Cimento.....	39
4.3.2.1	Análise Térmica (TG/DTA).....	41
4.3.2.2	Análise Quantitativa por Difração de Raios X (DRX- Rietveld).....	41
4.3.3	Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland (NBR5752:2014).....	42
4.3.3.1	Microestrutura dos Corpos de Prova.....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1	Caracterização dos Materiais.....	47
5.1.1	Caracterização Física.....	47
5.1.2	Caracterização Química.....	57
5.1.3	Análise Mineralógica.....	58
5.1.4	Análise Térmica.....	61
5.1.5	Análise Morfológica.....	63
5.1.5.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	66
5.2	Avaliação da Atividade Pozolânica.....	67
5.2.1	Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland.....	67
5.2.1.1	Microestrutura das Argamassas.....	71
5.2.2	Análise Quantitativa da Fase Amorfa.....	76
5.2.3	Avaliação do Consumo de Hidróxido de Cálcio em Pastas de Cimento.....	80
5.2.3.1	Análise Térmica.....	80
5.2.3.2	Análise Quantitativa por DRX – Refinamento por Rietveld.....	88
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES.....	98
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1. INTRODUÇÃO

Reconhecidamente um dos mais importantes setores da economia, a construção civil é fundamental ao crescimento econômico do país. Em contrapartida, tem-se os impactos ambientais causados por suas atividades, consumindo grandes volumes de recursos naturais disponíveis e da energia produzida no país e, conseqüentemente, gerando volumosas quantidades de resíduos e emissões totais de CO₂.

Associado a isso, tem-se a mineração como um dos pilares da economia nacional, tendo movimentado em 2014 cerca de US\$ 40 bilhões, o que representou aproximadamente 5% do PIB do país, segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (2015). No entanto, o ônus causado por essa atividade é pago pelo meio ambiente, que sofre danos muitas vezes irreparáveis. É o caso da ardósia, cujo sistema de extração e beneficiamento gera um resíduo sem aproveitamento que, frequentemente, acaba depositado em pilhas de bota-fora ou reservatórios.

As ardósias representam um recurso mineral mundialmente conhecido, de ampla utilização para revestimentos e telhas, com exploração noticiada desde o século XX. Em 2013, a produção brasileira de ardósia totalizou cerca de 600.000 toneladas, equivalente a mais de 10% do total mundial (ABIROCHAS, 2014). Em 2014 a produção estimada nacional caiu para 500.000 toneladas, representando 5% do volume de rochas ornamentais produzidas no país (ABIROCHAS, 2015).

O Brasil é grande destaque no setor de mineração de ardósia, sendo o segundo maior produtor e exportador, com a Espanha ocupando o primeiro lugar (SILVA, 2015). Atrelado ao grande volume de produção, está a grande quantidade de material residual gerado na extração e beneficiamento da rocha, apresentando-se sob a forma de pedaços irregulares de rocha e na forma de lama, produzida nos processos de corte e polimento. Esse rejeito é descartado no entorno das pedreiras em pilhas de bota fora, áreas com toneladas de ardósia sem potencial industrial. Estima-se que nos últimos 30 anos tenham se acumulado na região produtora do estado de Minas Gerais cerca de 100 milhões de toneladas de rejeitos mínero-industriais, sendo 5% desse volume correspondente ao rejeito das serrarias apenas de Papagaios (CHIODI FILHO e CHIODI, 2014).

Esse contexto tem afirmado a necessidade que a cadeia produtiva da construção possua iniciativas e processos que reduzam seus impactos negativos, considerando eficiência no uso de água, energia, materiais e emissões de CO₂. É importante o desenvolvimento de soluções que busquem o gerenciamento do grande volume de resíduos produzidos, visando reduzir os danos ambientais causados pelo depósito e acúmulo desses materiais no meio ambiente.

A reutilização desses resíduos no ciclo produtivo contribui com benefícios ecológicos e econômicos. Representa uma opção de reciclagem desse material, economizando recursos naturais não renováveis e energia, além de uma alternativa de barateamento da produção, diversificação de matéria prima e minimização do impacto ambiental no entorno das usinas de beneficiamento. Uma das soluções encontradas para disposição correta desses resíduos é sua incorporação em matrizes cimentícias, testando novos materiais como pozolanas para serem utilizadas em substituição parcial ao cimento Portland.

A propriedade principal das pozolanas é a capacidade de reagir e de se combinar com o hidróxido de cálcio formando compostos estáveis de poder aglomerante, como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Quando utilizada em substituição parcial do cimento Portland, a pozolana reage com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos, levando à uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, produtos mais estáveis do cimento. Essa reação química é denominada reação pozolânica e pode melhorar as propriedades mecânicas e químicas do produto final.

O objeto dessa pesquisa é o resíduo na forma de lama, efluente líquido proveniente do beneficiamento da rocha, sendo o estudo aqui proposto parte do trabalho realizado pelo grupo de pesquisas em resíduos sólidos RECICLOS-CNPq, situado no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto, que atua promovendo pesquisas sobre reciclagem e utilização de resíduos minerais na produção de materiais de construção.

1.1 Objetivos

A seguir são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos do presente trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Estudo da influência da ativação mecânica do resíduo de corte de ardósia (RCA) aplicado como substituição parcial ao cimento Portland em matrizes cimentícias.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Moagem do RCA em moinho de bolas planetário de forma a realizar um estudo comparativo entre diferentes tempos e formas de cominuição (moagem a seco, moagem úmida e moagem com uso de aditivo);
- Obter amostra com partículas de diâmetros próximos a 5 μm , ou seja, amostra com 90% das partículas (D90) passantes na peneira de 5 μm , ou valores próximos;
- Selecionar amostras de RCA moído para avaliação da atividade pozolânica e estudo da influência do tamanho das partículas do resíduo (granulometria) na reatividade;
- Realizar a caracterização química, física, mineralógica e morfológica do RCA após beneficiamento;
- Obter o Índice de Atividade Pozolânica com cimento Portland através do método de resistência à compressão simples (NBR 5752: 2014) – método indireto;
- Avaliar a influência do uso do resíduo de ardósia, como substituição parcial do cimento Portland, no consumo de hidróxido de cálcio em pastas de cimento através da difração de raios-X (Método de Rietveld) e análise térmica – métodos diretos;
- Avaliar comparativamente as técnicas diretas e indireta de avaliação da capacidade pozolânica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduo de Ardósia

A ardósia se caracteriza como uma rocha metamórfica, com baixo grau de metamorfismo, formada por material extremamente fino semelhante ao de argilas (SOUZA, 2000 *apud* SANTOS *et al.*, 2013). Possui composição geológica homogênea e textura afanítica, ou seja, uma massa formada por cristais de pequena dimensão e com forma indefinida - características do magma que sofreu um arrefecimento rápido na superfície (SILVA, 2015).

Como resultado da recristalização sob alta pressão, apresenta a propriedade conhecida como clivagem ardosiana, sendo formada por longas placas ao longo de sua superfície planar (DANA, 1978 *apud* PALHARES *et al.*, 2012a). A presença desses minerais tabulares explica a tendência natural das ardósias de se partirem em planos paralelos.

Segundo a Fundação Estadual do Meio Ambiente (2010) a ardósia é classificada como uma rocha de dureza média, inerte, com densidade aproximada de $2,7 \text{ g/cm}^3$ e com variação cromática do cinza ao preto, podendo ser também verde, roxa, marrom, amarelo, vermelho e multicolor. As ardósias cinzentas compõem a maior parte da produção do Papagaios, município de Minas Gerais foco da mineração nacional da rocha.

Minas Gerais, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (2011), responde por aproximadamente 90% da produção brasileira da rocha, sendo o foco de extração e beneficiamento localizado na Província de Ardósia. A região ocupa uma área de cerca de 7000 km^2 , sendo localizada no centro do estado e abrangendo total ou parcialmente os municípios de Papagaios, Curvelo, Pompéu, Paraopeba, Caetanópolis, Felixlândia, Leandro, Ferreira, Martinho Campos e Pitangui. Chiodi Filho (2003) afirma que esse é considerado o principal jazimento mundial de alta qualidade e produtividade.

As jazidas são lavradas a céu aberto com cavas possuindo piso regular e geralmente plano, em virtude da clivagem horizontalizada. Os blocos são retirados utilizando discos diamantados resfriados a água, montados em carrinhos de chão, e tem entre 15 e 25 cm de espessura (FEAM, 2014). Os blocos cortados se soltam do maciço através dos planos de clivagem da rocha e são

transportados até as serrarias onde são abertos em placas, também com auxílio de serras diamantadas resfriadas a água.

A grande produção nacional de ardósia tem conduzido à uma volumosa quantidade de rejeitos depositados no meio ambiente, em virtude das perdas ocasionadas por fraturamentos na estrutura do maciço e devido aos processos de corte e acabamento que geram rejeitos na forma de lama, cacos, cavacos e aparas. Segundo Silva (2015), esse material gerado é classificado como inerte, uma vez que sua deposição e acúmulo não comprometem a potabilidade da água, no entanto, são gerados graves problemas ambientais e também econômicos, dado que o material rejeitado representa a perda de parte do que foi extraído.

O processo de serragem da rocha no beneficiamento gera grande quantidade de resíduos na forma de lama, compostos fundamentalmente de água e rocha moída. Esse material fino, que será estudando nessa pesquisa, aparece na fase de corte dos blocos de rochas nas dimensões comerciais, oriundo da abrasão do disco diamantado na rocha. É carreado pela água utilizada na refrigeração e lubrificação das serras, sendo frequentemente descartado como efluente comum, depositado nos arredores das serrarias ou direcionado para reservatórios.

Mesmo com toda a importância econômica da ardósia, pouco se tem feito em relação à implementação de ações que busquem reduzir esses danos causados pelos resíduos da lavra e beneficiamento da rocha ao meio ambiente. Isso contribui para a geração de uma série de problemas ambientais, entre eles as extensas cavas abertas para extração, os efluentes líquidos com o pó de ardósia oriundo da serragem e as pilhas de bota-fora no entorno das lavras e unidades de beneficiamento (CETEC, 2002 *apud* FREITAS, 2012). Sendo que, muitas vezes, o descarte desse material é realizado de forma inadequada (SANTOS *et al.*, 2013). Dessa forma, é de grande relevância pesquisas que tenham como objetivo buscar alternativas de uso para esse material.

O material residual da mineração de ardósia nunca foi satisfatoriamente aproveitado como insumo para usos industriais, a partir do que se conhece da cadeia produtiva da rocha (CHIODI FILHO e CHIODI, 2014). São inúmeros os desafios de alcançar uma maior utilização desses resíduos na construção civil, entre eles a pouca tradição em aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais como matéria prima de uso industrial, o que dificulta os investimentos em pesquisa e a adoção de tecnologias para o aproveitamento econômico desses materiais. Além

disso, tem-se o poder de mercado de fornecedores de matérias primas convencionais e seu conservadorismo resistente em alterar a composição dos insumos e matérias primas em sua matriz de produção (INSTITUTO EUVALDO LODI, 2006 apud CHIODI FILHO e CHIODI, 2014).

Oliveira e Rodrigues (2001) caracterizaram quimicamente rejeitos de quatro variações comerciais de ardósia, moídas e analisadas na forma de pó, além da lama da rocha, efluente de seu beneficiamento. Os dados obtidos estão relacionados Tabela 2.1. Valores semelhantes foram encontrados por Souza e Mansur (2004), que analisaram o pó de ardósia proveniente dos resíduos gerados da extração e corte da rocha nas Minas de Pompéu – MG, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.1 - Composição Química de Rejeitos de Ardósia (Fonte: Oliveira e Rodrigues, 2001)

Óxido	Composição Química (%)				
	Roxa	Verde	Cinza	Grafite	Lama
SiO₂	60,00	58,76	60,10	58,61	56,65
Al₂O₃	19,48	22,69	20,11	19,92	22,49
Fe₂O₃	6,22	5,23	5,63	6,86	5,93
K₂O	4,68	4,08	3,61	3,84	3,55
MgO	2,60	2,54	2,53	2,89	2,82
Na₂O	1,78	1,60	2,07	1,95	1,96
TiO₂	0,67	0,68	0,69	0,69	0,70
CaO	0,65	0,67	1,09	0,77	1,11

Tabela 2.2 - Porcentagem de Óxidos do Resíduo de Ardósia Obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS (Fonte: Souza e Mansur, 2004)

Óxido	(%)
SiO₂	60.5
Al₂O₃	12.7
Fe₂O₃	7.9
K₂O	5.8
Na₂O	5.2
MgO	4.3
CaO	1.8
TiO₂	0.8
Total	100.0

Em relação à composição elementar das ardósias da Província da Ardósia em Minas Gerais, a sílica (SiO_2) está presente no quartzo, nos filossilicatos (sericita e clorita) e nos feldspatos. A alumina (Al_2O_3), a soda (Na_2O) e a potassa (K_2O) estão contidas essencialmente nos filossilicatos e, em menor proporção, nos feldspatos. MgO e FeO formam a clorita, uma fração do Fe_2O_3 compõe a hematita e outra fração, junto ao FeO , compõe a magnetita. Os óxidos CaO e CO_3 estão associados à calcita e TiO_2 deve compor o rutilo. O fosfato (P_2O_5) pode ocorrer como apatita e o enxofre (S) como pirita. (GROSSI *et al.*, 1998).

Segundo Grossi *et al.* (1998) os principais constituintes das ardósias da Província de Minas Gerais incluem minerais como a mica branca (30 a 40%), quartzo (30 a 45%) e clorita verde claro (10 a 20%), podendo ocorrer quantidades variáveis, geralmente acessórias (< 5%) de feldspatos, óxidos de ferro, carbonato, turmalina, titanita, pirita, entre outros. Souza e Mansur (2004) através da difração de raios X (DRX) e da composição química estimaram a composição mineralógica média, sendo identificados os minerais quartzo, muscovita, hematita, clinocloro, albita, calcita e rutilo, conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Análise Mineralógica Estimada do Pó de Ardósia (Fonte: Souza e Mansur, 2004)

Mineral	(%)
Quartzo	54.4
Muscovita	31.2
Hematita	7.9
Clinocloro	3.4
Albita	1.3
Calcita	1.0
Rutilo	0.8
Total	100.0

Na Figura 2.1 tem-se o espectro difratométrico do material, obtido através da DRX por Souza e Mansur (2004). A mineralogia é semelhante à citada por Grossi *et al.* (1998), dado que a muscovita pertence à classe das micas brancas finas (sericita), a hematita é um óxido de ferro, o clinocloro pertence ao grupo das cloritas, a albita pertence à série dos feldspatos e os minerais calcita e rutilo foram citados como possíveis ocorrências. O mineral ortoclásio, pertencente ao grupo dos feldspatos, também pode ser encontrado na composição mineralógica da ardósia (SOUZA e MANSUR, 2000; PALHARES *et al.*, 2012a). Oliveira e Rodrigues (2001) em sua caracterização da lama de ardósia, que será estudada nessa pesquisa, semelhantemente aos autores já citados encontraram as fases quartzo, muscovita, feldspato e clorita.

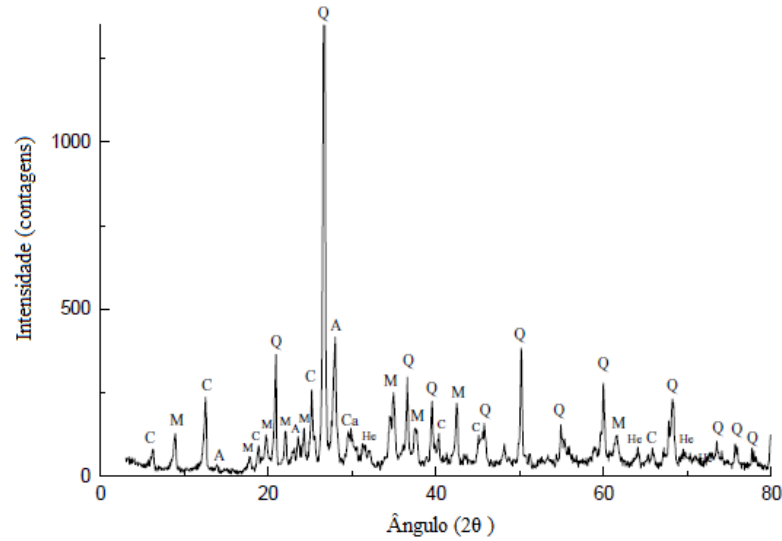


Figura 2.1 – Difratoograma da Composição Mineralógica do Pó de Ardósia: Q) Quartzo, (M) Muscovita, (He) Hematita, (C) Clinocloro, (A) Albita, (Ca) Calcita, (R) Rutilo (Fonte: Souza e Mansur, 2004)

As Figuras 2.2a e 2.2b mostram a morfologia de partículas do pó de ardósia, obtidas por micrografia eletrônica de varredura (MEV) por Barluenga e Olivares (2010) e Mansur *et al.* (2006), respectivamente. As partículas presentes apresentam tamanho e forma irregulares e uma estrutura lamelar (folhas), associada à clivagem (BARLUENGA E OLIVARES, 2010; MANSUR *et al.*, 2006).

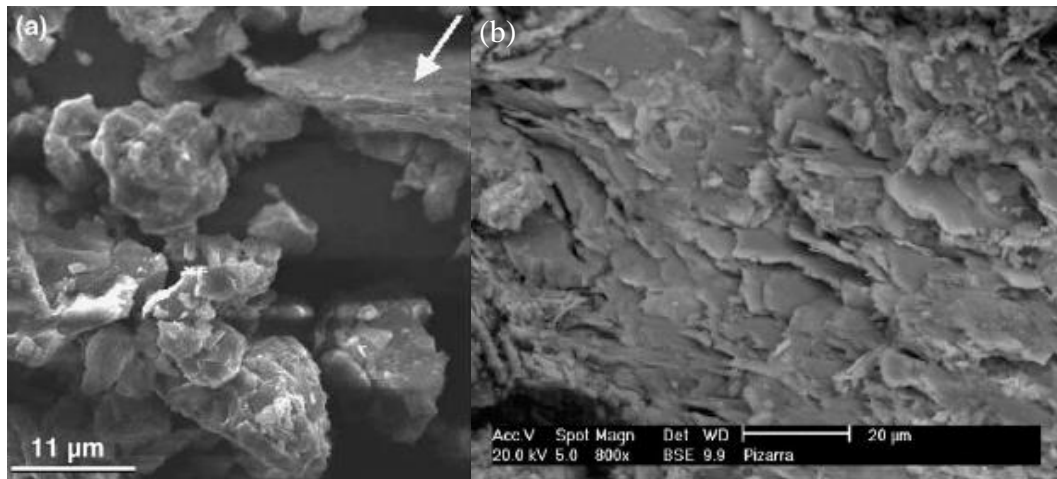


Figura 2.2 – (a) Micrografia MEV das Partículas de Pó de Ardósia (Fonte: Mansur *et al.*, 2006) (b) Micrografia MEV de Ardósia Moída (Fonte: Barluenga e Olivares, 2010)

2.1.1 Aplicações de Resíduo de Ardósia

Há potencial de uso do resíduo de ardósia em inúmeras aplicações na engenharia, podendo ser utilizado tanto como pó quanto como brita, sendo a forma adequada dependente do tipo de utilização destinada. São diversas aplicações relatadas, como agregados, em pavimento asfáltico, insumo para fabricação de cimento, na indústria cerâmica para a fabricação de tijolos e telhas, entre outras. Como matéria-prima e insumo para produtos industriais algumas propriedades dessa rocha se destacam: granulação fina dos constituintes minerais, interessante para cerâmica vermelha; homogeneidade química favorável para a composição do cimento; e conteúdo de água intercrystalino que determina a propriedade de expansão térmica das ardósias, possibilitando seu uso para agregados leves (INSTITUTO EUVALDO LODI, 2006 apud CHIODI FILHO e CHIODI, 2014)

Silva (2015) destaca que o uso de rejeitos de ardósia como agregado graúdo em pavimentação asfáltica é dificultado devido à característica lamelar das ardósias, uma vez que a brita gerada a partir dessa rocha apresenta superfícies lisas, dificultando a aderência do aglomerante. No entanto, pode ser utilizada na forma de pó ou brita “0”, tanto para composição do asfalto pré-misturado a frio quanto do asfalto a quente, preferencialmente em vias de baixo volume de tráfego.

Rodrigues *et al.* (2014) estudaram a viabilidade da utilização de resíduo industrial de ardósia como agregado na fabricação de mistura asfáltica do tipo pré misturado a frio (PMF), sendo o traço usualmente utilizado composto por brita zero de calcário, pó de calcário, areia e emulsão. Os resultados mostraram que o agregado de ardósia é mais resistente do que o de calcário, material usualmente empregado para tal utilidade, apresentando também índice de absorção menor, boa resistência à ação do intemperismo e adesividade satisfatória, não ocorrendo deslocamento da partícula em relação à emulsão. O ensaio de granulometria mostrou que há uma melhor distribuição granulométrica do agregado reciclado, o que promove um melhor intertravamento entre os agregados constituintes do concreto, contribuindo para a estabilidade do revestimento. Foi possível a obtenção de traço de mistura asfáltica PMF para emprego em pavimentação de baixo custo, com proporção de 80% de brita 0 de resíduo de ardósia e 20% de pó de ardósia. Trechos experimentais executados e com cerca de quatro anos de utilização apresentaram comportamento satisfatório, sem degradação prematura. Além das vantagens

físicas, os autores destacaram a vantagem econômica do uso de os resíduos, sendo o traço de PMF com ardósia cerca de 32,5% mais econômico que o traço usual de calcário.

Um caso de sucesso da aplicação de rejeito de ardósia em asfalto a quente usinado foi o empreendimento realizado pela Construtora EGESA – Engenharia S. A. em parceria com a mineradora Micapel Slate, de 2006 a 2007, que utilizou cerca de 300.000 toneladas de brita zero de ardósia no recapeamento de um trecho de 230km da BR-040 que liga os municípios de Felixlândia e João Pinheiro, em Minas Gerais (MICAPEL SLATE, 2016). Na Figura 2.3 tem-se um trecho dessa rodovia já concluída.



Figura 2.3 – Trecho da BR-040 com Utilização de Brita Zero de Ardósia (Fonte: MICAPEL SLATE, 2016). Disponível em: www.micapel.com

A Micapel Slate (2016) destaca que a Construtora EGESA cumpriu todas as determinações técnicas, sendo a utilização da brita reciclada aprovada pelo DNIT (Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transporte) e comprovando a semelhança da qualidade da ardósia em relação às rochas geralmente utilizadas. A estrutura lamelar não tornou inadequado seu uso em pavimento de rodovia de pequeno porte e representou uma economia de aproximadamente 30% para a empresa de engenharia. (MICAPEL SLATE, 2016). Segundo a área técnica da obra a brita zero de ardósia pode ser utilizada da mesma forma que a brita de outras rochas e pode ser empregada em todos os aspectos da pavimentação rodoviária, bem como nas chamadas obras de arte, em obras de drenagem de água, canaletas, e, também, em grandes pátios de fábricas, em parques de estacionamento, sarjetas, lajes, na construção civil, desde casas residenciais a grandes prédios.

A Holcim S/A desenvolve estudos sobre o uso de ardósia no cimento, testando a utilização do material na produção do cimento CPIV (pozolânico). Chiodi Filho e Chiodi (2014) realizaram visita a uma unidade da empresa onde se verificou que cerca de 1000 t/mês de ardósia participavam em 5% da composição do cimento CPIV. É estudada também a possibilidade de adição do resíduo de ardósia no cimento CII-Z, uma variedade de CII com pozolana. Estão sendo realizados testes de durabilidade, estabilidade e comportamento a longo prazo, principalmente referente à ocorrência de reações álcali-agregados. As pesquisas da Holcim S/A ainda buscam definir a melhor forma de utilização e quantidade de adição adequada. A empresa destacou que todas as pesquisas são realizadas somente pelo setor privado, que não recebe nenhum apoio ou participação do setor público, o que não incentiva o compartilhamento de novas informações técnicas. São necessários, segundo a empresa, incentivos fiscais e econômicos que tornem atrativa a reciclagem desses materiais e a atuação de instituições federais e estaduais no âmbito das pesquisas, adequando seus estudos às demandas das indústrias consumidoras

Carrusca *et al.* (2001) estudaram o aproveitamento de resíduos de ardósia na forma de pó como insumo na fabricação de cimento, pesquisa implementada na fábrica de cimento Holdercin Brasil S/A. Foram coletadas aparas de ardósia em Papagaios - MG, que foram britadas e, posteriormente, moídas. Os testes desenvolvidos tiveram como finalidade aproveitar esse material em substituição da argila na composição primária da farinha para fabricação do clínquer e, conseqüente produção de cimento. Foram produzidas três farinhas, compostas de calcário, argila e ardósia em proporções variadas.

Inicialmente, os testes de laboratório realizados pelos autores apontaram propriedades químicas (composição química e perda ao fogo) semelhantes dos resíduos de ardósia e da argila convencionalmente usada. As análises das farinhas de cru desenvolvidas (matéria-prima que origina o clínquer) também determinaram semelhança da composição química entre elas. Os autores comprovaram ainda através de testes de moagem e ensaios granulométricos, um maior rendimento na cominuição da farinha constituída apenas de calcário e ardósia. Segundo Carrusca *et al.* (2001) a finura das farinhas cruas é o um dos fatores mais importantes que influencia na aptidão à clinquerização, ou seja, na qualidade de produção do clínquer. Quanto mais fina a farinha, mais fácil é a queima, menor é a temperatura de clinquerização e, com isto, menor é o consumo de energia. Dessa forma, os autores certificaram a possibilidade de uso de resíduo de ardósia na forma de pó como substituição da argila na constituição da farinha de cru.

O rejeito de mineração de ardósia também tem aplicações como insumo para material cerâmico. Oliveira *et al.* (2000) em sua pesquisa afirmaram que as ardósias conservam a composição química dos folhelhos argilosos ou argilitos dos quais se originaram, esperando que, quando submetidas a tratamento térmico, desenvolvam propriedades cerâmicas, assim como os materiais argilosos o fazem. Foram investigadas as propriedades físicas de interesse cerâmico de rejeitos moídos de ardósia, verificando-se a presença de propriedades cerâmicas comparáveis às argilas usualmente utilizadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha e revestimentos de base vermelha, comprovando a adequação do material à essa finalidade.

No estudo de Oliveira e Rodrigues (2001) foi proposto o uso dos rejeitos sólidos moídos e da lama seca desagregada do beneficiamento em misturas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha de construção civil, como blocos de alvenaria. Amostras de resíduos de diferentes variações cromáticas foram britadas e moídas e o efluente líquido apenas submetido à secagem. Os rejeitos de ardósia foram classificados como materiais não plásticos, característica que os torna inadequados para serem utilizados como única matéria prima para cerâmica, uma vez que seu baixo poder de coesão prejudica a conformação de um corpo com resistência mecânica à verde (antes da queima) suficiente para permitir o seu manuseio ao longo do processo de fabricação. Logo, é necessário que seja misturado com argilas com alto poder de agregação. Após a queima a ardósia adquire a cor vermelha, limitando sua utilização para placas de base vermelha ou fabricação de tijolos e telhas, não podendo ser utilizado em massas de cor clara.

Nas misturas desenvolvidas na pesquisa de Oliveira e Rodrigues (2001) o limite máximo de adição de pó de ardósia foi de 40% nos corpos de prova conformados, a partir do qual desenvolveram-se defeitos de conformação. Foi observado que adições crescentes do pó de ardósia ocasionaram a diminuição da resistência mecânica e um ligeiro aumento da absorção d'água e da porosidade aparente. No entanto, todas as misturas apresentaram valores de absorção d'água adequados às especificações das normas ABNT e nas misturas com adições de até 40% de resíduo foi possível obter corpos cerâmicos em boas condições e adequados às especificações dos produtos. Os autores destacaram também que o material moído apresentou granulometria adequada para fabricação das misturas, porém o pó de ardósia obtido através da secagem e desagregação da lama do beneficiamento da rocha é um material mais promissor para emprego em cerâmica, uma vez que dispensa a operação de moagem.

Palhares *et al.* (2012b) também realizaram estudos referentes ao uso de pó de ardósia, proveniente do processo de extração da rocha, na fabricação de massas cerâmicas para uso em tijolos estruturais. Foram moldadas pastas cerâmicas com substituição de 20% da argila pelo resíduo, resultando em um aumento de 41% na resistência mecânica das peças produzidas e redução nos níveis de absorção de água e retração. O aumento da temperatura de queima provocou índices ainda menores de absorção e retração, uma vez que essa elevação promove a formação de fase vítrea, responsável pelo fechamento dos poros e ocasionando a diminuição da absorção de água na peça. A pesquisa sugere que esses resíduos melhoram a permeabilidade das peças melhorando os processos de secagem e queima, indicando que podem ser empregados na fabricação de materiais cerâmicos, uma vez que desenvolvem propriedades adequadas aos produtos de cerâmica vermelha.

Chiodi Filho e Chiodi (2014) fizeram um levantamento nas indústrias cerâmicas de Papagaios e cidades vizinhas para descobrir o motivo do incipiente uso do resíduo em massas cerâmicas para fabricação de produtos como lajotas, telhas e tijolos estruturais de alvenaria. Segundo a Cerâmica Pássaro Verde já foi testada a utilização da lama proveniente da serragem de ardósia, mas dois problemas prejudicaram a reciclagem: a presença de pedriscos, fazendo com que necessite de peneiramento para que não danifique o tijolo no momento de corte; e não aceitação da cor do tijolo após a queima pelos clientes, viabilizando o uso do material apenas para produtos que receberão argamassa e/ou pintura. A restrição à cor dos produtos de origem da região se deve ao fato da argila usualmente utilizada ser mais clara e mais apreciada pelos consumidores. No entanto, foi destacado que não há nenhuma restrição relativa ao desempenho físico-mecânico dos produtos reciclados, que podem compor até 40% da massa.

A ardósia termicamente expandida também tem potencial de utilização na construção civil. A North Carolina Stalite Co., situada nos EUA, produz e comercializa agregados leves para uso em diversas aplicações (NORTH CAROLINA STALITE CO, 2016). Todos os produtos comerciais da empresa são obtidos a partir de processos de expansão térmica de rocha ardósiana. A Figura 2.4 ilustra alguns artefatos elaborados a partir desse material. Buscando subsídios para reciclagem dos resíduos produzidos na região de Papagaios/MG, alguns testes preliminares foram realizados com amostras de ardósias pretas e cinzas (Figura 2.5), sendo os níveis de expansão térmica considerados impressionantes. Chiodi Filho e Chiodi (2014) consideram o resultado promissor como uma opção para reutilização dos rejeitos da mineração mineira de ardósia.



Figura 2.4 – Artefatos de Concreto Fabricados com Agregados Leves Obtidos a partir de Ardósia Termicamente Expandida no Pátio da Stalite Co. (Fonte: Chiodi Filho e Chiodi, 2014)



Figura 2.5 – Aspecto da Ardósia Cinza de Minas Gerais Moída e Expandida na Empresa Stalite Co. (Fonte: Chiodi Filho e Chiodi, 2014)

A North Carolina Stalite Co. produz os agregados leves a partir do aquecimento e expansão térmica da ardósia britada em temperatura aproximada de 1200°C em forno rotativo. O material expandido é então britado e classificado por tamanho de acordo com a aplicação, que pode ser em concreto estrutural, peças de alvenaria, capeamento asfáltico (misturados ao betume), carga leve em aplicações geotécnicas, etc. (CHIODI FILHO e CHIODI, 2014).

A North Carolina Stalite Co. (2016) destaca ainda que, no concreto estrutural o agregado leve de ardósia se mostra igual ou melhor que agregados leves comumente usados, sendo capazes de produzir concretos com altas resistências, cerca de 82,7 MPa, e com cerca de 30% do peso unitário normal. Isso é possível devido à absorção baixa e a alta resistência das partículas. A alta adesão e compatibilidade com a pasta de cimento reduz microfissuras e aumenta a durabilidade e a baixa absorção facilita a mistura dos concretos leves com o agregado e seu bombeamento a longas distâncias e alturas elevadas. Destaca-se ainda que peças de alvenaria

produzidas com a Stalite são significativamente mais leves, cerca de 30%, e de mais fácil instalação. Com isso, as paredes de alvenaria são mais leves e podem ser construídas em menor tempo. As peças apresentam ainda absorção acústicas e resistência ao fogo.

Frías *et al.* (2013) avaliaram a influência da ativação térmica da ardósia em seu comportamento pozolânico. Os resíduos foram ativados termicamente a diferentes temperaturas, sendo o comportamento pozolânico estudado em um sistema pozolana/hidróxido de cálcio (cal) utilizando os resíduos sólidos após aplicação de um método químico acelerado por 28 dias. O teor de cal fixada foi calculado como a diferença de concentração de CaO entre solução de cal saturada original e a solução ao final do tempo de reação. Todas as amostras de resíduo de ardósia ativado apresentaram atividade pozolânica. As análises confirmaram ainda que a maior parte das fases hidratadas durante a reação pozolânica no sistema pozolana/cal consistia em géis de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que no cimento conferem resistência mecânica. Todos os resultados, de acordo com os autores, suportam a viabilidade do uso de resíduo de ardósia como adição pozolânica.

Em trabalho posterior, Frías *et al.* (2014), estudaram os aspectos técnicos de matrizes de cimento preparadas com 10% e 20% de cinza de ardósia termicamente ativada. Foi observado, em relação às propriedades reológicas, um aumento de 8,8% na demanda de água de argamassas de cimento produzidas com 20% de resíduo ativado, comportamento que pode ser explicado pela alta finura do material em relação aos grãos de cimento, além de uma redução de 11,3% na consistência. Foi realizado teste de expansão, não sendo observada alteração na solidez das matrizes produzidas, ou seja, a adição não alterou o volume das matrizes. As peças produzidas foram submetidas à ensaio de compressão mostrando que as argamassas de referência apresentaram resistência maior, no entanto, todas as argamassas apresentaram valores de resistência à compressão aos 28 dias superiores aos recomendados pelas normas europeias. O resultado é semelhante aos obtidos com pozolanas industrialmente utilizadas, segundo os autores. De modo geral, segundo Frías *et al.* (2014) o uso do resíduo de ardósia ativado em matrizes de cimento é tecnicamente viável.

De acordo com o Instituto Euvaldo Lodi (2006), citado por Chiodi Filho e Chiodi (2014), os agregados graúdos de ardósia não são adequados para utilização como adição em concreto, uma vez que não atendem às características necessárias especificadas na norma ABNT NBR 7211: 2009 e ao cálculo do índice de forma descrito pela ABNT NBR 7809:2005, devido à

lamelaridade típica da rocha que oferece baixa aderência com o aglomerante. Segundo o instituto, a presença dessas superfícies lisas faz com que a ardósia não garanta índices adequados de resistência final para o concreto estrutural, tanto pela falta de adesividade quanto pela fragmentação físico - mecânica. No entanto, de acordo com Silva (2015), é viável o uso em forma de pó ou brita “0”. O autor destaca ainda que, para uso em concreto com funções estruturais é necessário estudo da composição do resíduo e controle da qualidade do produto final, devido à heterogeneidade das pilhas nas áreas de extração e à possível presença de materiais prejudiciais como aqueles que contém mica, ferruginosos e argilominerais expansivos que provocam instabilidade e rachaduras ao se expandirem.

Em pesquisa de Oti *et al.* (2007a, 2007b, 2010) *apud* Oti *et al.* (2010) foram estudadas as propriedades e microestrutura de concretos com incorporação de agregados de resíduo de ardósia. A investigação experimental combinou diferentes tamanhos de agregados e na forma de pó, sendo a mistura de controle produzida com agregado de calcário. Os resultados sugeriram que todas as misturas foram trabalháveis, com teste de slump apresentando consistência recomendada. O módulo elástico da mistura de controle foi maior que o da mistura com melhor resistência mecânica, devido à melhor ligação entre as partículas de calcário, uma vez que a ligação interfacial depende das características superficiais do agregado graúdo (textura superficial áspera) e da resistência da pasta. Ainda segundo os autores, o valor mais alto de resistência à compressão aos 28 dias foi atingido pela mistura de controle, seguido de perto pela mistura com agregados de 10mm e 4mm. Os piores resultados foram atingidos pelas misturas que continham agregados de ardósia de 20mm, devido à natureza laminar da rocha que resulta em baixas forças de ligação na matriz. Ficou destacado que, mesmo que um grão seja resistente, se ele não está bem cimentado ele se torna frágil, prejudicando a resistência. O estudo concluiu que há potencial para uso do agregado reciclado como substituição do agregado de calcário para aplicações na engenharia civil.

Apesar de apresentar características de materiais pozolânicos, como constituição formada basicamente de silicatos e aluminatos e finura elevada, são poucas as pesquisas encontradas na literatura envolvendo o resíduo fino de ardósia e seu uso como adição mineral em materiais cimentícios, buscando produzir materiais alternativos em substituição aos convencionais. Barluenga e Olivares (2010) em seu estudo produziram pastas substituindo-se 75, 80 e 85% do cimento por ardósia moída, oriunda de resíduos de pedreiras da Espanha, de forma a provar a capacidade de reação e a formação de produtos de ligação reativos estáveis entre o rejeito e o

cimento. Os autores utilizaram a Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS/EDX) para analisar a interface do cimento-ardósia moída. O espectro de EDX (Figura 2.6) e a quantificação (Tabela 2.4) mostraram compostos com alto teor de cálcio e óxido de silício, oriundos do cimento hidratado e da ardósia, respectivamente, demonstrando a existência de atividade química entre a ardósia e o cimento e confirmando a presença de produtos de ligação reativas estáveis entre eles. A atividade química do pó de ardósia descrita por Barluenga e Olivares (2010) suporta o objetivo da pesquisa dos autores, que a inclusão desses resíduos implica em uma valorização desse material, evitando sua eliminação e disposição.

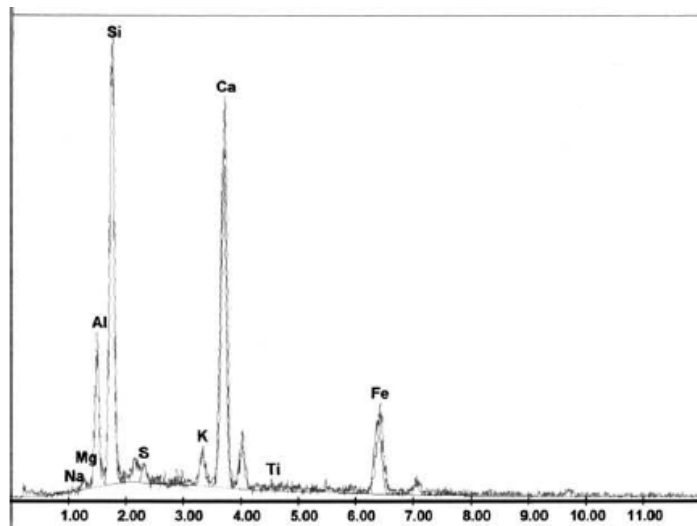


Figura 2.6 – Resultado da Análise EDX da Interface Cimento-Ardósia (Fonte: Barluenga e Olivares, 2010)

Tabela 2.4 – Quantificação EDX das Amostras (Fonte: Barluenga e Olivares, 2010)

Elemento	Ardósia	Cimento hidratado	Interface ardósia-cimento
Na	0,71	0,50	0,01
Mg	1,38	1,62	1,36
Al	25,20	2,36	12,14
Si	46,83	12,50	33,38
Si	0,00	2,61	1,64
K	14,67	2,21	2,84
Ca	2,16	69,67	30,94
Ti	0,68	0,00	0,68
Fe	8,36	3,02	17,01

As alternativas encontradas na literatura para a uso dos resíduos gerados na produção de ardósia fortalecem a ideia de que é possível que esse material funcione como matéria-prima na

construção civil, melhorando o aproveitamento econômico dos produtores e beneficiadores de ardósia. Além das vantagens ao meio ambiente, uma vez que seria reciclado um material residual que apenas se acumula nas proximidades das jazidas e impacta negativamente o ecossistema.

2.2 Hidratação do Cimento Portland

O processo de hidratação do cimento Portland evolui com o tempo, atingindo de 70 a 80% de grau de hidratação aos 28 dias de cura e praticamente se concluindo aos 365 dias. De forma geral, a reação de hidratação consiste na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado, etringita, monosulfaluminato de cálcio hidratado e do hidróxido de cálcio, a partir da reação dos compostos do cimento (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) com a água. (TAYLOR, 1997). Silva e Liborio (2002) destacam que em pastas de cimento hidratadas a fase C-S-H constitui de 50 a 60% do volume de sólidos, o hidróxido de cálcio (CH; portlandita) constitui de 20 a 25% e os sulfoaluminatos de cálcio de 15 a 20%.

Os silicatos de cálcio, alita (C_3S) e belita (C_2S), reagem com a água gerando produtos amorfo (silicatos hidratados de cálcio ou C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio (CH), também chamados de portlandita. Segundo Taylor (1997), a alita reage de forma mais rápida e é fundamental por endurecimento e ganho de resistência mecânica. A belita reage de forma mais lenta, contribuindo para o desenvolvimento da resistência em idades mais longas. O ganho de resistência promovido por esses silicatos se equilibram em um ano. O C-S-H gerado é responsável pela coesão da matriz cimentícia, resistência e durabilidade ao longo do tempo. Já o CH produzido se cristaliza em escamas hexagonais (portlandita) e contribui pouco para a resistência, além de prejudicar a resistência química. A Figura 2.7a mostra a morfologia fibrilar e amorfa do C-S-H. A micrografia da portlandita (CH) é mostrada da Figura 2.7b, apresentado cristais hexagonais em forma cristalina e prismática.

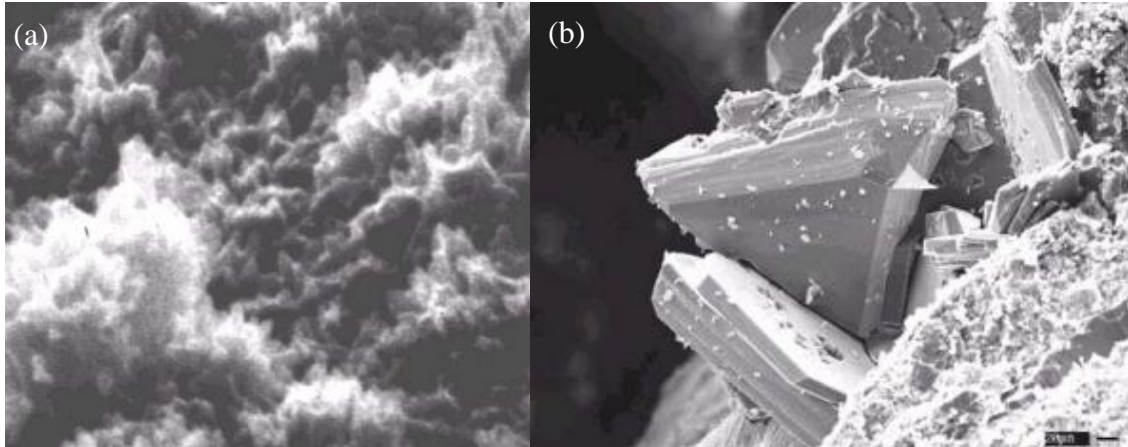


Figura 2.7 – (a) Morfologia do C-S-H (Fonte: Melo, 2009) (b) Morfologia da Portlandita/CH (Fonte: Melo, 2009)

Os compostos aluminatos de cálcio (principalmente o C_3A) reagem com gesso e água, imediatamente ao entrarem em contato com água, gerando de maneira gradativa etringita ($C_6AS_3H_{32}$), monossulfato hidratado de cálcio e aluminatos de cálcio hidratados. A etringita assume formas aciculares (agulhas) e, segundo Mehta e Monteiro (1994), é responsável pelo fenômeno de pega, enrijecimento e resistência inicial. Pode se decompor em monossulfato hidratado ao se tornar instável. A morfologia da etringita é representada na Figura 2.8, em forma de bastões ou pequenas e espessas agulhas.

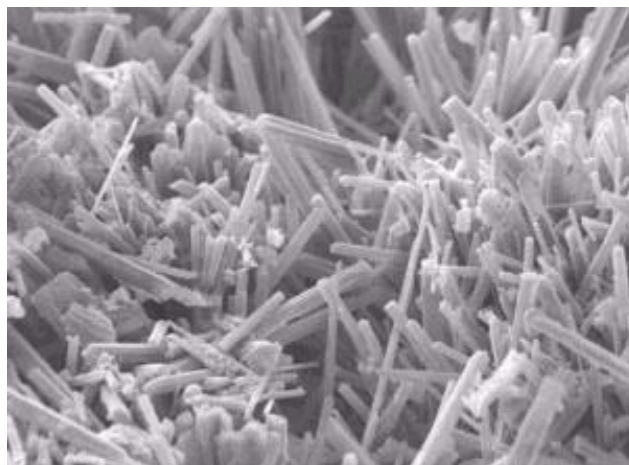


Figura 2.8 – Morfologia da Etringita (Fonte: Melo, 2009)

O ferroaluminato (C_4AF , brownmillerita ou ferrita) apresenta baixa reatividade hidráulica, contribuindo para a resistência a corrosão química e cor acinzentada do cimento (SILVA, 2011).

Segundo Silva (2011) teores de cal livre acima de 2% são indesejáveis no clínquer Portland, podendo causar expansão no cimento Portland. Quando hidratada, transforma-se em portlandita (CH), provocando um crescimento da ordem de 97,6% no volume.

Na Figura 2.9 tem-se uma micrografia MEV de uma pasta de cimento onde é possível identificar os principais compostos formados durante a hidratação do cimento Portland.

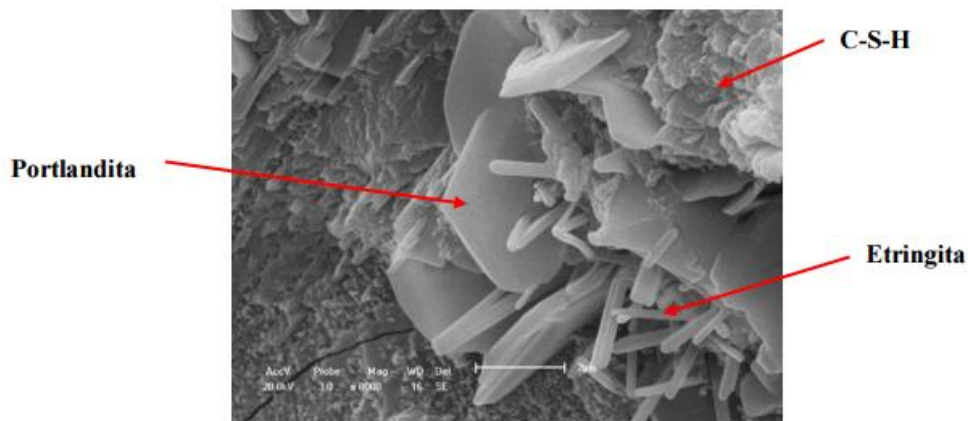


Figura 2.9 – Morfologia de Pasta de Cimento Portland Mostrando os Principais Compostos Formados (Fonte: Melo, 2009)

2.3 Pozolanas

2.3.1 Conceituação e Classificação

A ABNT NBR 12653/2012 conceitua materiais pozolânicos como materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. Segundo sua origem, podem ser:

- Naturais: de origem vulcânica ou sedimentar, com atividade pozolânica;
- Artificiais: subprodutos de atividades industriais ou proveniente de tratamento térmico, com atividade pozolânica;
- Argilas calcinadas entre 500° e 900°, com atividades pozolânicas;
- Cinzas volantes: produto da combustão do carvão, com atividade pozolânica;
- Outros materiais não tradicionais, como escórias siderúrgicas ácidas, rejeito de carvão mineral, cinzas de materiais vegetais.

A classificação das pozolanas é apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Classificação das Pozolanas (Fonte: ABNT NBR 12653:2012).

Classes das pozolanas	
Classe N	Pozolanas naturais e artificiais
Classe C	Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral
Classe E	Qualquer pozolana que difira das classes anteriores

Os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com alguns requisitos físicos estabelecidos pela NBR 12653: 2012, conforme apresentado na Tabela 2.6. Nos ensaios de resistência mecânica e caracterização física realizados em um material a ser estudado, esses requisitos são exigências a serem satisfeitas.

Tabela 2.6 – Requisitos Físicos dos Materiais Pozolânicos (Fonte: ABNT NBR 12653:2012)

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira com abertura de malha de 45 µm	≤ 34%	≤ 34%	≤ 34%
Índice de atividade pozolânica			
- Com cimento aos 28 dias em relação ao controle	≥ 75%	≥ 75%	≥ 75%
- Com a cal aos 7 dias	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa
- Água requerida	≤ 115%	≤ 110%	≤ 110%

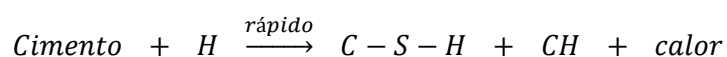
A Tabela 2.7 apresenta a composição química elementar de algumas adições pozolânicas conhecidas, sendo o alto teor de SiO₂ característica comum a elas. A incorporação dessas adições minerais pode trazer uma redução do custo do produto final para aplicações em engenharia civil.

Tabela 2.7 - Análise Química de Materiais Pozolânicos Conhecidos (Fonte: Raisdorfer, 2015)

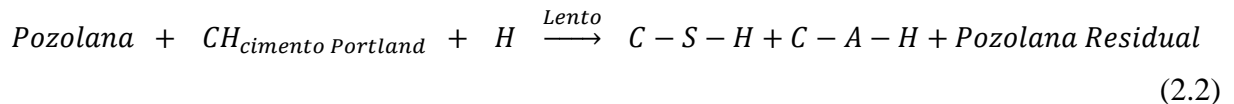
Composição Química (%)	Amostras			
	Cinza de Casca de Arroz	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza Volante
SiO₂	88,94	45,86	92,49	57,80
K₂O	4,18	-	2,76	3,00
Fe₂O₃	0,11	3,90	0,13	6,20
CaO	1,10	0,14	0,51	1,60
Al₂O₃	2,42	46,05	1,91	26,30
P₂O₅	0,24	-	-	0,10
TiO₂	-	2,22	-	1,30
SO₃	2,08	1,69	2,08	0,30
MgO	-	-	-	0,80
ZnO	0,01	0,01	0,02	0,09
MnO	0,88	0,01	0,07	0,09
CuO	0,02	0,01	0,02	-
Rb₂O	0,02	0,01	0,01	0,10
Tm₂O₃	0,00	-	-	-
SrO	-	0,01	-	0,10

2.3.2 Reação pozolânica

Reação pozolânica é definida como a reação química entre um material denominado pozolânico e o hidróxido de cálcio, na presença de água originando a formação de compostos hidráulicos (COUTINHO, 2006). Assim, no cimento Portland, o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos reage com a sílica amorfa da pozolana, resultando em uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, C-S-H, que são os produtos mais estáveis do cimento Portland, responsáveis pela resistência e durabilidade das argamassas e concretos (OLIVEIRA *et al.*, 2004). A alumina presente na pozolana reage formando o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), que contribui para a resistência mecânica (TAYLOR, 1997). Para melhor entendimento da reação pozolânica, definida pela Equação 2.2, é válido analisar de forma simplificada a reação de hidratação do cimento Portland, conforme Equação 2.1.



(2.1)



Onde:

CH: Hidróxido de cálcio

H: Água

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

C-A-H: Aluminato de cálcio hidratado

A reação pozolânica acontece lentamente, logo, as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência são lentas (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A avaliação de seu progresso é usualmente avaliada pela redução da concentração de hidróxido de cálcio livre no sistema (MASSAZZA, 1993).

2.3.3 Benefícios da Utilização de Materiais Pozolânicos

O uso de materiais pozolânicos pode ocorrer de duas formas: como adição ao cimento Portland em sua fabricação, originando os cimentos compostos, ou como adição ao concreto. Independente da forma de utilização, obtêm-se como resultado final uma modificação da estrutura da pasta, uma vez que a adição mineral interage química e fisicamente com os produtos de hidratação do cimento Portland (SILVA, 2010 apud GOBBI 2014). Cordeiro (2006) define as adições como materiais utilizados em conjunto ao cimento Portland de forma a proporcionar um desempenho tecnológico diferenciado a produtos cimentícios. Segundo o autor, seu uso pode trazer redução dos custos de produção, dado que os aditivos minerais são normalmente gerados a partir de resíduos industriais e agroindustriais. Em adição às vantagens econômicas têm-se as vantagens tecnológicas, de melhoria das propriedades, e a possibilidade de redução dos impactos ambientais com a reciclagem desses resíduos.

Algumas características são conferidas a concretos e argamassas em função do uso de pozolanas como adição (GUEDERT, 1989 apud SANTOS, 2006):

- Menor calor de hidratação devido a troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);

- Melhor resistência ao ataque ácido em razão da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 de menor basicidade;

- Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

A substituição do cimento por materiais pozolânicos promove a redução do calor de hidratação devido a menor quantidade de clínquer e à hidratação lenta da reação pozolânica, resultando em menor liberação de calor durante as reações químicas de hidratação e promovendo melhoria na resistência a fissuração térmica.

Durante a atividade pozolânica os compostos quimicamente ativos da pozolana ao reagirem com o hidróxido de cálcio, produzido durante a hidratação dos silicatos do cimento Portland, formam novos produtos hidratados. O consumo desse hidróxido de cálcio possibilita uma estrutura química e mecanicamente mais resistente, posto que esse produto de hidratação pouco contribui para a resistência da pasta de cimento e é o primeiro a ser solubilizado e lixiviado pela água (CORDEIRO, 2006).

A reação álcali-agregado (ou álcali-sílica) é definida como a interação entre as partículas silicosas de agregados com álcalis do cimento Portland, o que pode provocar expansão e/ou fissuração da matriz. A substituição de parte do cimento por pozolana reduz a quantidade total de álcalis e promove um consumo de parte dos álcalis pela reação pozolânica, diminuindo a quantidade disponível para reagir com os agregados reativos. Com isso, ocorre uma melhoria na resistência à fissuração e, conseqüentemente, na durabilidade (NETTO, 2006 *apud* MEHTA, 1987).

Além do efeito químico, promovido pela reação pozolânica, pode ocorrer o efeito ‘filler’, consequência da maior compacidade conferida à mistura pela inclusão de partículas finas e ultrafinas do aditivo mineral. A incorporação de adições em materiais cimentícios promove o preenchimento de vazios entre as partículas de cimento, possibilitando um refinamento da rede porosa e diminuindo a permeabilidade (CORDEIRO, 2006).

2.3.4 Efeito da Moagem na Reatividade

Em seu trabalho, Massazza (1993) destaca dois fatores de grande importância na reatividade pozolânica: a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) combinado e os fatores que influenciam a velocidade de combinação. A quantidade de CH combinado depende da natureza e quantidade das fases ativas, da quantidade de sílica amorfa e da relação hidróxido de cálcio-pozolana na mistura. Já a velocidade de combinação está relacionada com a área superficial específica.

As principais fases ativas das pozolanas são a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na forma amorfa, ou seja, para que ocorra reação pozolânica entre materiais pozolânicos e a cal, formando compostos de propriedades aglomerantes, é necessário que o silício e o alumínio estejam em baixo grau de cristalinidade, desordenadas atômicamente. Quanto maior for esse desarranjo estrutural e sua instabilidade em meio básico, de forma mais intensa se manifestará a reação pozolânica (VIEIRA, 2005).

Cordeiro *et al.* (2008) investigaram os efeitos pozolânicos e filler da cinza do bagaço da cana de açúcar (CBCA) em argamassas após moagem por diferentes tempos. Foi destacado que um refinamento na distribuição dos tamanhos das partículas pode aumentar a densidade de empacotamento da mistura, assim como um aumento da área de superfície específica pode melhorar a reatividade. Em relação à atividade pozolânica, os autores observaram que a redução no tamanho das partículas resultou em uma melhora na performance da cinza, ficando claro um aumento significativo do índice de atividade pozolânica com cimento Portland à medida que o D_{50} diminui. No ensaio de resistência à compressão, a resistência aumentou com o aumento do tempo de moagem. Além disso, foi observado pelos autores que substituição do cimento pela cinza provoca uma redução da resistência à compressão nas argamassas com adição em comparação à argamassa de controle. Isso ocorre devido ao efeito diluição, que é continuamente reduzido com o aumento da finura da CCA, alcançando valores de resistência mais próximos ao da argamassa de referência.

O comportamento da CBCA na pesquisa de Cordeiro *et al.* (2008) foi comparado com o comportamento do quartzo de alta pureza, moído até alcançar distribuição granulométrica similar à da cinza. É um material insolúvel e com baixa reatividade, utilizado com a finalidade de igualar o efeito físico (filler) nas argamassas e estimar a real atividade pozolânica. Os resultados de atividade pozolânica mostraram que o quartzo apresenta baixo índice de atividade

pozolânica com cimento (62%), resultado esperado para um material inerte. Já o IAP com cimento para a cinza foi de 81%. Aos 28 dias a diferença de resistência a compressão entre as argamassas de referências (MPC) e as argamassas com quartzo é de 40%, enquanto a diferença das argamassas de controle para as argamassas com CCA é de 20%. A diferença de resistência entre as argamassas com quartzo e as argamassas com cinzas de casca de arroz é atribuída a atividade pozolânica. Os resultados concluíram que a CBCA pode ser classificado como um material pozolânico e que sua reatividade depende significativamente do tamanho das partículas e finura.

Benezet e Benhassaine (1999a, 1999b) em suas pesquisas avaliaram o efeito da dimensão das partículas de quartzo em sua reatividade. O material é conhecidamente inerte devido a sua estrutura cristalina. A atividade pozolânica do material foi avaliada pelo método Chappelle Modificado, que estima o consumo de hidróxido de cálcio, mostrando um aumento da reatividade relacionado ao aumento da área superficial. Os autores concluíram que partículas com diâmetro menores que 5 μm e área superficial maior que 10.000 cm^2/g contribuem fortemente para a atividade pozolânica. A análise mineralógica do quartzo apontou que sua estrutura cristalina não foi modificada durante o processo de moagem, atingindo uma taxa de amorfização máxima de 20%, sendo a finura das partículas explicação suficiente para o aumento da reatividade. Logo, a pozolanidade do pó de quartzo depende da quantidade de partículas nessa faixa de diâmetro.

Nesse contexto, não somente a composição dos compostos afeta a reatividade dos materiais pozolânicos, como também a finura, sendo assim de grande importância a caracterização quanto à granulometria. Sendo um material fino pode apresentar também o efeito secundário de filler, preenchendo os vazios, e a combinação dos efeitos físico e químico fazem com que a pozolana substitua o cimento com vantagem, trazendo grandes contribuições (VIEIRA, 2005; METHA e AITCIN, 1990).

3. MATERIAIS

3.1 Cimento Portland

Como aglomerante para confecção das pastas e argamassas experimentais foi utilizado cimento Portland CPV ARI MAX produzido pela empresa Nacional de acordo com os requisitos da NBR 5733/91, com disponibilidade e custo acessíveis. Os sacos adquiridos foram armazenados em local seco e protegido para preservação da qualidade. Conforme a NBR 5733/91, o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial é obtido através da moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos, sendo também adicionado sulfato de cálcio. É permitida a adição de até 5% de materiais carbonáticos à mistura. Algumas propriedades físicas do cimento Portland CPV ARI MAX referentes a análises de setembro de 2016 estão descritas na Tabela 3.1 apresentada a seguir.

Tabela 3.1 – Propriedades Físicas do Cimento Portland CP V ARI MAX (Fonte: Companhia Nacional de Cimento, 2016)

	Resistência à Compressão (Mpa)		Área Específica Blaine (cm ² /g)	Índice de Finura #75 µm (%)	Resíduo na Peneira #45 µm (%)	Início de Pega (min)	Fim de Pega (min)
	7d	28d					
NBR 5733/91	34	Não aplicável	≥ 3000	≤ 6,0	Não aplicável	≥ 60	≤ 600
CPV ARI MAX NACIONAL	49,4	58,9	4772	0,25	2,44	130	182

Obs. Valores obtidos no Certificado de Ensaio em Cimento, realizado pela Companhia Nacional de Cimento em setembro de 2016 - Sete Lagoas/MG.

A escolha desse cimento se deu em virtude da ausência da adição de pozolanas, afim de que não ocorra influência na avaliação da atividade pozolânica do material em estudo.

3.2 Agregado Miúdo

A areia natural empregada foi seca em estufa e separada nas frações granulométricas grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100), conforme requisitos da NBR 7214/2012. Em seguida, foi armazenada em sacos plásticos, de acordo com a Figura 3.1.



Figura 3.1 – Areia Natural Separada em Frações de Acordo com NBR 7214/2012 (Fonte: Autor)

O procedimento citado foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal de Ouro Preto.

3.3 Álcool Isopropílico

Para a moagem do resíduo no moinho de bolas planetário foi utilizado álcool isopropílico como meio de moagem. O fabricante do insumo é a Sulfal Química.

3.4 Fluorita

A Fluorita (CaF_2) foi utilizada como padrão interno para realização dos ensaios de Difração de Raios X. O Fluoreto de Cálcio Puríssimo é fabricado pela empresa Vetec Química Fina.

3.5 Acetona PA

Acetona P.A. da marca NEON foi utilizada para interromper a hidratação das pastas e dos corpos de prova rompidos da NBR5752/2014.

3.6 Aditivo Plastificante

Para a correção do índice de consistência das argamassas foi usado o aditivo superplastificante comercial de alto desempenho MC-Powerflow 2141, produzido pela empresa MC- Bauchemie.

3.7 Aditivo Químico

Foi utilizado na fase de moagem do resíduo o aditivo químico de cimento EXP 3362 de marca GCP Applied Technologies. É um aditivo com base glicóis.

3.8 Resíduo de Corte de Ardósia

O rejeito em estudo tem origem na jazida da mineradora Mineração Pecuária Morrinhos (MPM Slate), sendo a mina localizada em terreno da Fazenda Morrinhos, na rodovia Papagaios – Pompéu, com acesso na altura do Km 05.

Os blocos de ardósia extraídos na jazida são transportados para serrarias no interior da mina e serrados com discos diamantados resfriados a água. Tanto na extração quanto na serragem dos blocos não são utilizados lubrificantes nas serras. O resíduo fino oriundo da serragem a úmido, na forma de lama, é direcionado através de canaletas no próprio piso de ardósia para tanques de decantação. Não é utilizado nenhum flocculante ou produto químico para a decantação do material. O resíduo coletado dos tanques foi enviado pela empresa MPM Slate lacrado em sacos plásticos e parcialmente seco, como pode ser observado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Resíduo de Corte de Ardósia (RCA) *in natura* (Fonte: Autor)

A amostra foi identificada e armazenada no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC) da UFOP em local seco e protegido. Segundo a MPM Slate, mineradora na qual o resíduo da pesquisa foi coletado, a lama constitui-se um material homogêneo, com baixa contaminação nos tanques e composto basicamente de pó de ardósia e água.

4. MÉTODOS

O planejamento experimental foi desenvolvido com o objetivo de estudar o potencial pozolânico do resíduo de corte de ardósia (RCA) e avaliar o efeito da moagem (ativação mecânica) no material. Inicialmente o rejeito foi beneficiado e caracterizado, de forma a conhecer suas propriedades químicas, físicas, mineralógicas e morfológicas. Na etapa de beneficiamento, após a secagem, foi desenvolvido um plano de moagem de forma a escolher formas e tempos de moagem adequados para estudo da melhoria da reatividade com a redução do diâmetro (granulometria) das partículas, como pode ser observado no organograma da Figura 4.1.

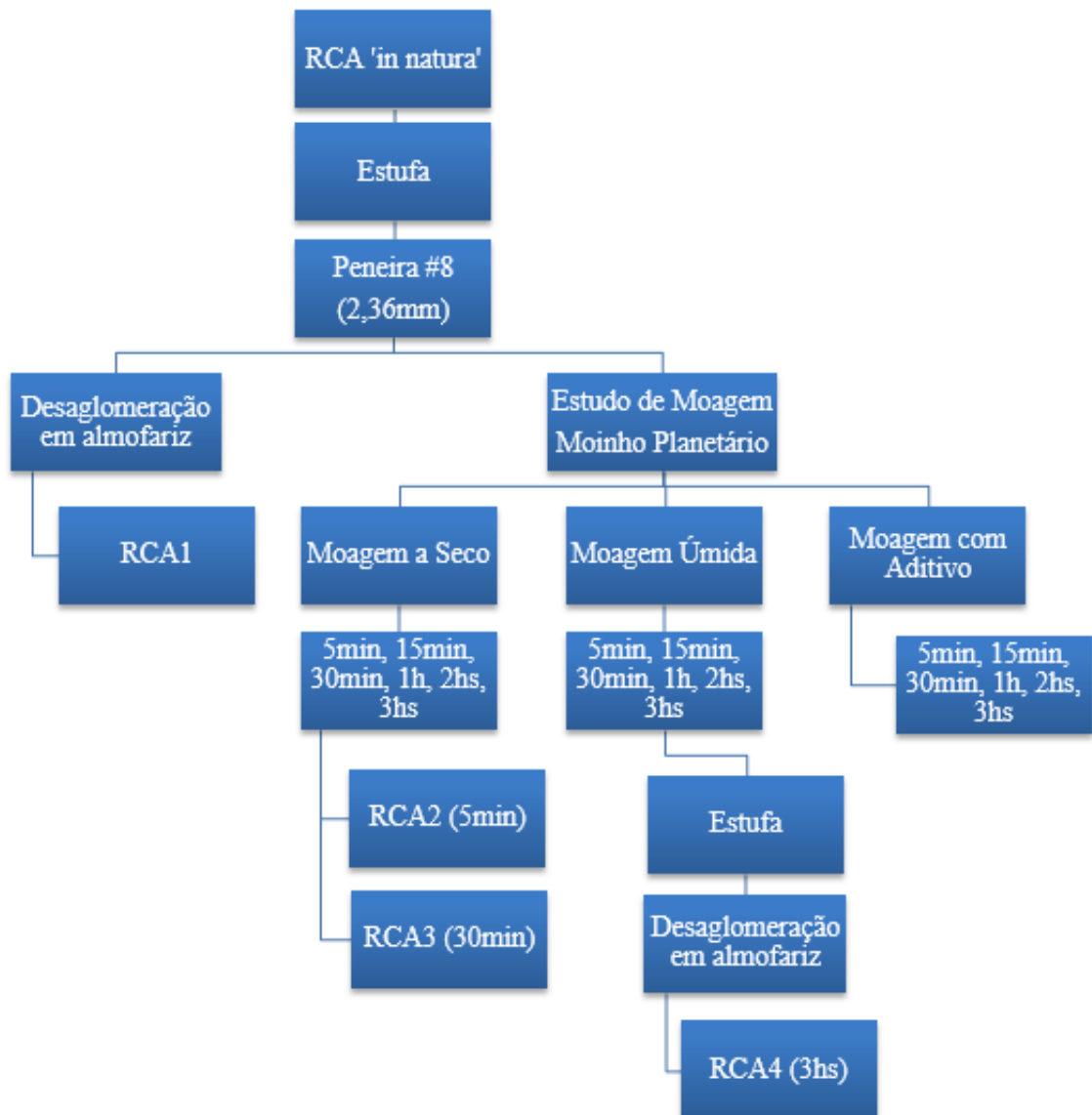


Figura 4.1 – Organograma do Beneficiamento do RCA (Fonte: Autor)

Os resíduos foram moídos a seco, a úmido e com uso de aditivo de moagem. As amostras estabelecidas foram investigadas através de análise química por fluorescência de raios X, análise térmica (TG/DTA), difração de raios X (análise mineralógica quantitativa com refinamento por Rietveld), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), granulometria a laser, determinação da superfície específica pelo método BET e picnometria a Hélio (densidade real). A metodologia utilizada para a caracterização do resíduo e estudo da sua reatividade é apresentada nas Figura 4.2 e 4.3.

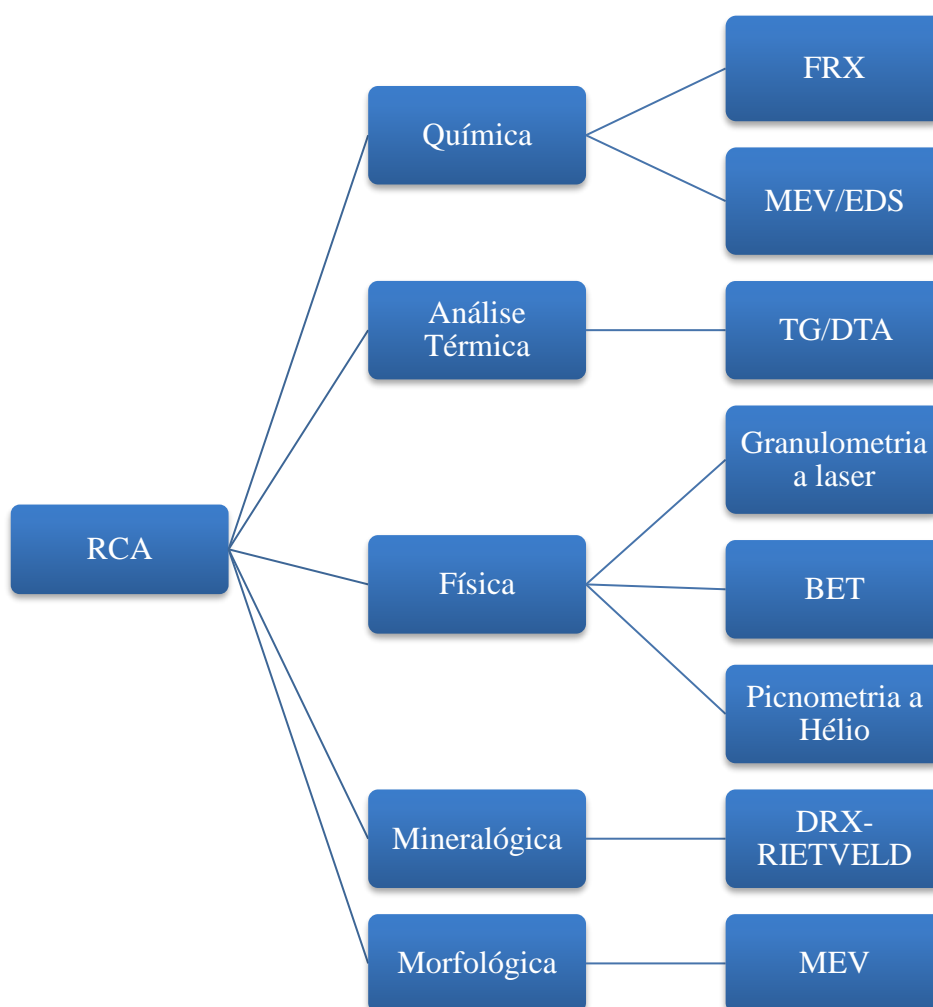


Figura 4.2 – Organograma da Caracterização do RCA (Fonte: Autor)

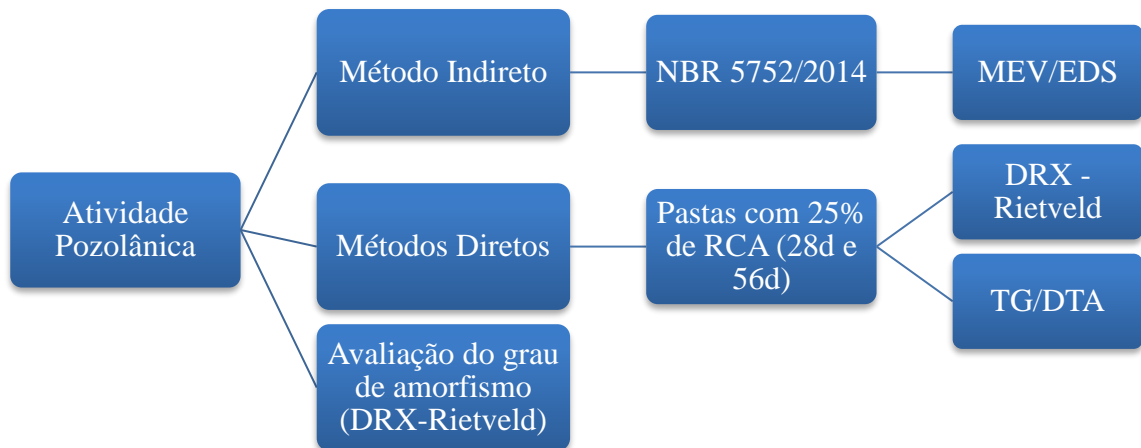


Figura 4.3 – Organograma da Determinação da Atividade Pozolânica do RCA (Fonte: Autor)

A atividade pozolânica dos resíduos moídos pode ser avaliada por diversos métodos, tanto os descritos nas normas técnicas quanto os apresentados em trabalhos acadêmicos. Nessa pesquisa o Índice de Atividade Pozolânica foi obtido através do método indireto do ensaio de resistência à compressão simples (NBR 5752/2014). A microestrutura dos corpos de prova rompidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em associação à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para a determinação do potencial pozolânico foi realizada também a quantificação da fase amorfa das amostras através da difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld (DRX-Rietveld). Por fim, pastas de cimento com adição de RCA foram analisadas através dos métodos diretos de DRX-Rietveld e análises térmicas (TG/DTA), de forma a avaliar os produtos formados na hidratação, o consumo do hidróxido de cálcio e o teor de fase amorfa total.

4.1 Beneficiamento

O resíduo fino proveniente do corte da ardósia no beneficiamento se encontra na forma de lama nos tanques de decantação, formando torrões após a secagem em temperatura ambiente. Para utilização na pesquisa foi proposta a secagem, destorroamento, peneiramento e moagem desse material.

4.1.1 Secagem, Peneiramento e Destorroamento

O resíduo foi seco em estufa por 24 horas a uma temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$, resultando em material sob a forma de torrões (Figura 4.4) que se desfazem facilmente em um pó fino nas mãos. Em seguida foi peneirado na peneira de 8 mesh (2,36mm) de forma a retirar pequenas aparas de ardósia que não se apresentavam na forma pulverizada.



Figura 4.4 – Resíduo de Corte de Ardósia (RCA) Seco em Estufa (Fonte: Autor)

Parte do material foi desaglomerado em almofariz de porcelana configurando a amostra RCA1, como ilustrado na Figura 4.5.



Figura 4.5 – Desaglomeração do RCA em Almofariz de Porcelana (Fonte: Autor)

O restante do resíduo seco e peneirado, mas sem destorroamento, foi submetido ao estudo de moagem a seguir.

4.1.2 Moagem

A etapa de cominuição do resíduo foi realizada com o objetivo de promover um estudo comparativo entre diferentes tempos e métodos de moagem e selecionar amostras de RCA moído para avaliação da influência da redução do diâmetro das partículas (granulometria) na reatividade do material. Sabendo que o rejeito é composto em sua maior parte de sílica e baseando-se nas pesquisas de Benezet e Benhassaine (1999a, 1999b), buscou-se com a moagem cominuir o RCA de maneira a se obter amostra com 90% das partículas (D90) abaixo de 5 μm de diâmetro, ou valores próximos.

Para a realização da etapa de moagem foi utilizado o moinho planetário Retsch PM 100 de alta eficiência, disponível do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFOP, com jarro e corpo moedor de zircônia (Figura 4.6). Foi escolhido utilizar esferas zircônia uma vez que seu desgaste é menor em relação às esferas de aço, causa uma contaminação mínima ao material moído, além de serem mais eficientes na redução do tamanho das partículas (FLORES, 2010).



Figura 4.6 – Jarro e Esferas de Zircônia (Fonte: Autor)

Algumas variáveis são importantes na técnica de moagem, como as características dos corpos moedores (material e tamanho), tempo e velocidade de moagem, meio de moagem (moagem a seco, a úmido, utilização ou não de dispersantes e/ ou meio não aquoso) e a razão entre a carga dos corpos moedores e a massa do pó. No estudo em questão do RCA, o material foi moído de três formas: moagem a seco, moagem úmida e moagem com aditivo. Na moagem a seco apenas o resíduo e as esferas são depositados no jarro. Na moagem com aditivo foi utilizado o aditivo químico EXP 3362 de marca GCP Applied Technologies, geralmente aplicado durante a moagem do clínquer. É um aditivo com base glicóis, cuja finalidade é a redução das forças de

atração entre as partículas e otimização da eficiência de todo o processo de moagem. Na moagem úmida foi utilizado álcool isopropílico como meio de moagem, sendo em seguida a polpa formada seca em estufa a 100 °C por 24h e desaglomerada em almofariz de porcelana. A velocidade de rotação escolhida foi de 200rpm e tempos de moagem de 5min, 15min, 30min, 1hora, 2 horas e 3 horas. Na Tabela 4.1 estão os parâmetros de operação dos estudos de moagem da lama de ardósia.

Tabela 4.1 - Parâmetros de Operação do Moinho Planetário para Estudo de Moagem (Fonte: Autor)

Moagem	Massa de resíduo (g)	Volume de corpo moedor (ml)	Álcool isopropílico	Aditivo (g)	Tempos de moagem
Seca	80g	120ml	-	-	5min, 15min, 30min, 1h, 2hs, 3hs
Úmida	80g	120ml	Suficiente para cobrir esferas e resíduo	-	5min, 15min, 30min, 1h, 2hs, 3hs
C/ Aditivo - 0,5g	80g	120ml	-	0,5g	5min, 15min, 30min, 1h, 2hs, 3hs

O jarro de zircônia possui capacidade de 500 ml e volume útil de 50%, segundo o manual de utilização do equipamento. O volume do corpo moedor adotado foi de 120ml, contendo esferas de zircônia com diâmetros de 20mm, 10mm e 5mm. Dessa forma, o grau de enchimento foi de 24% (razão entre o volume aparente dos corpos moedores e o volume interno do moinho). Para todas as moagens foram moídos 80g de resíduo, sendo que na moagem úmida foi adicionado álcool isopropílico até cobrir as esferas com material e na moagem com aditivo foi adicionado 0,5g de aditivo químico. As quantidades de esferas e de resíduo no jarro foram adotadas de forma que o corpo moedor ocupasse aproximadamente 50% do volume útil disponível (250ml) e a outra metade fosse ocupada por material a ser moído, meio de moagem e aditivo. Além disso, o jarro preenchido não poderia ultrapassar o máximo valor de 7kg do contrapeso do moinho planetário.

4.2 Caracterização das Amostras

As amostras de resíduo de corte de ardósia foram caracterizadas através de sua composição química (FRX/EDS), análise mineralógica (DRX-Rietveld), imagens da microestrutura (MEV),

perda de massa através da análise térmica (TG/DTA) e demais propriedades físicas, tais como tamanho de partícula (granulometria a laser), área superficial (BET) e massa específica (picnometria a Hélio).

4.2.1 Caracterização Física

Inicialmente foi realizada a análise granulométrica em todas as amostras obtidas a partir das moagens e na amostra desaglomerada com a finalidade de observar o tamanho das partículas e selecionar as amostras adequadas para avaliação da reatividade. Foi utilizado o granulômetro a laser Bettersize 2000. Além da amostra destorroada (RCA1) foram selecionadas mais três amostras: Moagem Seca 5 minutos (RCA2), Moagem Seca 30 minutos (RCA3) e Moagem Úmida 3 horas (RCA4). Com as amostras escolhidas foram prosseguidas as caracterizações e análise da pozolanicidade.

A densidade real das amostras de RCA foi obtida a partir da técnica de picnometria a gás Hélio utilizando o equipamento Quatchrome Instruments modelo Multipycnometer. A área superficial específica foi determinada através do método BET de adsorção de nitrogênio, equipamento NOVA 1200e Surface Area e Pore Size Analyser em atmosfera de N₂. Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, DEMET/UFOP.

4.2.2 Caracterização Química

Com a finalidade de caracterizar quimicamente o resíduo de corte de ardósia foram realizados os ensaios de fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada.

4.2.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

Através do Espectrômetro de raios X Epsilon 3^x da PANalytical foi obtida a análise dos elementos constituintes da amostra de rejeito de ardósia. O ensaio aconteceu no LMC² da Universidade Federal de Ouro Preto. Esta técnica permitiu obter uma análise química do RCA, identificando seus principais elementos químicos. Importante ressaltar que essa análise é semi-quantitativa, sendo utilizada a amostra RCA1 (resíduo desaglomerado), passante na peneira de 200mesh (74µm).

4.2.2.2 MEV associado à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi efetuada utilizando o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) VEGA3 da TESCAN do Laboratório Nanolab da REDEMAT/UFOP. O ensaio permitiu a determinação da composição química elementar aproximada do resíduo de corte de ardósia através de uma análise pontual. Foi utilizada a amostra RCA1 (resíduo desaglomerado), sendo demandada a utilização de fita condutora de carbono e vaporização com ouro para realização do ensaio.

4.2.3 Análise Térmica (TG/DTA)

O resíduo de corte de ardósia (RCA1) foi caracterizado através das curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) a partir do analisador térmico DTG-60H Shimadzu, disponível no Laboratório de Materiais de Construção Civil/UFOP. Para execução do ensaio foi utilizada uma faixa de temperatura de 25 a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°/min⁻¹ em atmosfera inerte de nitrogênio.

As análises térmicas foram realizadas com objetivo de caracterizar os resíduos e obtenção de dados relevantes para avaliação da pozolanicidade do material, através da perda de massa e identificação de picos exotérmicos ou endotérmicos associados a faixas de temperaturas, utilizando os intervalos correspondentes à perda de massa do hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. São métodos difundidos para avaliação da atividade pozolânica através da identificação do consumo de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, conhecendo-se seus intervalos representativos.

4.2.4 Caracterização Mineralógica (DRX-Rietveld)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases presentes (minerais) em caráter qualitativo e quantitativo, permitindo a determinação das proporções das fases da mistura. A análise foi realizada no Laboratório Nanolab da REDEMAT/UFOP, equipamento D2 PHASER 2ª Geração Bruker. A configuração para o ensaio foi: 6 a 70° ângulo 2(θ); passo de 0.02°, tempo de passo de 0,8 segundo e velocidade de rotação do spinner de 5rpm.

Foi empregado o método do pó, no qual a amostra pulverizada (abaixo de $74\mu\text{m}$), é fixada a um porta-amostra por prensagem e submetida a um feixe de raios-X. O feixe difratado é detectado e geralmente é apresentado através de picos registrados num espectro de intensidade versus o ângulo, constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. Cada fase cristalina possui um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. A sobreposição do padrão de cada mineral componente forma o difratograma do material analisado, que foi coletado com radiação de $\text{CuK}\alpha$.

A análise e refinamento dos resultados foram executadas através do software X'Pert High Score Plus 3.0 Panalytical, utilizando banco de dados cristalográfico COD (Crystallography Open Database). O teor amorfo das amostras foi determinado a partir da análise quantitativa realizada pelo refinamento de Rietveld dos dados da difração de raios X. Foi necessário uso de 10% em massa de Fluorita (CaF_2) como padrão interno, marca VETEC com 96% de pureza, garantindo homogeneização em almofariz de porcelana durante dois minutos. A fluorita é utilizada em razão de seu difratograma simples, apresentando poucos picos.

4.2.5 Caracterização Morfológica (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) foi utilizada com a finalidade de efetuar a caracterização morfológica do RCA, ou seja, estudo da morfologia das partículas de modo a conhecer melhor as características microscópicas das amostras. Em associação a microscopia eletrônica de varredura foi realizada uma análise elementar semi-qualitativa, possibilitando a determinação da composição química aproximada. O equipamento utilizado foi o VEGA 3 LMH TESCAN, do Laboratório de Microscopia Eletrônica- Nanolab REDEMAT/UFOP, sendo as amostras inicialmente vaporizadas com ouro (metalização).

4.3 Avaliação da Atividade Pozolânica

O estudo da pozolanicidade do resíduo de corte de ardósia foi realizado, inicialmente, através da determinação do teor de amorfo de cada amostra do material, com refinamento dos dados do difratograma de raios X pelo método de Rietveld. A atividade pozolânica do RCA foi também avaliada a partir da análise de sua reatividade com o hidróxido de cálcio produzido na

hidratação do cimento Portland. Através de análises térmicas (TG/DTA) e DRX em pastas de cimento com substituição por RCA foi investigado o teor de hidróxido de cálcio remanescente. A difração de raios X (DRX-Rietveld) determinou também o teor dos produtos da hidratação do cimento com adição de ardósia. Os dados obtidos dos métodos diretos, que monitoram a presença de hidróxido de cálcio e sua variação no tempo ao longo da reação pozolânica, foram correlacionados com os dados obtidos no ensaio de compressão simples descrito na NBR 5752/2014, que se constitui em um método indireto, uma vez que avalia a variação de uma propriedade física.

4.3.1 Avaliação do Grau de Amorfismo

A difração de raios X é uma forma de avaliação da atividade pozolânica, possibilitando a quantificação do teor de fase amorfa de um material. Com isso, foi proposto o estudo do processo de moagem das amostras de resíduo de corte de ardósia quanto a produção de fase amorfa, através da avaliação do grau de amorfismo por difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld.

4.3.2 Avaliação do Teor de Hidróxido de Cálcio em Pastas de Cimento

Como método direto de avaliação da pozolanicidade das amostras de RCA foram produzidas pastas de cimento Portland, sendo avaliadas por análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X com técnica de Rietveld (DRX- Rietveld). Foi utilizado cimento CPV ARI MAX e água potável da rede de abastecimento local. As dosagens estabelecidas estão apresentadas na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 – Dosagem dos Materiais das Pastas de Cimento Portland (Fonte: Autor)

Pasta	Resíduo (g)	Cimento (g)	Água (g)
Referência	0	500	250
PRCA1	125	375	250
PRCA2	125	375	250
PRCA3	125	375	250
PRCA4	125	375	250
PRCA1 - pasta de cimento com Amostra 1 (RCA desaglomerado)			
PRCA2 - pasta de cimento com Amostra 2 (RCA moagem seca 5 minutos)			
PRCA3 - pasta de cimento com Amostra 3 (RCA moagem seca 30 minutos)			
PRCA4 - pasta de cimento com Amostra 4 (RCA moagem úmida 3 horas)			

As pastas foram confeccionadas com fator de substituição do cimento Portland por resíduo de 25%, mantendo valor estabelecido na NBR 5752/2014. Foram executadas quatro pastas com adição de RCA beneficiado e uma pasta de controle apenas com cimento (referência), adotando relação água/aglomerante (cimento + resíduo) de 0,50.

O cimento Portland e as amostras de RCA foram homogeneizados em recipiente fechado por dois minutos, em seguida foi adicionada a água de amassamento e executada mistura manual da pasta por cinco minutos. As amostras foram mantidas em recipientes plásticos, embalados e lacrados para evitar carbonatação. Procedimento ilustrado na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Procedimento de Execução das Pastas de Cimento Portland (Fonte: Autor)

Após período de cura de 28 e 56 dias em câmara úmida a 40 °C as pastas, como ilustrado na Figura 4.8, foram moídas manualmente em almofariz de porcelana e passadas na peneira de 200 mesh (75 μ m). Parte desse material moído foi imediatamente levado para os ensaios DRX e TG/DTA, não sendo necessária a aplicação de procedimento de interrupção da hidratação. Como segurança, no caso de repetição do ensaio em dias posteriores, outra parte das pastas moídas foi imersa em acetona P.A. por três horas e seca em estufa a 60°C por 24 horas, com a finalidade de interromper a reação pozolânica.



Figura 4.8 – Pasta de Cimento Portland após Período de Cura (Fonte: Autor)

Importante destacar que apenas fatores relacionados às características dos resíduos moídos serão levados em consideração, uma vez que relação água/aglomerante, idade de hidratação (28 e 56 dias) e o teor de substituição de cimento pelo resíduo foram fixados nessa análise.

4.3.2.1 Análise Térmica (TG/DTA)

O desempenho das amostras de RCA em relação a sua atividade pozolânica foi avaliado com base no teor de hidróxido de cálcio remanescente nas pastas de cimento hidratadas, determinado através de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC²) DECIV/UFOP utilizando o equipamento DTG-60H da Shimadzu, com um intervalo de temperatura de 25 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹ e atmosfera de gás N₂ a 50 ml min⁻¹.

4.3.2.2 Análise Quantitativa por Difração de Raios X (DRX- Rietveld)

A pozolanicidade das amostras foi determinada com base no teor de portlandita (Ca(OH)₂) e calcita (CaCO₃) das pastas com adição de resíduo de corte de ardósia (RCA), em comparação com os teores obtidos para a pasta de cimento de referência, sem substituição do cimento Portland. A análise quantitativa das fases citadas nas pastas endurecidas foi obtida através de difração de raios X com refinamento de dados pelo método de Rietveld, com equipamento e configurações descritos no item 4.2.4. A análise e refinamento dos resultados foram realizados

utilizando o software X'Pert High Score Plus 3.0 da Panalytical, com dados cristalográficos obtidos no banco de dados COD (Crystallography Open Database).

Para a preparação das amostras submetidas ao ensaio DRX foi necessário um passo adicional em relação ao processo para as análises térmicas (TG/DTA). Cada material moído em almofariz e passado na peneira de 200 *mesh* foi pesado em balança com quatro casas decimais, sendo adicionado a eles 10% em massa de fluorita (CaF_2) como padrão interno e homogeneizados manualmente por cerca de dois minutos.

A partir dos resultados obtidos foram estudados, além do consumo de hidróxido de cálcio, a formação de fases hidratadas e a formação de fase amorfa.

4.3.3 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland (NBR5752:2014)

A determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) das amostras de RCA seguiu de forma adaptada as diretrizes do método de ensaio descrito na NBR 5752:2014. Segundo a norma, o IAP é obtido através da relação entre os valores de resistência à compressão de uma argamassa com substituição de 25% do cimento Portland por pozolana e uma argamassa de referência, produzida com 100% de cimento como aglomerante.

Os materiais empregados foram o cimento Portland CP V-ARI-MAX, areia normal (NBR 7214:2012), água potável da rede de abastecimento local e as amostras de resíduo de corte de ardósia (RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4). Foi escolhido o cimento CPV por não possuir adição de pozolana.

As dosagens das argamassas são detalhadas na Tabela 4.3, sendo utilizado aditivo plastificante na confecção da argamassa controle, de forma a obter um índice de consistência de 225 ± 5 mm. A argamassa de controle foi executada sem adição de RCA, com cimento Portland, areia normal separada em frações, água e aditivo plastificante. Adotou-se o traço 1:3 (cimento : areia) e fator água/aglomerante de 0,48. As outras misturas, ARCA1, ARCA2, ARCA3 e ARCA4 foram produzidas substituindo 25% da massa de cimento pelas amostras de resíduo de corte de ardósia moído RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4, respectivamente.

Tabela 4.3: Dosagem de Material para Moldagem das Argamassas NBR 5752: 2014 (Fonte: Autor)

Argamassa	Cimento (g)	Resíduo (g)	Areia Normal (g)*	Água (g)	Aditivo Superplastificante (g)	IC** (mm)
Referência	624	0	1872	300	16,5	225,1
ARCA1	468	156	1872	300	16,5	239,5
ARCA2	468	156	1872	300	15,0	248,9
ARCA3	468	156	1872	300	15,0	249,7
ARCA4	468	156	1872	300	15,0	250,0

*Separada em quatro frações de 468,0 g da série normal

** Índice de consistência médio

A normatização (NBR 7215:1996 e NBR 5752:2014) não estabelece um índice de consistência desejável para as argamassas. É especificado que o índice de consistência normal das argamassas com adição deve ser mantido em ± 10 mm do obtido com a argamassa de controle, sendo valores superiores admissíveis. A correção do índice de consistência é realizada acrescentando aditivo superplastificante, de forma que se mantém a quantidade de água em todas as misturas. Foi utilizado o aditivo comercial MC Powerflow 2141 da Bauchemie com dosagem entre 0,2 e 5% sobre o peso do cimento, como especificado pelo fabricante.

Cada resíduo foi previamente misturado e homogeneizado com o cimento em recipiente fechado durante dois minutos, de acordo com a NBR 5752:2014. A mistura mecânica dos materiais foi executada em três dias consecutivos com temperatura do ar na sala do laboratório em 24 ± 4 °C e umidade relativa ambiente superior a 50%, como previsto na NBR 7215:1996. As temperaturas e umidades foram, respectivamente, 21,4°C e 82% no primeiro dia, 23,6°C e 71% no segundo dia e 22,8°C e 73% no terceiro dia. Foi utilizada argamassadeira automática VC 370 Fortest, sendo o procedimento de mistura das argamassas e ensaio de consistência normal na mesa (Figura 4.9) realizados conforme a NBR 7215:1996.



Figura 4.9 – Ensaio de Determinação do Índice de Consistência na Mesa (Fonte: Autor)

Foram moldados seis corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura de cada mistura referenciada na Tabela 4.3, permanecendo dentro dos moldes por 24 horas em câmara úmida a temperatura de 40°C. Terminado o período inicial de cura foram retirados das formas, identificados e imersos em tanque de água saturada de cal (hidróxido de cálcio) da câmara úmida por 27 dias.

Os corpos de prova curados foram retirados do banho próximo ao instante de realização do ensaio, sendo capeados os tops com mistura de enxofre a quente, conforme Figura 4.10, e submetidos a ensaio de compressão simples para determinação da carga de ruptura. Foi utilizada prensa hidráulica DL 2000 EMIC, capacidade máxima de 200KN e velocidade de carregamento de 0,25 MPa/s, como determinado na NBR 7215:1996 e ilustrado na Figura 4.11.



Figura 4.10 – Corpos de Prova Capeados com Mistura de Enxofre a Quente (Fonte: Autor)



Figura 4.11 – Corpo de Prova em Ensaio de Compressão na Prensa Hidráulica (Fonte: Autor)

O cálculo do Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento Portland aos 28 dias é dado como a relação entre os valores de resistência média à compressão das argamassas com adição e da argamassa de referência, conforme a Equação 4.1 exposta na NBR 5752:2014.

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

$I_{cimento}$ - Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (%).

f_{cB} - Resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com substituição de 25% do cimento Portland (MPa).

f_{cA} - Resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento Portland (MPa).

4.3.3.1 Microestrutura dos Corpos de Prova

Amostras representativas dos corpos de prova produzidos no ensaio de determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014) foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), equipamento VEGA 3 LMH da TESCAN disponível no Laboratório de

Microscopia Eletrônica (Nanolab) da REDEMAT/UFOP. As amostras foram, inicialmente, vaporizadas com ouro (metalização).

O objetivo do ensaio foi analisar a zona de transição entre as partículas de resíduo e a pasta de cimento, de forma a avaliar os produtos gerados nessa interface cimento/RCA e o comportamento do rejeito de corte de ardósia na matriz cimentícia.

Fragmentos dos exemplares rompidos foram retiradas imediatamente após o ensaio de compressão simples e mergulhadas em acetona P.A. por três horas afim de interromper a hidratação das argamassas. Em seguida os pedaços foram secos em estufa a 60°C por 24 horas, identificadas e lacradas em sacos plásticos com o mínimo de ar. As amostras de cada argamassa, Referência, ARCA1, ARCA2, ARCA3 e ARCA4, foram então submetidas ao ensaio de MEV/EDS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Caracterização Física

A fase de cominuição do resíduo de corte de ardósia apresentou como finalidade obter partículas com diâmetros abaixo de 5 μm , em outras palavras, atingir amostra com 90% das partículas (D90) apresentando 5 μm de diâmetro, ou valores próximos. As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os resultados da granulometria a laser realizada no RCA moído a seco, a úmido e com aditivo por 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Na moagem a seco e com uso de aditivo observa-se que ocorreu redução do tamanho das partículas até 60 minutos, como observado na Figura 5.1 e 5.2. No entanto, não foi possível observar a mesma redução do tamanho de partículas para os tempos de 120 e 180 minutos, ficando evidente que a granulometria se torna mais grossa para maiores tempos de moagem. Esse comportamento ocorre devido à tendência de compactação, agregação e aglomeração das partículas finas no interior do moinho, como observado por Pan *et al.* (2003) e Cordeiro *et al.* (2008) que estudaram, respectivamente, a cinza de lodo de esgoto e cinza da cana de açúcar, assim como os efeitos da moagem na pozolanicidade desses materiais com altos teores de sílica de alumina. Esse fenômeno foi verificado também por Juhasz e Opoczky (1990) apud Palaniandy *et al.* (2007), que em suas análises da sílica de alta pureza, reportaram que a redução de diâmetro é dominante apenas em um estágio inicial, sendo o processo de aglomeração predominante em moagens prolongadas.

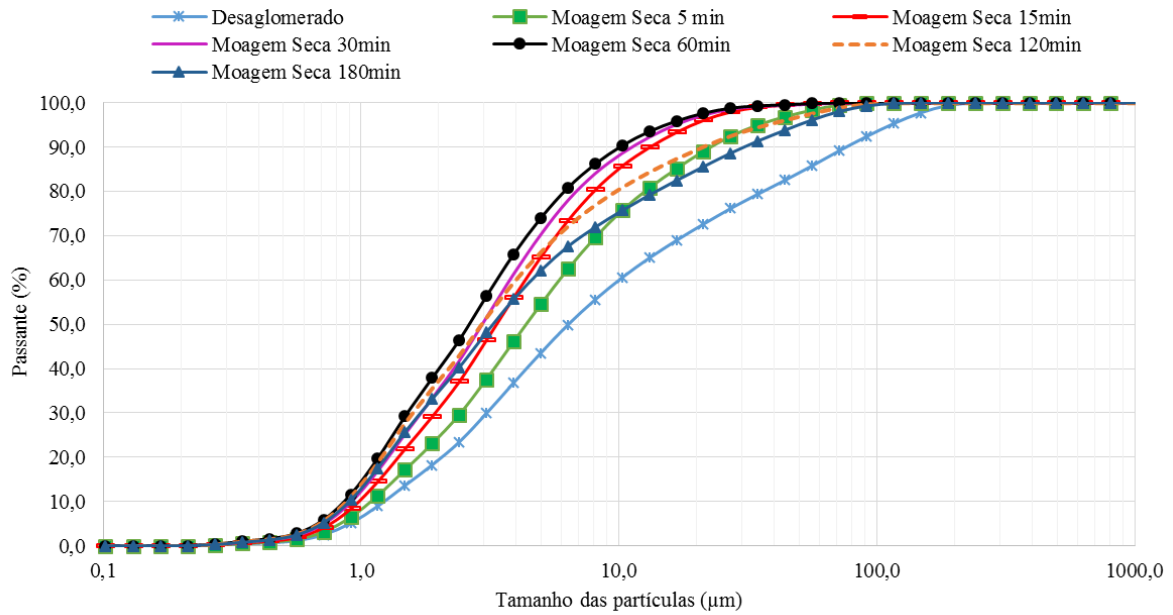


Figura 5.1 – Distribuição Granulométrica da Moagem Seca do Resíduo de Corte de Ardósia (Fonte: Autor)

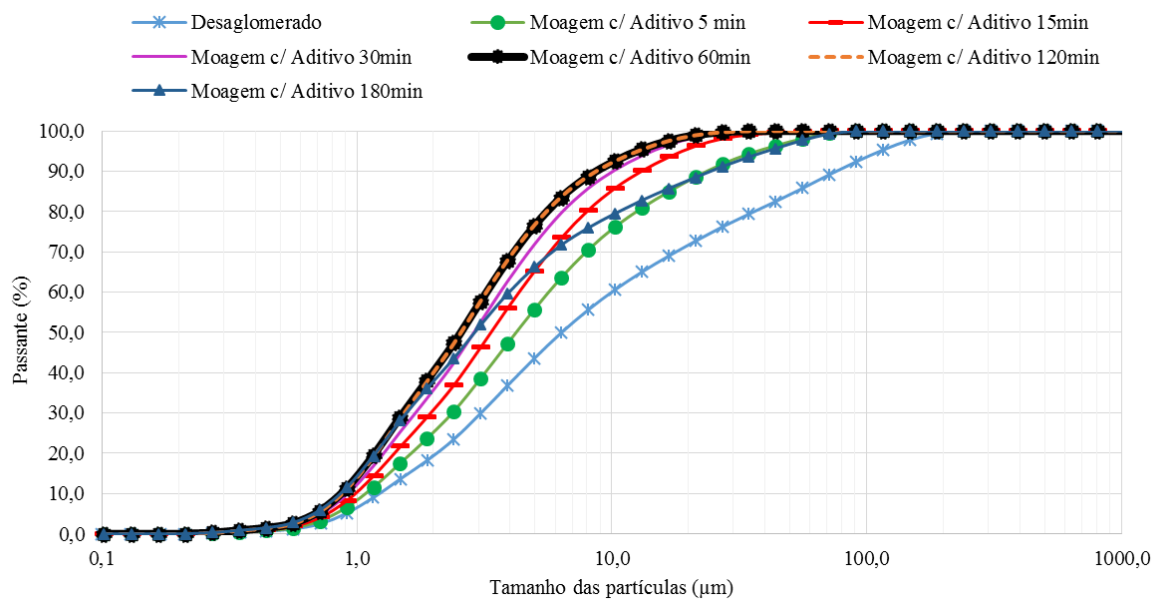


Figura 5.2 – Distribuição Granulométrica da Moagem com Aditivo do Resíduo de Corte de Ardósia (Fonte: Autor)

Com a moagem úmida (Figura 5.3) esse comportamento não ficou evidente, uma vez que a distribuição granulométrica é continuamente reduzida até o tempo de 180 minutos, mostrando-se mais eficiente. Kotake *et al.* (2011) em sua investigação da moagem do quartzo em moinho de bolas observou que a aglomeração na moagem úmida é fortemente inibida em comparação com a moagem a seco. Ficou evidente na pesquisa dos autores que, com o aumento do tempo de cominuição, os tamanhos das partículas na moagem seca diminuem até um ponto que se

mantêm constante, ao passo que, na moagem úmida, os tamanhos diminuem continuamente. Além disso, Kotake *et al.* (2011) concluíram que, com a moagem úmida, no caso a água como meio de moagem, foi possível obter tamanho médio de partículas menores em relação à moagem em meio seco.

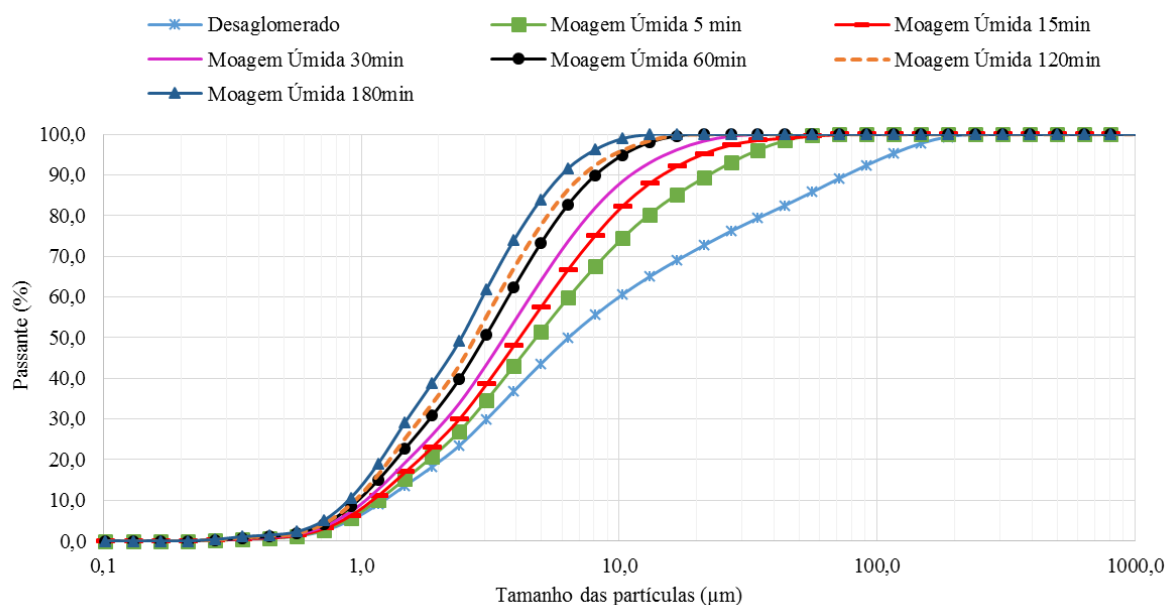


Figura 5.3 – Distribuição Granulométrica da Moagem Úmida do Resíduo de Corte de Ardósia (Fonte: Autor)

Palaniandy *et al.* (2007) afirmam que a aglomeração é a principal desvantagem relacionada a moagem, causada devido ao aumento da energia superficial dos grãos. Juhasz e Opoczky (1990) apud Palaniandy *et al.* (2007) sugerem que existem três estágios de interação entre as partículas, sendo eles aderência, agregação e aglomeração. Na fase de aderência as partículas revestem o jarro e os corpos moedores. A fase de agregação é reversível, na qual as partículas se associam fracamente através de forças de Van der Waals e forças eletrostáticas. A etapa de aglomeração é definida como uma interação compacta e irreversível entre as partículas. É comum a utilização de auxiliares de moagem para evitar esse fenômeno. Com essa finalidade, nesta pesquisa foi utilizado o aditivo químico de moagem o álcool isopropílico na moagem úmida.

Os parâmetros característicos das distribuições granulométricas, D10, D50 e D90, estão apresentados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 em função dos tempos de moagem do resíduo de corte de ardósia.

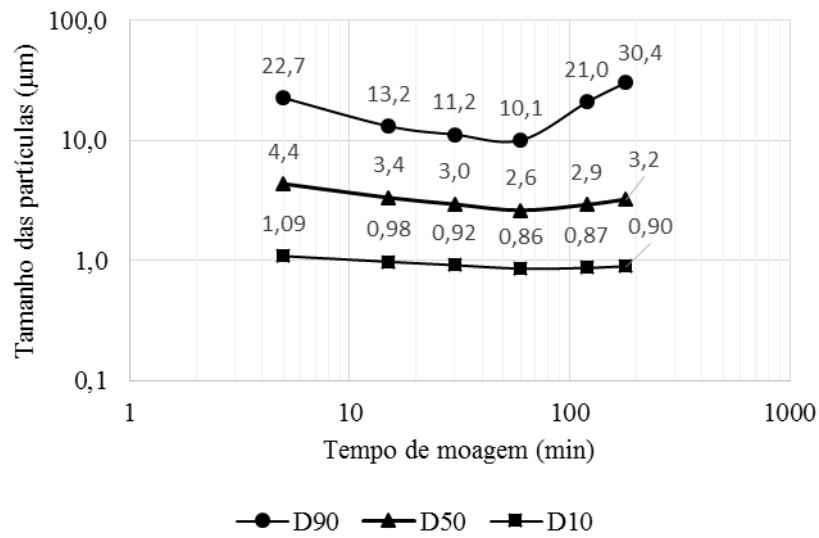


Figura 5.4 - Efeito do Tempo de Moagem Seca nos Parâmetros D10, D50 e D90 (Fonte: Autor)

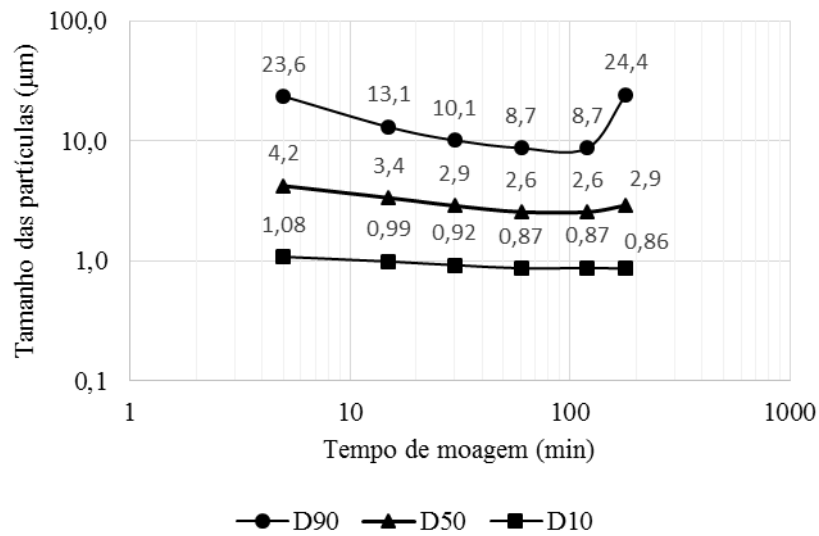


Figura 5.5 - Efeito do Tempo de Moagem com Aditivo nos Parâmetros D10, D50 e D90 (Fonte: Autor)

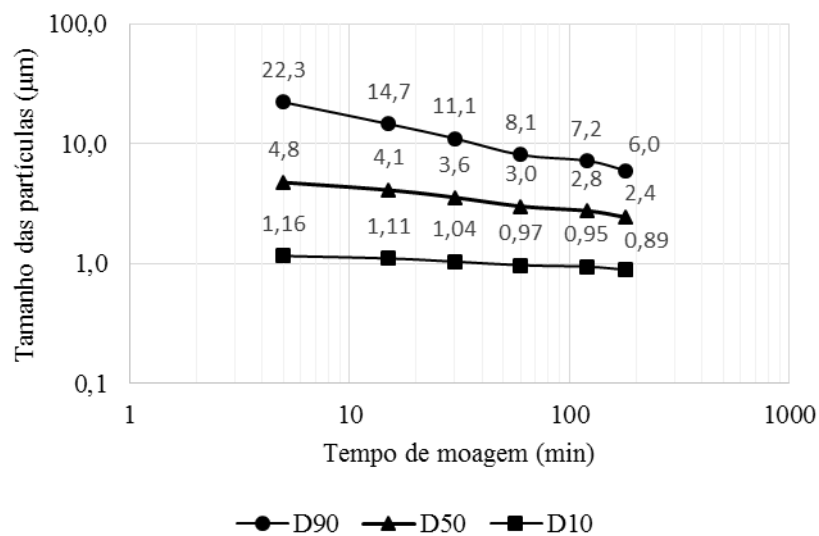


Figura 5.6 - Efeito do Tempo de Moagem Úmida nos Parâmetros D10, D50 e D90 (Fonte: Autor)

É possível observar que as curvas representando os valores de D90 (90% das partículas com diâmetro inferiores) apresentam maior inclinação em relação às curvas do D10 (10% das partículas com diâmetros inferiores) e do D50 (50% das partículas com diâmetros inferiores), considerando até o tempo de moagem de 60 min. Isso significa que o processo de cominuição foi menos significativo para partículas com diâmetros menores. Segundo Flores (2010), esse comportamento das curvas D10 e D50 se deve ao fato da tendência das partículas pequenas de se deformarem plasticamente, ao invés de se partirem em tamanhos menores. Acrescenta-se ainda que, a chance de partículas finas sofrerem a ação dos corpos moedores é muito menor.

Analisando a curva D90 das moagens seca e aditivada (Figuras 5.4 e 5.5) é visível que para tempos maiores que 60 minutos ocorre aglomeração, como concluído nas Figuras 5.1 e 5.2. Dessa forma, as duas formas de moagens não foram eficazes na redução do tamanho das partículas após esse tempo. No entanto, na moagem úmida (Figura 5.6) a curva D90 continua a diminuir com tempos de moagem de 120 e 180 minutos, confirmando sua melhor eficiência, como já observado na Figura 5.3. É possível notar uma pequena melhora da moagem com aditivo em relação à moagem a seco, atingindo menor valor de D90 aos 180 minutos.

Em resumo, é possível observar que até o tempo de moagem de 60 minutos o D90 apresenta uma redução contínua das partículas com as três técnicas, apresentando valores próximos entre si. A partir dos 60 minutos é verificado o efeito da aglomeração nas curvas das moagens seca e com aditivo, tornando esses processos não eficientes para redução de partículas após este tempo. A moagem úmida foi mais eficaz na redução do tamanho das partículas, promovendo uma diminuição contínua até os 180 minutos de moagem.

Sendo os diâmetros alcançados até 60 minutos de moagem semelhantes com as três formas de cominuição, é coerente optar pela moagem seca até este tempo, uma vez que não há uso de aditivo ou álcool isopropílico, além de não ser necessário gasto de energia para secagem em estufa, sendo assim, mais econômica. A partir dos 60 minutos optou-se pela moagem úmida, através da qual foi obtida uma granulometria mais fina em relação às outras formas de moagem, alcançando um D90 de 6,0 μ m aos 180 minutos de moagem, valor próximo ao estabelecido como objetivo anteriormente (5 μ m).

Além da amostra apenas desaglomerada em almofariz (RCA1), foram selecionadas as amostras: moagem a seco por 5 minutos (RCA2) e moagem seca por 30 minutos (RCA3). Descartou-se a

moagem seca por 15 minutos de forma a obter um intervalo mais significativos de redução dos diâmetros, buscando definir melhor a influência na reatividade. A moagem seca por 60 minutos foi descartada devido ao mesmo motivo, apresentando valores próximos ao D90 da moagem seca por 30 minutos. A partir dos 60 minutos é conveniente escolher a moagem úmida, selecionando também a amostra de moagem úmida por 180 minutos (RCA4), que atingiu o menor D90 das três técnicas utilizadas. As Figura 5.7 e 5.8 apresentam a variação do D90 e as distribuições granulométricas das amostras escolhidas, respectivamente, de forma a esclarecer melhor esse intervalo satisfatório entre os valores escolhidos.

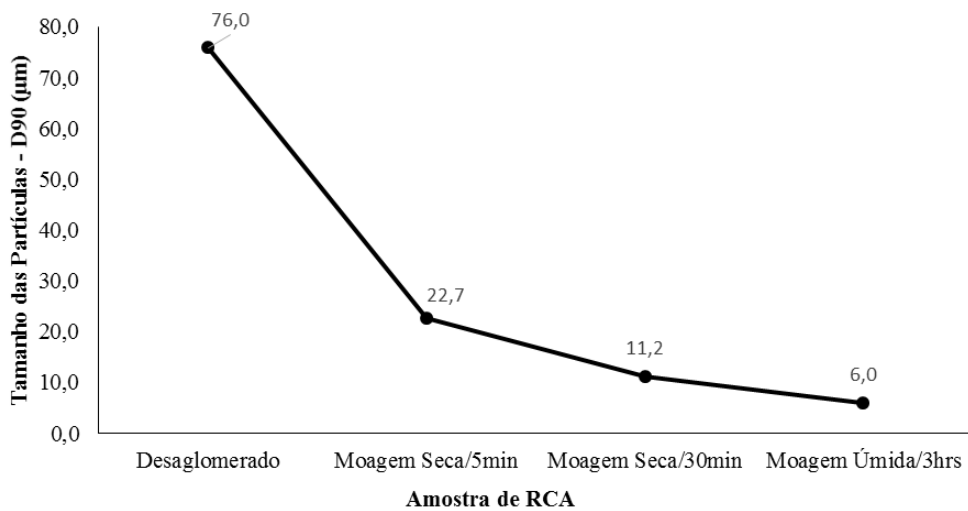


Figura 5.7 – Variação do D90 das Amostras de RCA Selecionadas (Fonte: Autor)

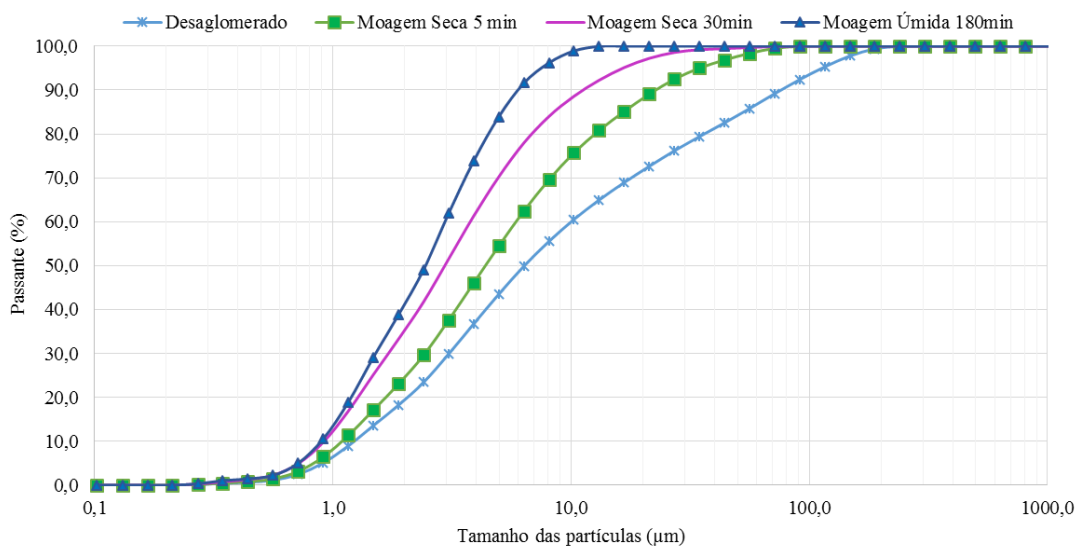


Figura 5.8 – Distribuição das Amostras de RCA Selecionadas (Fonte: Autor)

É interessante observar, através das Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, que o fenômeno de agregação e aglomeração das partículas finas provocou uma distribuição granulométrica polimodal, apresentando duas populações principais de partículas. Embora seja possível observar, como já analisado, uma redução no tamanho das partículas com o progresso da moagem (continuamente para a moagem úmida e até os 60min para moagem aditivada e moagem a seco) a distribuição não se apresenta em um único modelo. Uma distribuição de tamanho de partícula bimodal é observada à medida que o tempo de cominuição aumenta e a frequência de partículas com diâmetro em torno de 1,5 μm também aumenta, formadas a partir da agregação de partículas pequenas. Juhasz e Opoczky (1990) apud Palaniandy *et al.* (2007) em sua pesquisa estudaram esse comportamento, concluindo que a medida que o tempo de moagem aumenta, a agregação dos grãos se torna mais pronunciada, exibindo uma distribuição polimodal. Importante destacar que, na moagem úmida, embora a aglomeração não tenha ficado evidente nos gráficos 5.3 e 5.6, ela também aconteceu, mas ainda permitindo uma redução contínua no tamanho dos grãos.

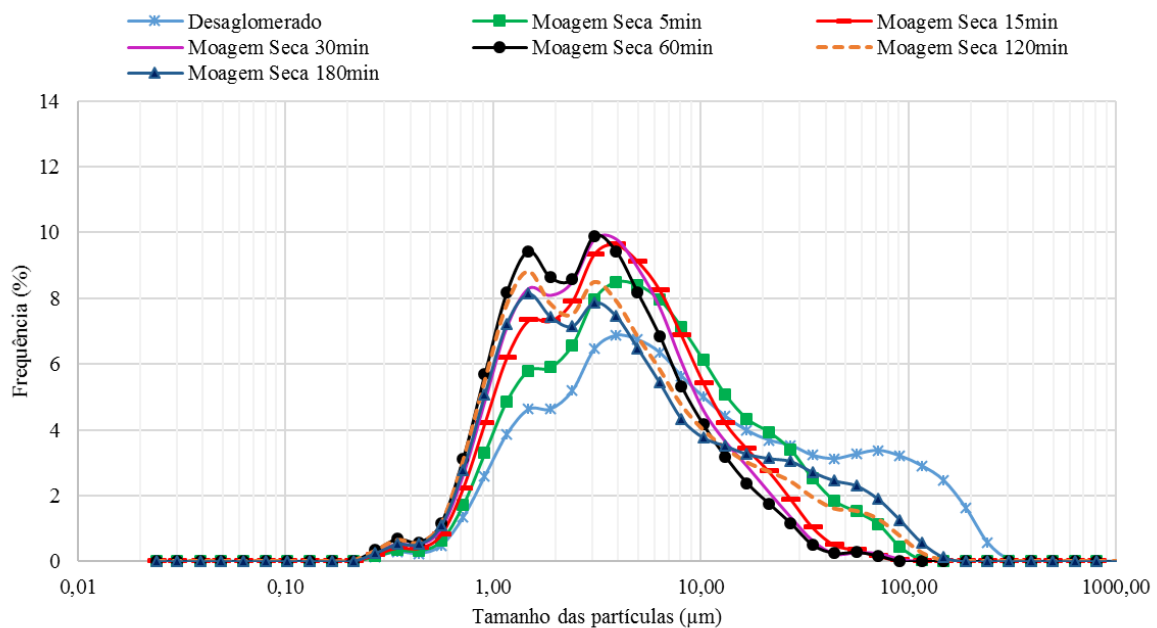


Figura 5.9 – Frequência de Distribuição das Partículas com a Moagem Seca (Fonte: Autor)

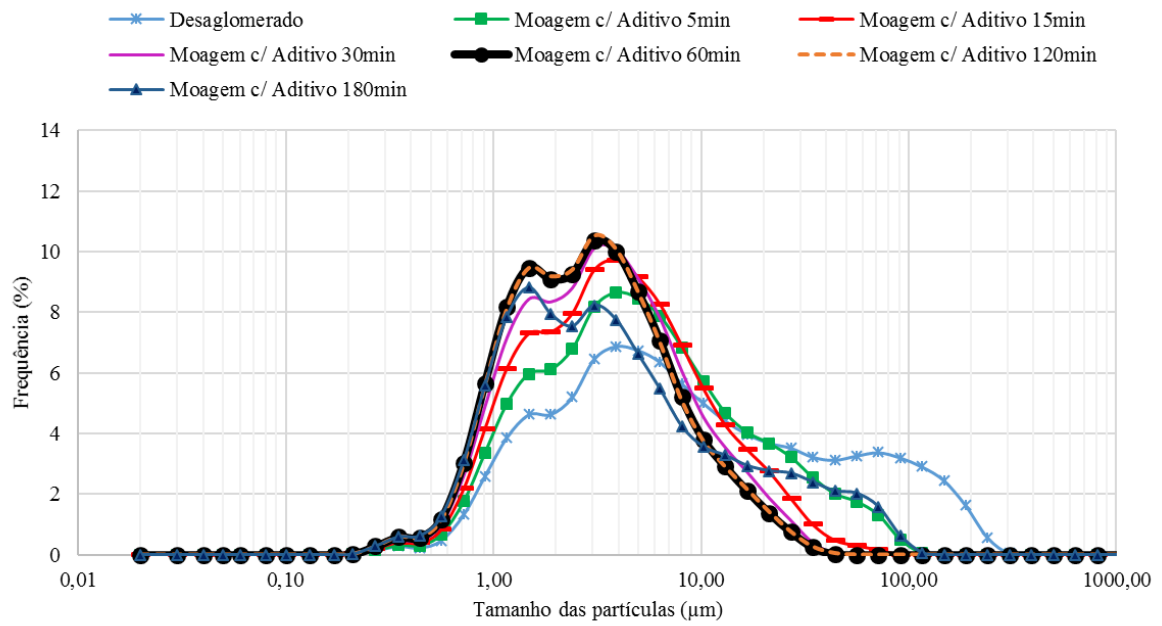


Figura 5.10 – Frequência de Distribuição das Partículas com a Moagem Aditivada (Fonte: Autor)

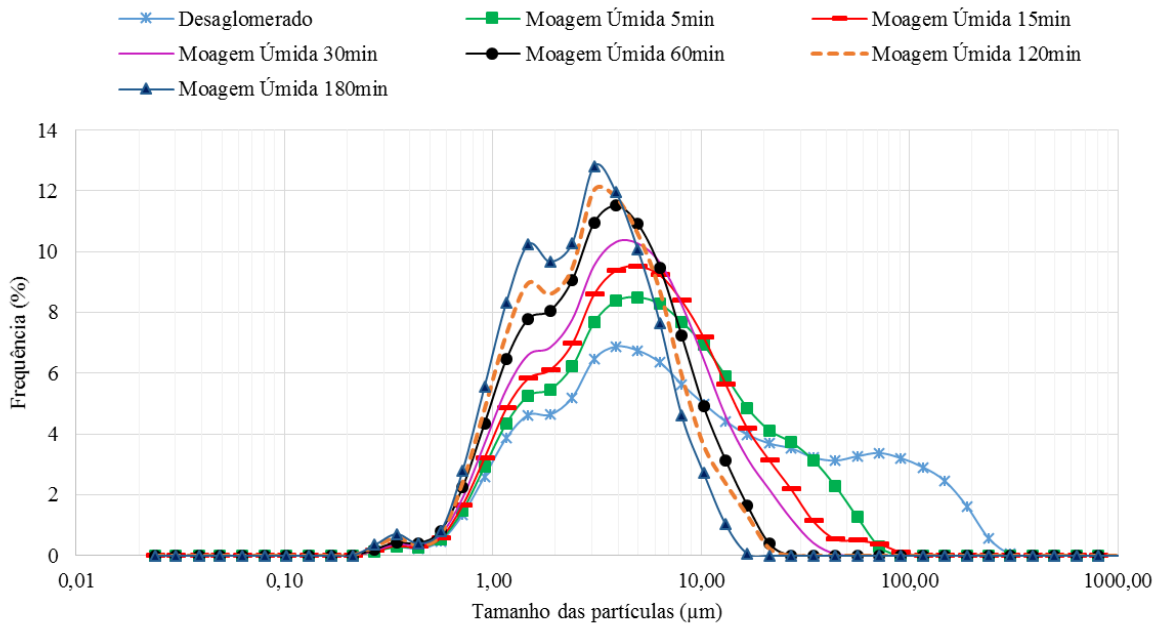


Figura 5.11 – Frequência de Distribuição das Partículas com a Moagem Úmida (Fonte: Autor)

Na Figura 5.12 é apresentada a frequência de distribuição das amostras selecionadas, de forma a observar a evolução do fenômeno de aglomeração nos tempos de moagem de interesse.

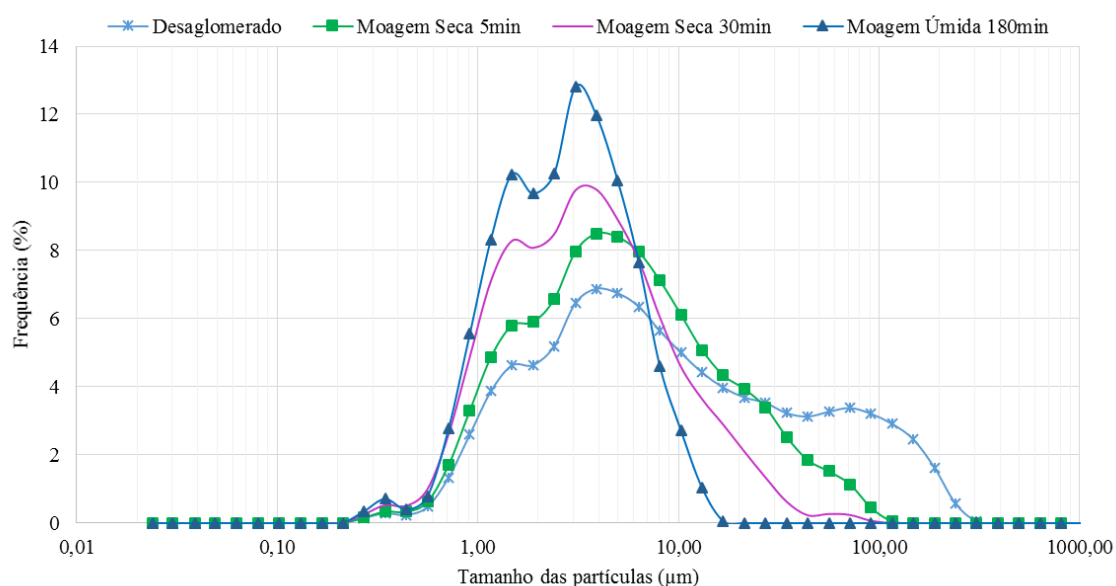


Figura 5.12 – Frequência de Distribuição das Partículas nas Amostras de RCA Selecionadas (Fonte: Autor)

As características físicas das amostras escolhidas, como a área superficial específica, densidade real e distribuição granulométrica estão apresentadas na Tabela 5.1, sendo a granulometria representada pelos diâmetros característicos D10%, D50% e D90%. A Figura 5.13 mostra a variação da área superficial específica das quatro amostras selecionadas

Tabela 5.1 – Densidade Real, Área Superficial (BET) e Diâmetro das Partículas de RCA (Fonte: Autor)

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Área Superficial Específica BET (m ² /g)	Diâmetro das Partículas (μm)		
			D10%	D50%	D90%
RCA1	2,63	5,88	1,23	6,36	75,99
RCA2	2,53	6,46	1,09	4,37	22,67
RCA3	2,53	9,39	0,92	2,95	11,24
RCA4	2,51	11,35	0,89	2,45	6,00

D10% - 10% das partículas se encontram abaixo deste diâmetro

D50% - Diâmetro mediano (50% das partículas se encontram abaixo e 50% acima deste diâmetro)

D90% - 90% das partículas se encontram abaixo deste diâmetro

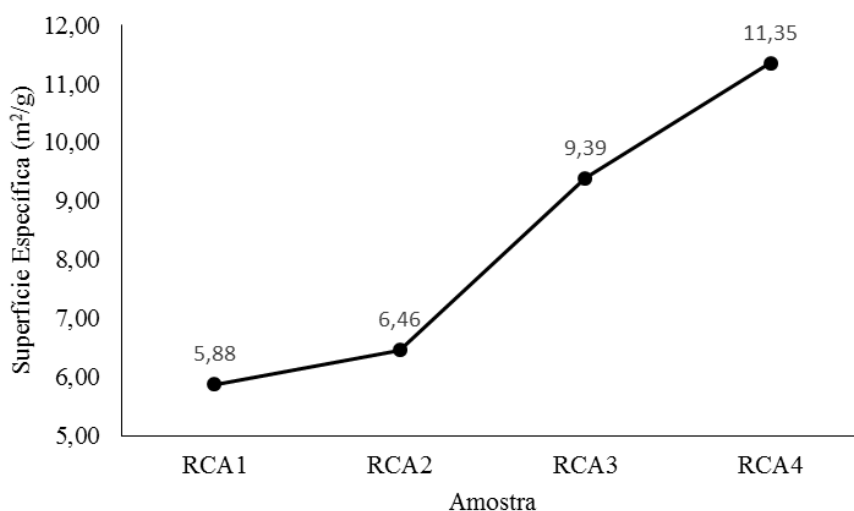


Figura 5.13 – Efeito do Tempo de Moagem na Superfície Específica do RCA (Fonte: Autor)

Na Tabela 5.2 são apresentadas as áreas superficiais do metacaulim, sílica ativa e cinza de casca de arroz, adquiridos comercialmente, cuja atividade pozolânica foi estudada por Gobbi (2014).

Tabela 5.2 – Área Superficial Específica e Resultado de Atividade Pozolânica de Pozolanas Conhecidas (Fonte: Gobbi, 2014)

Pozolana	Área Superficial Específica BET (m ² /g)	IAP com Cimento NBR 5752:2012 (%)
Metacaulim	23,258	89
Sílica Ativa	20,238	83
Cinza de Casca de Arroz	14,692	97

Em relação a essas pozolanas, conhecidas por sua alta reatividade, a área superficial específica da amostra RCA4 é a que mais se aproxima do valor encontrado para a cinza de casca de arroz. Em relação ao metacaulim e à sílica ativa, o valor da área específica do RCA moído por três horas é significativamente menor.

5.1.2 Caracterização Química

A técnica de fluorescência de raios X permitiu uma análise química qualitativa do resíduo de corte de ardósia, sendo analisada a amostra do resíduo desaglomerado no almofariz de porcelana (RCA1).

Os principais elementos químicos identificados estão apresentados na Tabela 5.3, a seguir. A análise apontou para a amostra RCA1 altos teores de Si, teores médios de Al e Fe, baixos teores de K, Ca, Mg, Na e traços de Ti, P, S e Mn. A composição química do RCA apresenta valores semelhantes aos encontrados por Mansur *et al.* (2006), Carrusca (2001) e Oliveira e Rodrigues (2001) que estudaram resíduos de ardósia provenientes da mesma região de Minas Gerais. Frías *et al.* (2013) e Cunha (2007) pesquisaram ardósias originárias da Espanha e de Santa Catarina, respectivamente, e também encontraram teores próximos dos elementos químicos citados. O material é rico em sílica e alumina, cuja soma dos teores é cerca de 78% em relação à sua massa total, semelhante a pozolanas de alta reatividade.

Tabela 5.3 – Resultado da Análise por Fluorescência de Raios X (Fonte: Autor)

Amostra	Óxidos (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Outros*
RCA1	60,33	18,01	7,43	3,84	3,43	3,06	1,86	2,04

* Elementos com teores inferiores a 1% (P, S, Ti, Mn e outros)

Os teores de óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO) são menores do que os capazes de prejudicar o cimento. Segundo Silva (2011), a hidratação de altas quantidades desses compostos pode causar expansão e fissuração no concreto. A *Standard Specification for Portland Cement (ASTM C 150)* exige um teor máximo de 6% de MgO no cimento.

A tabela 5.4 apresenta requisitos químicos estabelecidos na norma NBR 12653:2012 e os valores obtidos da amostra de resíduo desaglomerado. A soma dos teores de (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) é superior a 70%, atendendo ao requisito químico para materiais pozolânicos recomendado na norma NBR 12653:2012. Conforme citado por Massaza (1993) é fator determinante na reatividade pozolânica a quantidade de sílica e alumina disponível para se combinar com o hidróxido de cálcio, indicando que o resíduo de corte de ardósia pode apresentar boa atividade pozolânica.

Tabela 5.4 - Requisitos Químicos dos Materiais Pozolânicos (Fonte: ABNT NBR 12653:2012)

Propriedades	Classe de Material Pozolânico			RCA
	N	C	E	
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50	85,77
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5	0,33
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	1,86

A quantidade de álcalis óxido de sódio (Na_2O) é pouco maior que o permitido na norma NBR 12653:2012, estando presente também o álcali óxido de potássio (K_2O), em baixo teor. Na substituição de parte do cimento Portland o RCA irá contribuir no teor de álcalis total, podendo favorecer a reação álcali-agregado, na qual as partículas silicosas dos agregados interagem com os álcalis presentes, causando expansão e/ou fissuração da matriz. O anidrido sulfúrico (SO_3) pode causar expansão pela formação de etringita já nas primeiras idades (MACEDO, 2009), estando seu teor abaixo do limite de 4% exigido na NBR12653.

5.1.3 Análise Mineralógica

O difratograma do resíduo de corte de ardósia desaglomerado (RCA1) com adição de 10% em massa de fluorita (CaF_2) como padrão interno é apresentado na figura 5.14a abaixo. Foram encontrados os minerais quartzo, muscovita, albita, clorita, calcita e fluorita. Em pesquisas realizadas com ardósias da mesma região os autores Oliveira e Rodrigues (2001), Palhares *et al.* (2012a, 2012b) e Souza e Mansur (2000, 2004) também encontraram as fases citadas. O resultado tem concordância com a análise FRX realizada, sendo os elementos químicos que compõe os minerais identificados:

- Quartzo – Si, O
- Muscovita – K, Al, Si, Al, O, H, F
- Albita – Na, Ca, Al, Si, O
- Clorita – Mg, Al, Fe, Si, Al, O, H
- Calcita – Ca, C, O

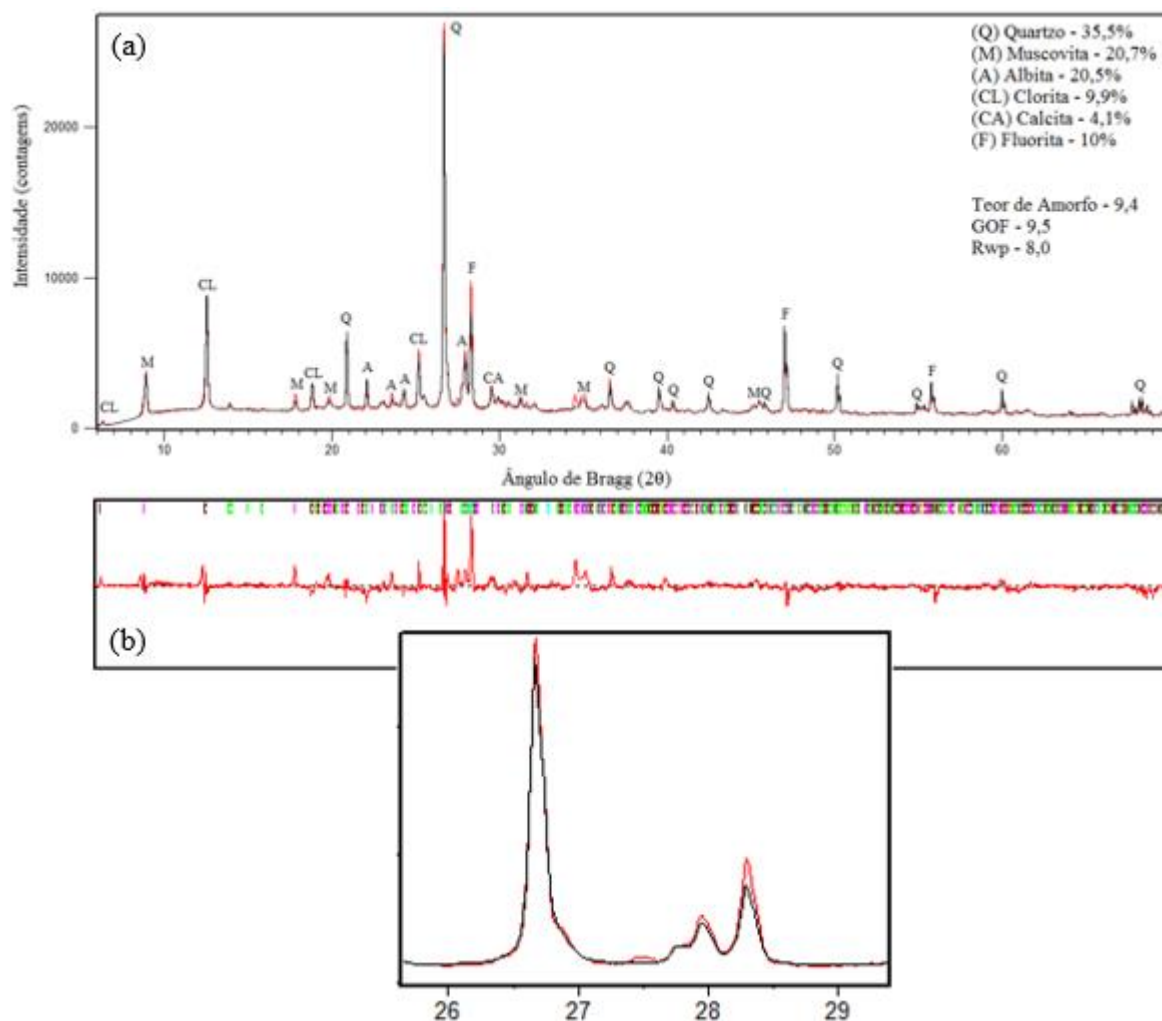


Figura 5.14 – (a) Difratoograma de Raios X do Resíduo de Corte de Ardósia, (b) Diferença entre Padrão Observado e Calculado (Fonte: Autor)

A amostra contém alto teor de quartzo, mineral inerte cujas partículas abaixo do diâmetro de $5\mu\text{m}$, segundo Benezet e Benhassaine (1999a, 1999b), possuem forte reatividade pozolânica. O resíduo é formado em sua maior parte por fases cristalinas, já que o teor de amorfo calculado foi de 9,4%, característica desfavorável para funções pozolânicas dado que uma maior cristalinidade da estrutura implica em menor reatividade. O teor das fases indicadas na Figura 5.14a, assim como o teor de amorfo do resíduo foram obtidos utilizando o método proposto por Rietveld (1969).

O princípio do método proposto por Rietveld consiste na quantificação dos compostos minerais a partir da comparação entre o espectro real da amostra, com o espectro teórico simulado a partir da mistura hipotética das fases (GOBBO, 2009). Analisando a Figura 5.14a é possível observar em linha vermelha o difratograma observado e em linha preta o difratograma calculado. A diferença entre esses padrões é mostrada na Figura 5.14b e quanto mais a linha se

aproxima de uma reta, menor a diferença entre os difratogramas e mais eficiente foi o refinamento.

O software X'Pert High Score Plus 3.0 Panalytical foi utilizado para análise e refinamento dos resultados, sendo sua interface ilustrada na Figura 5.15 abaixo. São inseridos no programa os dados cristalográficos das fases assumidas como existentes na amostra, obtidos no COD (Crystallography Open Database/ www.crystallography.net).

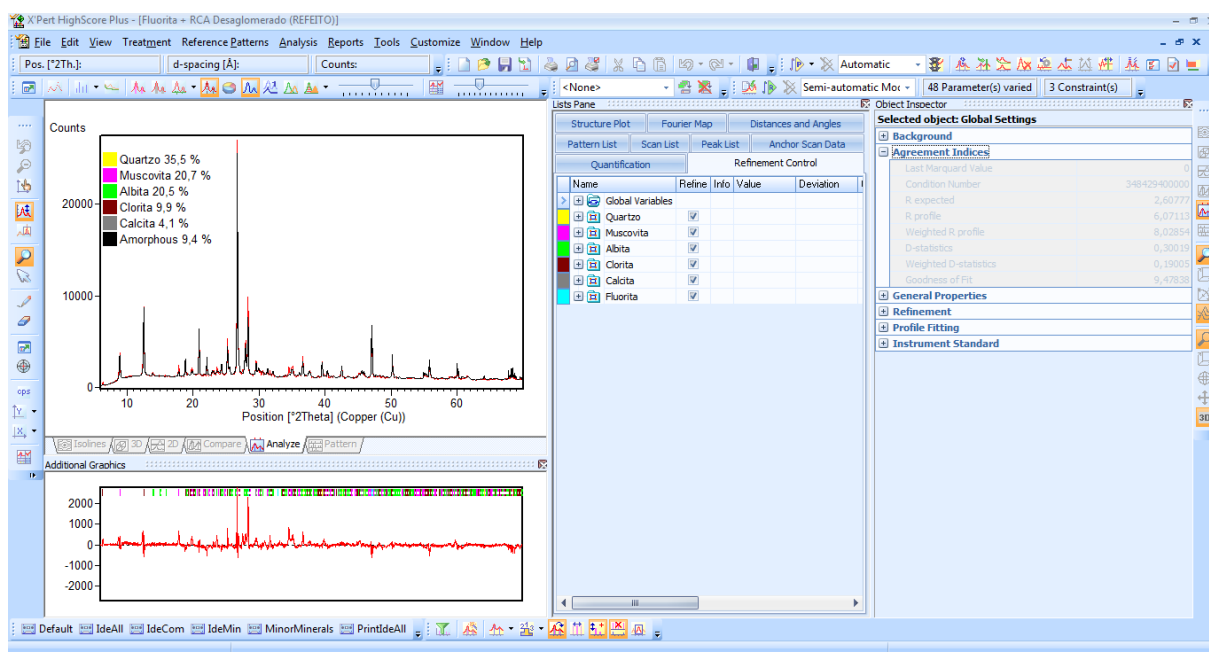


Figura 5.15 – Interface do Software X'Pert High Score Plus Panalytical (Fonte: Autor)

A eficiência do refinamento pode ser avaliada tanto no gráfico que aponta a diferença entre os padrões difratométricos observado e calculado (Figura 5.14b), quanto através dos índices estatísticos Rwp e GOF (“Goodness Off Fit”), que podem ser monitorados durante e no final do procedimento. Esses indicadores estatísticos numéricos indicam a convergência do refinamento, ou seja, bom ajuste entre os padrões difratométricos observados e calculados, refletindo um refinamento otimizado. No refinamento da amostra de resíduo de corte de ardósia desaglomerado (RCA1) os parâmetros estatísticos adotados como indicativo do refinamento, RWP e GOF, apresentaram valores satisfatórios.

5.1.4 Análise Térmica

A amostra de resíduo de corte de ardósia desaglomerado em almofariz (RCA1) foi caracterizada através da análise térmica, sendo apresentadas na Figura 5.16 a seguir a curva termogravimétrica e sua derivada primeira (TG/DTG), além da curva de análise térmica diferencial (DTA). A perda de massa total do material durante o processo foi de 8,8%, valor semelhante ao encontrado por Souza e Mansur (2004) e Palhares *et al.* (2012b) em pesquisa realizada com resíduos de ardósia da mesma região. Na análise térmica do resíduo é possível identificar os picos principais referentes a sua transição estrutural quando aquecido na faixa de temperatura de 25 a 1000°C, conforme mostrado na Figura 5.16.

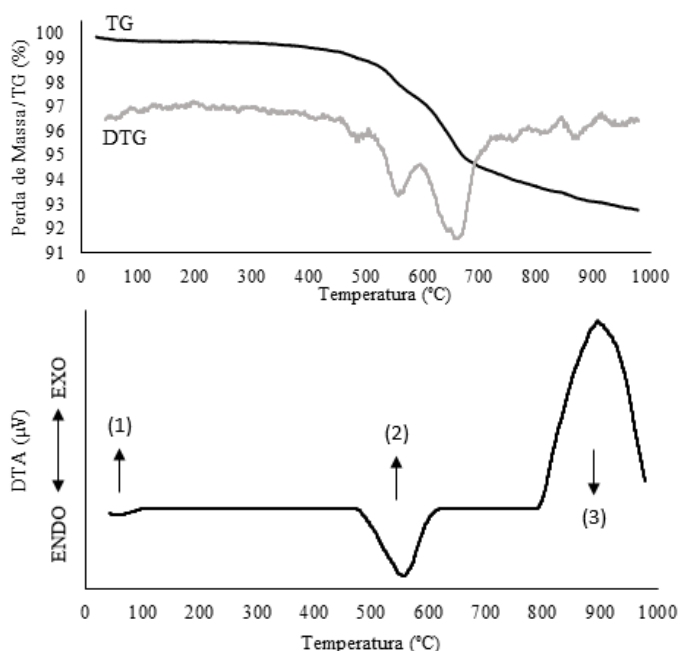


Figura 5.16 – Análise Térmica do RCA - Análise Termogravimétrica e a sua Derivada Primeira (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) (Fonte: autor)

A partir das análises termogravimétrica (TG e sua derivada DTG) obtêm-se curvas nas quais a variação da massa da amostra é medida em função da temperatura. Sabendo que diferentes compostos químicos se transformam em diferentes temperaturas características e conhecendo de forma aproximada a composição química do material é possível quantificar a presença de fases pela perda de massa a dada temperatura. Ou seja, as curvas são úteis para indicar as faixas de temperaturas nas quais ocorrem as perdas de massas. É comum utilizar a derivada da curva TG, a curva DTG, afim de interpretá-la. Já as curvas de análise termodiferencial (DTA) fornecem a diferença de temperatura entre uma substância e um material referência em função da temperatura, identificando então temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas

ou exotérmicas, que aparecem como deflexões em sentidos opostos no termograma. Estas transformações ocorrem em consequência das alterações físicas e químicas do material, como as transformações de fase estruturais e variação dimensional que ocorrem durante o aquecimento.

Na Figura 5.16, o pico endotérmico referente ao intervalo de temperatura até 105°C (seta 1) pode estar relacionado à perda de massa de água livre e adsorvida no resíduo. Analisando a curva DTG é possível identificar uma perda de massa entre 500 e 600°C, acompanhada do segundo pico endotérmico (seta 2), que pode estar associada a dehidroxilação dos constituintes muscovita e clorita, ou seja, perda da camada de [OH⁻] de suas estruturas (decomposição). Esse comportamento foi observado nas pesquisas de Souza e Mansur (2000, 2004) e Palhares *et al.* (2012a, 2012b). Os minerais muscovita e clorita também foram identificados na análise mineralógica por difração de raios X (DRX).

Segundo Cunha (2007), o pico exotérmico entre 800 e 1000 °C, identificado na seta 3 da Figura 5.16, pode estar relacionado à cristalização da mulita. Como destacado por Mansur *et al.* (2006) e Palhares *et al.* (2012a), a neomineralização da mulita é causada devido as altas concentrações de sílica e alumina na amostra de ardósia. O processo de neomineralização é um fenômeno químico entre os minerais de uma rocha, que são convertidos em novos minerais. É possível identificar na curva DTG uma perda de massa no intervalo de temperatura entre 600 e 750°C que pode estar relacionada à descarbonatação da calcita (CaCO₃), como observado por Navarro *et al.* (2009).

É importante destacar os valores de referência a serem adotados para o cálculo dos teores de hidróxido de cálcio (CH) e carbonato de cálcio (CC3) nas análises térmicas das pastas de cimento Portland. Dessa forma, na Tabela 5.5 são apresentadas as perdas de massa do RCA nos intervalos de temperatura onde ocorrem perdas de massa referentes ao CH (entre 400 e 460°C), ao CC3 (600 e 700°C) e também à água livre (entre 0 e 105°C) no cimento Portland hidratado.

Intervalo (°C)	Perda de Massa (%)
0 - 105	0,32
400 - 460	0,22
600 - 700	2,65

Tabela 5.5 – Perda de Massa do RCA (Fonte: Autor)

5.1.5 Análise Morfológica

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com a finalidade de observar a morfologia do resíduo de corte de ardósia desaglomerado e das amostras de RCA após as moagens. A Figura 5.17 apresenta a micrografia do RCA desaglomerado (RCA1). É possível observar em 5.17a, como citado por Mansur *et al.* (2006), partículas com tamanho e forma irregulares. Em 5.17b têm-se uma ampliação da partícula indicada pela seta em 5.17a, onde é possível observar uma estrutura lamelar (lâminas/folhas), relacionada a clivagem ardosiana. Essa lamelaridade típica, em forma de placas/escamas também foi observada de forma mais evidente por Barluenga e Olivares (2010), como ilustrado na Figura 5.18.

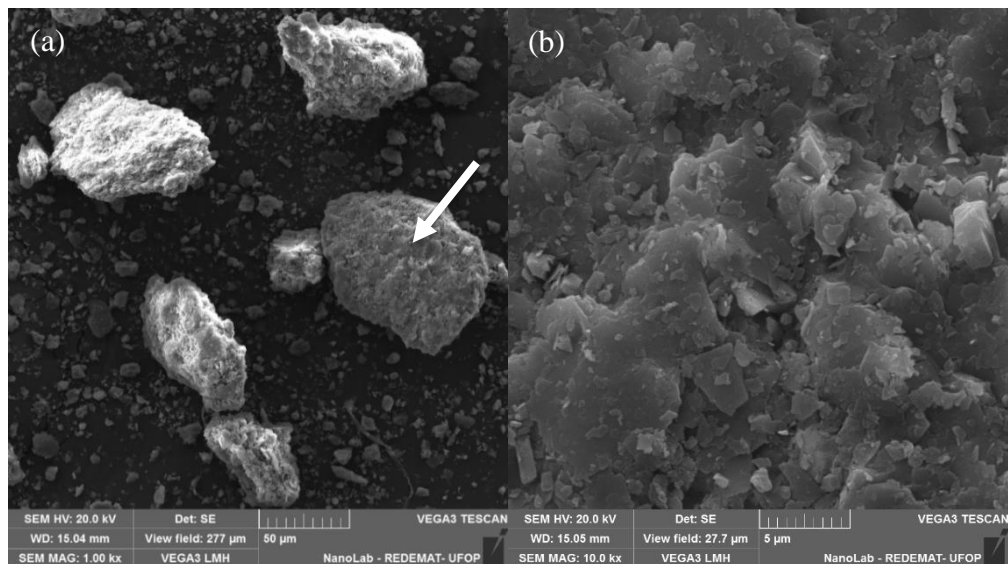


Figura 5.17 – Micrografia do RCA Desaglomerado – RCA1 (a) 1000X (b) 10000X – Ampliação da Partícula Indicada na Seta Maior (Fonte: Autor)

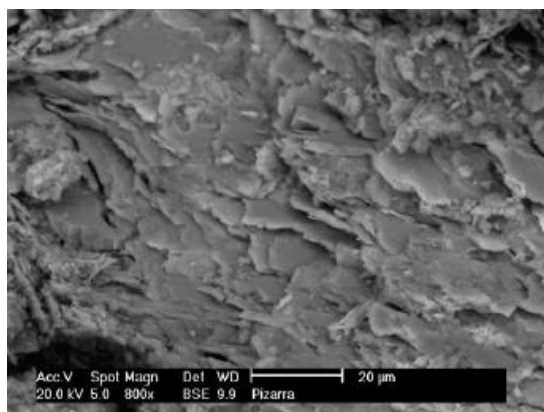


Figura 5.18 – Micrografia MEV de Partícula de Ardósia Moída (Fonte: Barluenga e Olivares, 2010)

A Figura 5.19 mostra as micrografias das amostras de resíduo de corte de ardósia desaglomerado (RCA1) e submetido ao processo de moagem seca por 5 minutos (RCA2). É possível observar a maior quantidade de partículas com diâmetros menores, indicando a quebra das partículas maiores em grãos mais finos pela ação mecânica dos corpos de moagem.

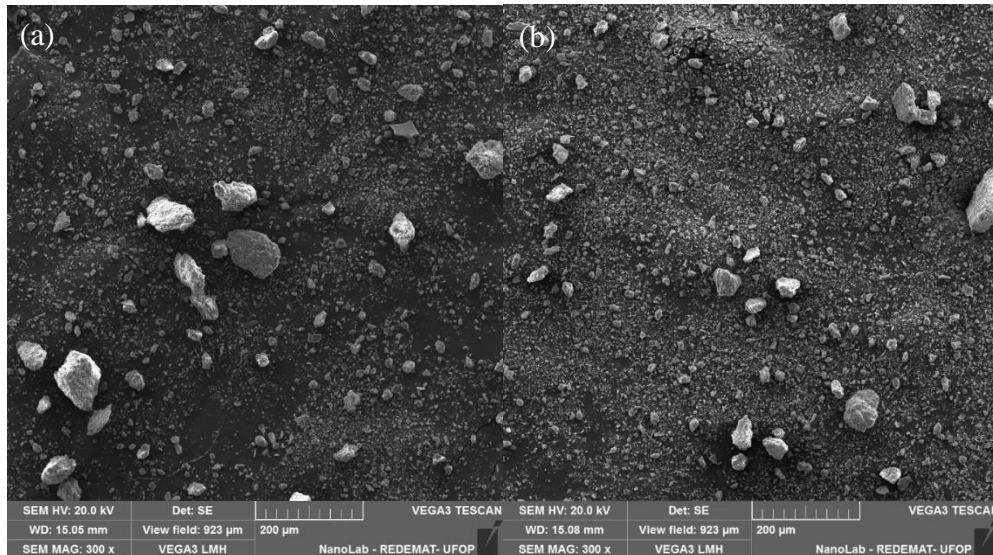


Figura 5.19 – Micrografias do RCA (a) Amostra do Resíduo Desaglomerado - 300X (b) Amostra do Resíduo Moído a Seco por 5min -300X (Fonte: Autor)

A micrografia do RCA moído a úmido por 3 horas (RCA4) é apresentada na Figura 5.20, mostrando o fenômeno da agregação das partículas pequenas. Partículas menores oriundas de fratura e descascamento dos grãos se agregaram no interior do moinho, formando partículas maiores. Esse fenômeno foi observado por Palaniandy *et al.* (2007), que em sua pesquisa do efeito mecanoquímico da moagem da sílica pura observou a aglomeração de grãos com diâmetros aproximados de $1\mu\text{m}$ formando partículas de até $20\mu\text{m}$, como pode ser observado na Figura 5.21.

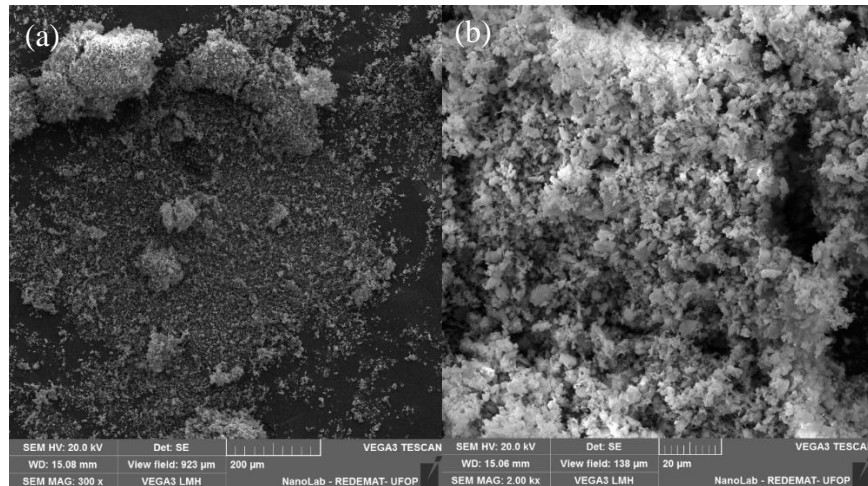


Figura 5.20 – Micrografia do RCA Moído por 3hrs (a) Aglomeração de Partículas (b) Detalhe de um Aglomerado Formado (Fonte: Autor)

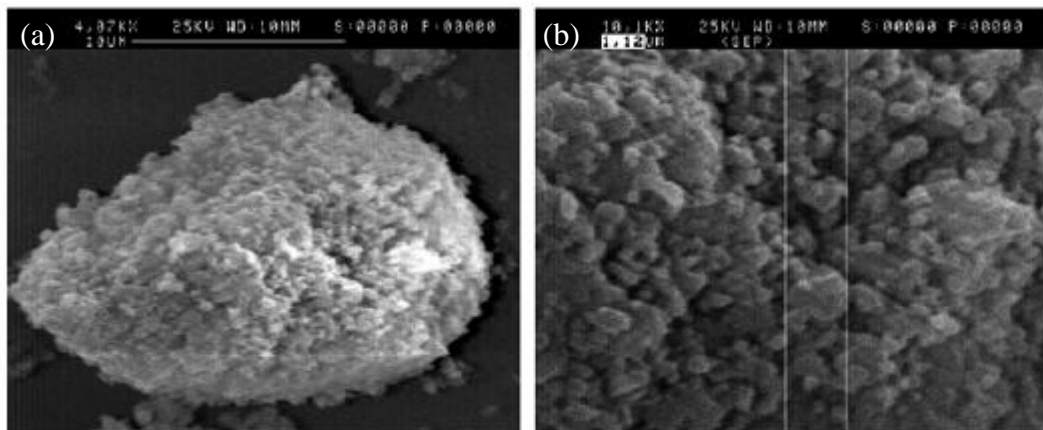


Figura 5.21 – Micrografia das Partículas de Sílica Pura Moída Por 600 Segundos – (a) e (b) São a Mesma Amostra com Diferentes Ampliações (Fonte: PALANIANDY *et al.*, 2007)

O comportamento explicado anteriormente suporta a ideia do surgimento da distribuição granulométrica polimodal, com mais de uma população de partículas, à medida que o período de moagem aumenta. Com o aumento do tempo de cominuição a agregação se torna mais pronunciada, exibindo uma distribuição polimodal. Essa interação ocorre devido a geração de alta energia superficial nas partículas durante a moagem (AGLIETTI *et al.*, 1986).

Como explicado no item 5.1.1, apesar da ocorrência do fenômeno de aglomeração, a amostra RCA4 apresentou redução do diâmetro de suas partículas (D_{90}) e aumento de sua superfície específica. Isso indica que grande parte dos grãos aglomerados se dispersaram durante os ensaios de granulometria a laser e BET, apontando para um estado de agregação reversível. Nesse estado, segundo Juhasz e Opoczky (1990) *apud* Palaniandy *et al.* (2007) as partículas interagem de forma não compacta, se associando fracamente através das forças de Van der Walls e forças eletrostáticas.

5.1.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva - MEV

Em associação à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada uma análise química pontual por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na amostra do resíduo de corte de ardósia desaglomerado (RCA1). Na Figura 5.22 estão demarcadas as regiões selecionadas para análise pontual por EDS em partícula da amostra do resíduo.

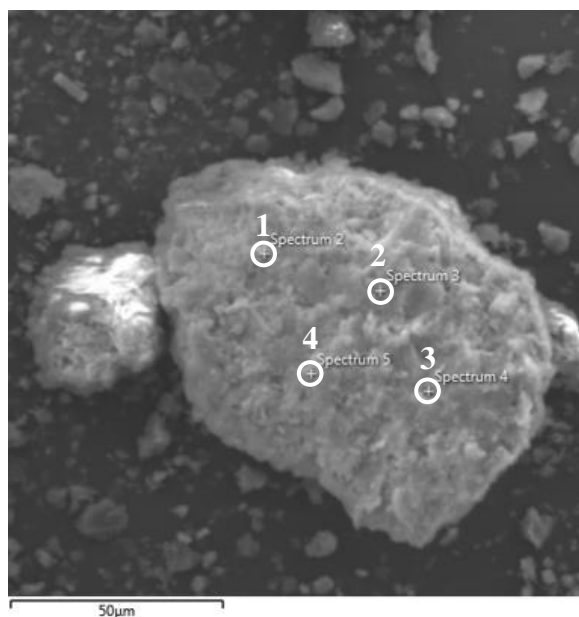


Figura 5.22 – Análise Química Pontual do RCA por MEV/EDS (Fonte: autor)

Tabela 5.6: Análise Química Semi-Quantitativa por MEV/EDS nas Regiões da Figura 5.22 (Fonte: Autor).

Composto	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
Si	38,2	33,3	32,4	31,8
Al	7,4	10	12,9	12,3
Fe	3,7	7	3,4	4,3
K	3,6	3,9	6,2	4,3
Ca	2,6	-	-	-
Mg	1,3	2,4	1,4	1,8
Na	0,5	0,5	1,1	2,6
Ti	0,5	0,8	-	-

Na Tabela 5.6 acima é apresentada a análise química semi-quantitativa da amostra RCA1 nas regiões selecionadas. As regiões apresentaram altos teores de silício e teores médios de alumínio, sendo identificados também os elementos Fe, K, Ca, Mg, Na e Ti, em conformidade com os resultados da FRX.

5.2 Avaliação da Atividade Pozolânica

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos dos métodos propostos para avaliação, direta e indireta, da atividade pozolânica das amostras RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4.

5.2.1 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados de resistência média à compressão, relacionados aos diâmetros e área superficial das partículas dos resíduos de corte de ardósia, e o índice de atividade pozolânica das argamassas de referência e das argamassas contendo as amostras RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4.

Tabela 5.7 – Índices de Atividade Pozolânica (IAP) – NBR 5752:2014 (Fonte: Autor)

Argamassa	Tamanho das partículas do RCA - D90 (µm)	Área Superficial do RCA (m ² /g)	Resistência Média (Mpa)	IAP (%)	Aditivo SP* (g)	IC** (mm)
Referência	-	-	31,2	-	16,5	225,1
ARCA1	76,0	5,88	23,1	74,0	16,5	239,5
ARCA2	22,7	6,46	27,9	89,3	15,0	248,9
ARCA3	11,2	9,39	29,0	92,8	15,0	249,7
ARCA4	6,0	11,35	31,7	101,5	15,0	250,0

*Aditivo Superplastificante
 **Índice de Consistência

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentados, respectivamente, o gráfico com os valores do ensaio de resistência à compressão simples e o gráfico do índice de atividade pozolânica em função da variação dos tamanhos de partículas (D90). De modo geral, quanto mais finas as partículas, maiores os índices de atividade pozolânica, segundo o ensaio descrito na NBR 5752:2014.

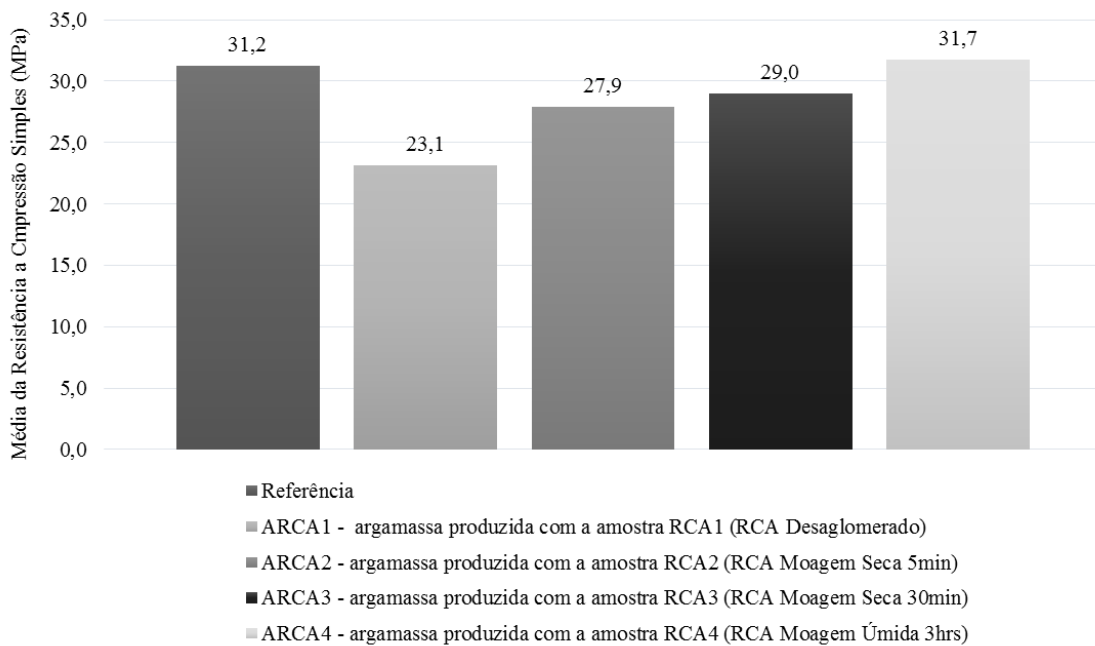


Figura 5.23 – Resultado do Ensaio de Compressão Simples aos 28 Dias NBR 5752:2014 E NBR 7215:1996 (Fonte: Autor)

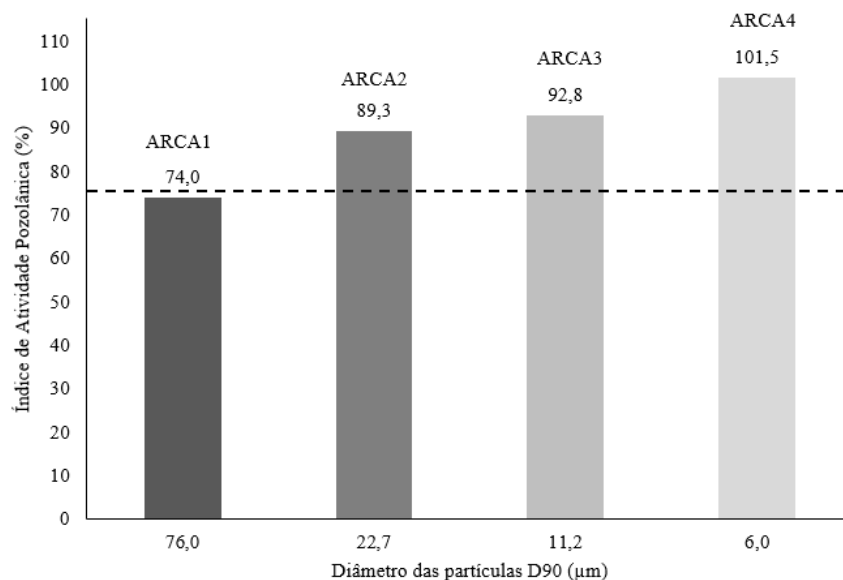


Figura 5.24 - Índice de Atividade Pozolânica das Argamassas Segundo a NBR 5752:2014 - a linha tracejada indica o valor mínimo de 75% estabelecido pela norma NBR 12653:1992 para que um material possa ser classificado como pozolana. (Fonte: Autor)

As argamassas produzidas com as amostras RCA2, RCA3 e RCA4 atingiram um índice de atividade pozolânico (IAP) superior ao requisito físico mínimo imposto pela NBR12653:2012, fixado em 75%. A argamassa ARCA1, produzida com o resíduo de corte de ardósia desaglomerado, atingiu um IAP de 74%, valor bem próximo ao exigido pela norma.

Os resultados indicam um aumento significativo da atividade pozolânica à medida que os tamanhos das partículas são reduzidos e, conseqüentemente, a área superficial aumentada. O resíduo de corte de ardósia apenas desaglomerado, RCA1 (D90 passante de 76 μ m), não apresentou o valor mínimo de IAP recomendado pela NBR 12563:2012, entretanto, a moagem aumentou expressivamente o valor.

A moagem seca por cinco minutos do material (RCA2) reduziu significativamente o D90 para 22,7 μ m e promoveu um acréscimo de 20,7% no índice de atividade pozolânica, atingindo um valor de 89,3 MPa, valor expressivamente maior que o mínimo exigido em norma. Através dos resultados é possível observar também que um aumento de 25,4% no IAP (92,8MPa) em relação ao resíduo de referência (RCA1) foi observado na amostra moída a seco por 30 minutos (RCA3), quando o D90 foi reduzido para 11,2 μ m. Por fim, com o D90 de 6,0 μ m atingido na amostra moída a úmido por 3hrs (RCA4) foi alcançado um índice de atividade pozolânica de 101,5 MPa, cerca de 37,2% maior que a amostra original RCA1. Claramente, apenas cinco minutos de moagem do resíduo de corte de ardósia são suficientes para enquadrar o IAP na exigência da norma NBR12653:2012.

Esse fenômeno demonstra a capacidade e importância da moagem em conferir um desempenho desejável a um material com baixa atividade pozolânica. Contudo, o aumento dos valores de resistência à compressão simples e, conseqüentemente dos índices de atividade pozolânica podem estar relacionados tanto ao refinamento dos poros quanto a formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) extra ao longo da reação pozolânica. Flores (2010) destaca que o aumento do índice não indica, necessariamente, um aumento da reatividade do material, uma vez que o efeito físico de filler pode ser predominante no ensaio mecânico realizado para obtenção do IAP. Dessa forma, ensaios químicos de reatividade, que serão apresentados a seguir, são essenciais para complementar e ratificar essa análise indireta.

Vizcayno *et al.* (2010) estudaram o índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) do caulim moído em comparação com o metacaulim, obtido através do tratamento térmico do mineral a 700°C por uma hora. As argamassas foram produzidas substituindo-se 20% do cimento Portland pelo material e curadas por 28 dias. Os autores destacaram que o processo mecânico aumenta a área superficial do caulim, aumentando a área ativa de reação e, conseqüentemente, aumentando a reatividade da pozolana. As amostras de caulim original, sem moagem ou calcinação, atingiram IAP entre 53 e 61%, sendo maiores os índices quanto maior

o tempo de cominuição, atingindo um IAP de até 97% com 30 minutos de moagem. Segundo os autores, as resistências mecânicas e índices de atividade pozolânica obtidos através do tratamento térmico foram semelhantes aos obtidos através de tratamento mecânico.

Cordeiro *et al.* (2008) também utilizou a moagem para melhorar a pozolanicidade da cinza de bagaço de cana de açúcar, pozolana conhecida. A cinza, coletada já queimada em uma fábrica de açúcar e álcool, foi moída por 8 a 240 minutos. Os autores também observaram um aumento do índice de atividade pozolânica com o aumento do tempo de moagem. As argamassas com substituição apresentaram resistências menores em relação à argamassa referência, devido ao efeito negativo resultante da substituição do cimento Portland pela adição mineral, o chamado efeito diluição, que é continuamente reduzido com o aumento da finura da cinza. Esse comportamento pôde ser observado na Figura 5.23, com destaque para a argamassa ARCA4, que atingiu resistência a compressão maior que a argamassa de referência. As argamassas produzidas com a cinza como coletada, sem cominuição, atingiram IAP de 49%, alcançando o valor de 77% aos 15 minutos de moagem e 100% aos 120 minutos. Cordeiro *et al.* (2008) destacam que, quanto maior a finura e menores os diâmetros das partículas maiores as resistências à compressão e maior a reatividade do material.

A Tabela 5.8 faz um comparativo entre os índices de atividade pozolânica com cimento Portland de argamassas produzidas com as amostras de resíduo de corte de ardósia e o IAP de pozolanas de alta reatividade conhecidas, como metacaulim, sílica ativa e cinza de casca de arroz.

Tabela 5.8 – Comparação do IAP com Cimento Portland de Argamassas Produzidas com RCA e com Pozolanas de Alta Reatividade Conhecidas (Fonte: Autor)

Argamassas com substituição	IAP com Cimento Portland (%)
ARCA1	74,0
ARCA2	89,3
ARCA3	92,8
ARCA4	101,5
Metacaulim*	89,0*
Sílica Ativa*	83,0*
Cinza de Casca de Arroz*	97,0*

* Fonte: GOBBI, 2014

Com exceção da amostra RCA1, todas as amostras apresentaram valores de IAP muito próximos ou até maiores em relação aos valores atingidos pelas pozolanas de alta reatividade. Gobbi (2014) realizou o ensaio de acordo com a NBR 5752:2012, corrigindo a consistência através da alteração da relação água/aglomerante. Já as amostras de RCA foram ensaiadas com base na NBR 5752:2014, com correção da consistência através do uso de superplastificante.

Os resultados do ensaio da NBR 5752:2014, como podem ser observados na Tabela 5.7, mostram que a substituição do cimento Portland pelas amostras de resíduo de corte de ardósia promoveu um aumento da trabalhabilidade em relação à argamassa de referência. Para maiores tempos de moagem foi necessária menor quantidade de aditivo para se manter o índice de consistência (IC) na faixa estabelecida. Com o aumento da área superficial, como mostrado na Tabela 5.9, era esperado um aumento da demanda de água (aditivo) e redução da consistência.

Tabela 5.9 – Área Superficial Específica BET e Densidade do Cimento CPV ARI e das Amostras de RCA
(Fonte: Autor)

	Área Superficial BET (m²/g)	Densidade (g/cm³)
Cimento CPV ARI*	1,51*	3,09**
RCA1	5,88	2,63
RCA2	6,46	2,53
RCA3	9,39	2,53
RCA4	11,35	2,51

*SILVA, 2011

**Valor obtido no Certificado de Ensaio em Cimento, realizado pela Companhia Nacional de Cimento em setembro de 2016 - Sete Lagoas/MG.

A redução da trabalhabilidade também era esperada em razão da densidade das amostras de ardósia que são menores que a do cimento, fazendo com que o volume de adição de RCA seja maior que o volume de cimento Portland que foi substituído.

5.2.1.1 Microestrutura das Argamassas

Os corpos de prova rompidos no ensaio de compressão simples foram submetidos a uma análise microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS). Amostras representativas das argamassas de referência e das argamassas com substituição de parte do cimento pelas amostras RCA1 e RCA4 foram

analisadas. O objetivo foi estudar as matrizes de cimento e identificar, através da morfologia e análise química semi-quantitativa, a formação de compostos da hidratação do cimento Portland.

As micrografias da argamassa de referência, ARCA1 (desaglomerado) e ARCA4 (3hrs úmido) são apresentadas na Figura 5.25, destacando a zona de transição entre o agregado e o cimento.

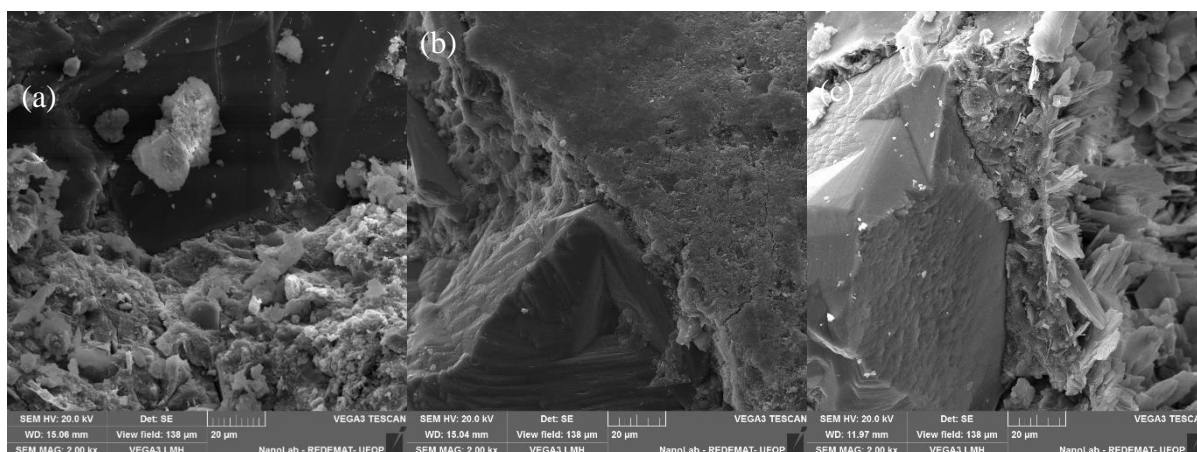


Figura 5.25 – Micrografias das Argamassas - Interface Cimento-Agregado 2000X (a) Argamassa de Referência (b) ARCA1 (c) ARCA4 (Fonte: Autor)

Não foram identificados microporos, sendo possível observar uma maior densificação das matrizes com adição de resíduo em relação a matriz de referência. Esse comportamento pode ser explicado em razão da formação do C-S-H adicional na reação pozolânica, promovendo um refinamento dos poros da estrutura. A finura do RCA em relação ao cimento CPV também é capaz de preencher os vazios entre as partículas de cimento, promovendo um refinamento da rede porosa. Esse efeito é conhecido como efeito “filler” e, em combinação ao efeito químico da reatividade pozolânica, gera benefícios como aumento da resistência final do material e redução da permeabilidade. Silva (2011) afirma que a resistência à compressão dos concretos sofre grande influência da porosidade dos materiais de sua composição e da porosidade da zona de transição. O aumento da resistência mecânica das argamassas produzidas com RCA foi comprovado no ensaio da NBR 5752:2014.

As regiões selecionadas para análise pontual por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das amostras das corpos-de-prova são apresentadas na Figura 5.26, 5.27 e 5.28. Os pontos escolhidos se encontram na zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado miúdo (areia).

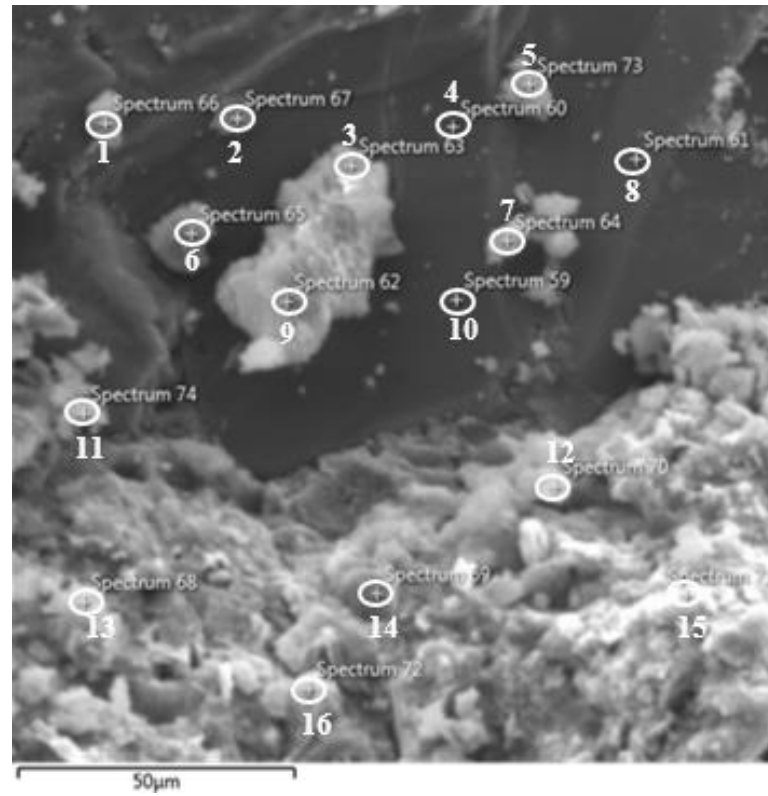


Figura 5.26 – Análise Química Pontual da Argamassa de Referência – MEV/EDS (Fonte: Autor)

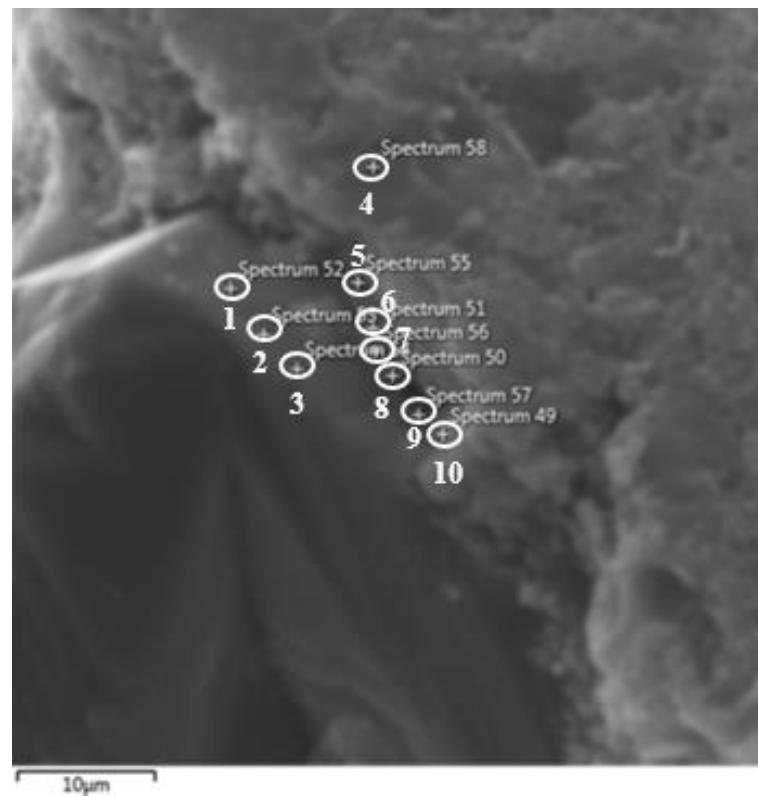


Figura 5.27 – Análise Química Pontual da Argamassa ARCA1 – MEV/EDS (Fonte: Autor)

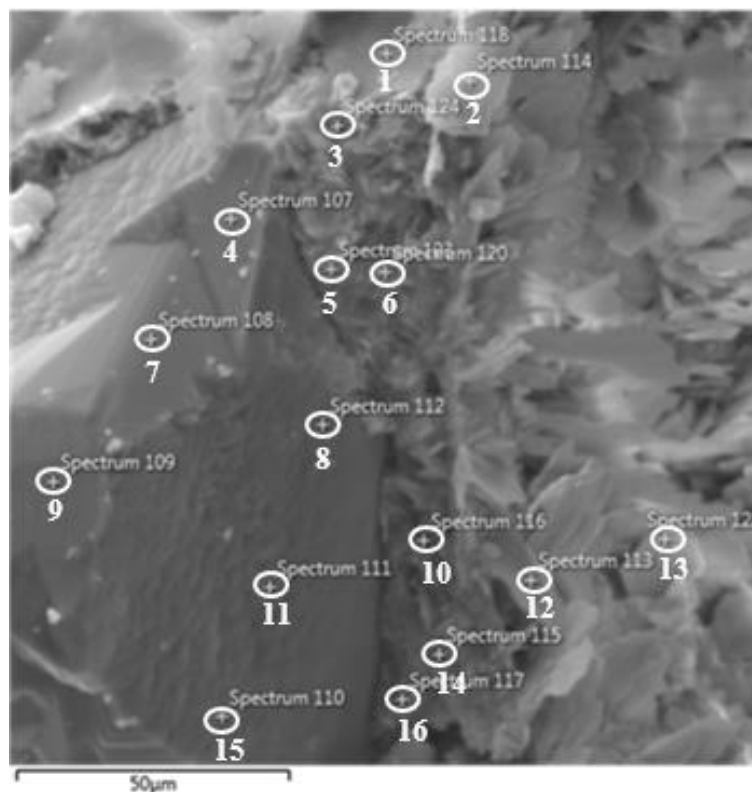


Figura 5.28– Análise Química Pontual da Argamassa ARCA4 – MEV/EDS (Fonte: Autor)

As Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam quadros resumos da análise química pontual realizada nos pontos selecionados nas amostras da argamassa de referência, ARCA1 e ARCA4.

Tabela 5.10 – Análise Química nos Pontos Selecionados da Argamassa de Referência MEV/EDS (Fonte: Autor)

Região	Elemento (%)								
	Ca	Si	Al	Fe	K	S	Mg	Na	C
1	12,0	27,2	1,4	1,3	0,3	0,3	0,7	-	-
2	1,4	16,1	14,9	7,7	0,9	-	-	-	-
3	42,9	10,4	1,4	2,2	0,6	0,5	0,3	-	-
4	0,4	55,2	-	-	-	-	-	-	-
5	13,2	21,1	0,6	0,4	-	-	0,4	-	6,2
6	31,5	10,4	2,8	1,4	-	-	0,9	-	4,6
7	21,4	16,7	3,1	0,5	0,7	-	0,6	-	-
8	0,5	59,7	-	-	-	-	-	-	-
9	29,8	15,4	9,0	2,3	1,1	1,0	0,5	0,3	-
10	0,6	56,0	-	-	-	-	-	-	-
11	27,4	11,0	2,4	2,5	0,7	0,4	0,6	-	3,2
12	52,2	3,5	0,8	22,6	2,3	0,3	-	-	-
13	38,1	9,4	2,8	3,0	0,7	0,3	0,4	-	-
14	1,3	18,9	15,3	1,4	6,5	-	0,7	-	-
15	19,9	16,8	3,9	6,1	1,7	-	0,4	1,5	5,5
16	21,5	4,2	4,9	4,9	0,5	0,3	2,3	-	5,1

As análises químicas de todas as argamassas apresentaram para todas as regiões selecionadas altos teores de cálcio e silício. Para a amostra da argamassa de referência, conforme Tabela 5.10, nos pontos 4, 8 e 10 ficou claro que a região mais escura é o agregado, composto basicamente por Si. As regiões 7, 9 e 15 apresentaram uma relação Ca/Si de 1,3, 1,9 e 1,2, respectivamente, sugerindo que são géis C-S-H.

Como pode ser observado na Tabela 5.11, na análise química da argamassa com adição de RCA moído por 5 minutos (ARCA1), as regiões 2 e 3 são constituídas em sua grande parte por silício, indicando que a partícula maior e mais escura é o agregado. As regiões 4, 5, 6 e 10 apresentaram razão Ca/Si de 1,4, 1,9, 1,7 e 1,2, respectivamente. Os pontos se encontram situados na zona de transição cimento-agregado e, possivelmente, são géis C-S-H.

Tabela 5.11 – Análise Química nos Pontos Selecionados da Argamassa ARCA1 MEV/EDS (Fonte: Autor)

Região	Elemento (%)								
	Ca	Si	Al	Fe	K	S	Mg	Na	C
1	4,6	62,5	0,9	1,2	-	-	-	0,3	10,5
2	2,1	63,9	-	-	-	-	-	-	6,6
3	2,4	56,8	-	-	-	-	-	-	5,3
4	34,3	23,8	4,3		2,4	1,5	0,5	-	5,2
5	25,6	13,2	2,2	1,5	0,9	0,9	0,3	0,4	10,3
6	22,6	13,4	1,7	1,5	0,8	-	0,6	0,4	13,3
7	14,8	23,1	1,9	1,7	0,7	-	0,8	0,7	16,5
8	5,6	20,3	5	9,3	0,2	-	3,8	-	10,2
9	19,0	48,3	2,0	2,3	0,7	0,9	1,1	-	-
10	29,2	24,5	2,4	4,0	1,3	0,5	1,0	-	5,3

A análise química da argamassa ARCA4, com adição de RCA moído por três horas, conforme Tabela 5.12, indica que a partícula maior é o agregado, apresentando altos teores de Si as regiões 4, 8, 9, 11 e 15. Possivelmente os pontos 7,14 e 16 são partículas de C-S-H uma vez que apresentaram relações Ca/Si de 1,0, 1,6 e 1,9, respectivamente.

Tabela 5.12 – Análise Química nos Pontos Seleccionados da Argamassa ARCA4 MEV/EDS (Fonte: Autor)

Região	Elemento (%)								
	Ca	Si	Al	Fe	K	S	Mg	Na	C
1	51,8	4,0	1,1	5,1	2,2	1,0	-	0,4	3,1
2	43,5	1,6	0,5	-	0,5	-	-	-	-
3	43,3	10,8	2,3	2,4	2,8	1,9	0,9	0,5	-
4	2,2	70,2	-	-	-	-	-	-	-
5	27,6	2,8	3,3	-	0,5	0,9	-	-	3,9
6	22	9,7	2	0,9	0,9	1,4	0,5	0,4	8,2
7	16,4	16,6	2,5	1,3	1,1	0,6	0,7	0,6	7,7
8	1,9	42,3	-	-	-	-	-	-	6,9
9	0,9	62,2	-	-	-	-	-	-	-
10	61,2	23,3	2,5	1,4	2,4	2,0	1,0	-	5,9
11	1,6	46,4	-	-	-	-	-	-	-
12	36,5	4,9	1,2	0,6	-	0,2	-	0,4	4,4
13	26,4	6,4	1,7	1,5	1,2	0,6	-	0,6	-
14	28,8	17,6	0,4	1,6	1,1	-	-	-	3,3
15	1,9	46,3	-	-	-	-	-	-	-
16	32,7	17,5	0,3	2,1	1,3	0,5	-	-	-

A relação Ca/Si (C/S) no gel C-S-H em pastas de cimento Portland endurecido pode variar de 0,6 a 2 ou mais, apresentando valor médio de aproximadamente 1,7 (RICHARDSON, 1999; ZHANG *et al.*, 2000, GOMES, 2005). Richardson (2000) destaca em sua pesquisa que em matrizes com adição de material pozolânico essa razão C/S apresenta valores menores em relação a matrizes sem adição. Em pastas de cimento com microssílica ativa foram obtidas relações Ca/Si do C-S-H entre 0,7 e 0,8, fenômeno que ocorre em razão da menor quantidade de íons de cálcio disponíveis. A adição de uma pozolana resulta no consumo do CH gerado na hidratação do cimento Portland e também na nucleação desses íons Ca^{2+} , ou seja, são atraídos para a superfície da sílica amorfa sem reação química efetiva. De modo geral, não foi observado redução significativa nos valores da razão Ca/Si nas amostras de argamassa com RCA analisadas.

5.2.2 Análise Quantitativa da Fase Amorfa nas Amostras de Ardósia

O grau de amorfismo é um dos parâmetros que influenciam o grau de reatividade de uma pozolana, sendo a quantificação do teor de amorfo uma forma de avaliar a influência de processos como a moagem e a calcinação sobre a estrutura de um material (SILVA, 2011). Um dos objetivos da moagem a que o resíduo de corte de ardósia foi submetido foi aumentar esse

teor de amorfo de forma a melhorar a pozolanicidade do material. Dessa forma, a fase amorfa das amostras de resíduo de corte de ardósia foi quantificada de maneira a estimar seu potencial pozolânico e estudar o efeito da moagem sobre esse potencial. Para isso, foram analisados e refinados pelo Método de Rietveld os padrões de difração de raios X obtidos das amostras RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4. Uma proporção de 10% em massa de Fluorita (CaF_2) foi utilizada como padrão interno para determinação do teor de amorfo das amostras, sendo refinada juntamente com as fases cristalinas do material. As Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 apresentam os difratogramas das amostras RCA2, RCA3 e RCA4, sendo o difratograma da amostra RCA1 já apresentado no item 5.1.3.

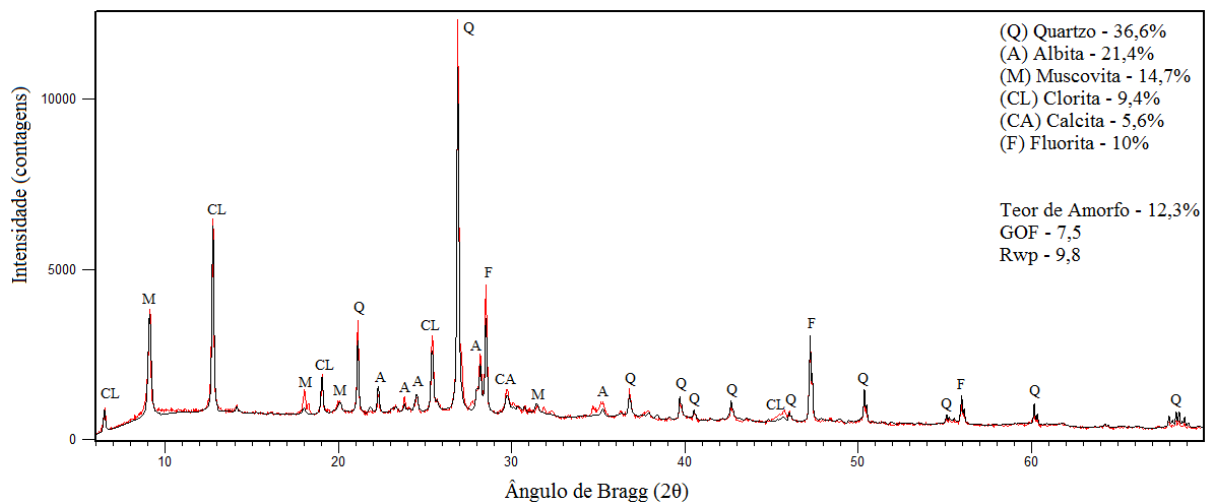


Figura 5.29 – Difratograma da Amostra RCA2 – Refinamento pelo Método de Rietveld (Fonte: Autor)

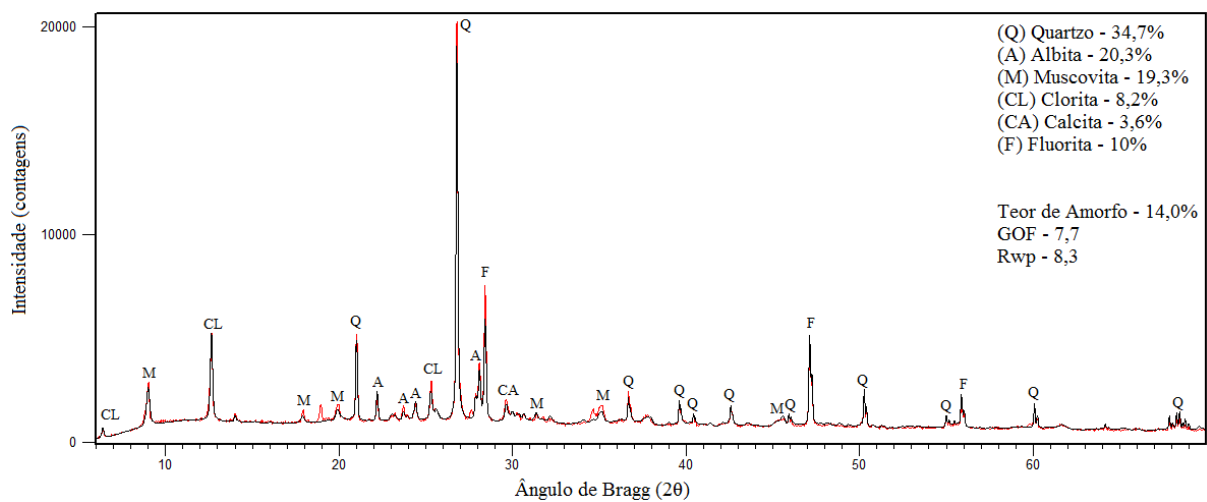


Figura 5.30 – Difratograma da Amostra RCA3 – Refinamento pelo Método de Rietveld (Fonte: Autor)

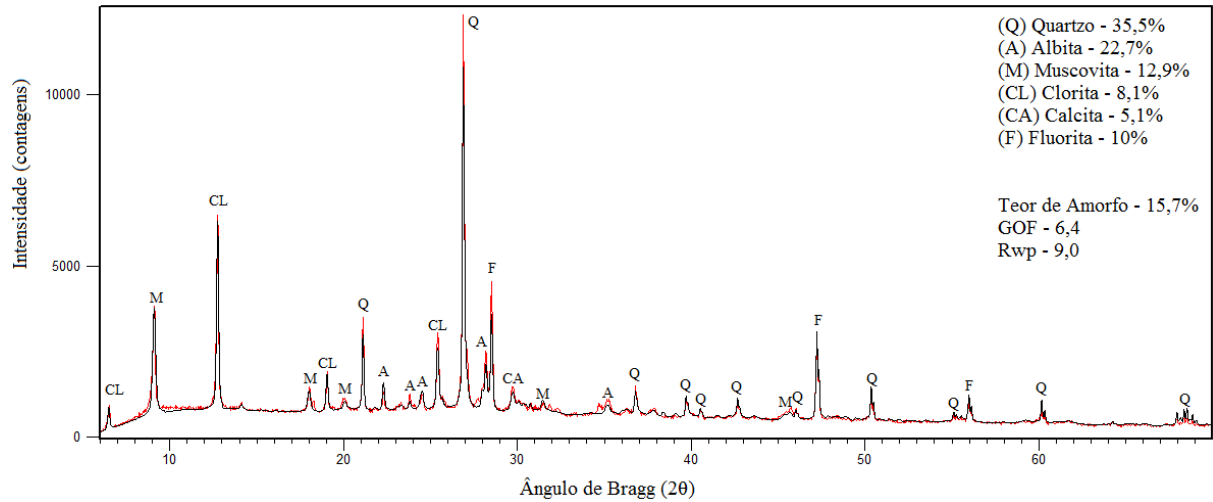


Figura 5.31 – Difratograma da Amostra RCA4 – Refinamento pelo Método de Rietveld (Fonte: Autor)

A Tabela 5.13 mostra a quantificação das fases das amostras de RCA com adição de 10% de fluorita, além do teor de amorfo e dos índices estatísticos numéricos, GOF e Rwp, relacionados a qualidade do refinamento.

Tabela 5.13 – Análise Quantitativa da DRX através do Método de Rietveld (Fonte: Autor)

Fase	Quantificação (%)			
	RCA1	RCA2	RCA3	RCA4
Quartzo	35,5	36,6	34,7	35,5
Muscovita	20,7	14,7	19,3	12,9
Albita	20,5	21,4	20,3	22,7
Clorita	9,9	9,4	8,2	8,1
Calcita	4,1	5,6	3,6	5,1
Fluorita (Padrão Interno)	10,0	10,0	10,0	10,0
GOF	9,5	7,5	7,7	6,4
Rwp	8,0	9,8	8,3	9,0
Teor de Amorfo (%)	9,4	12,3	14,0	15,7

A Figura 5.32 apresenta a variação do teor de amorfo das amostras de resíduo de corte de ardósia moído.

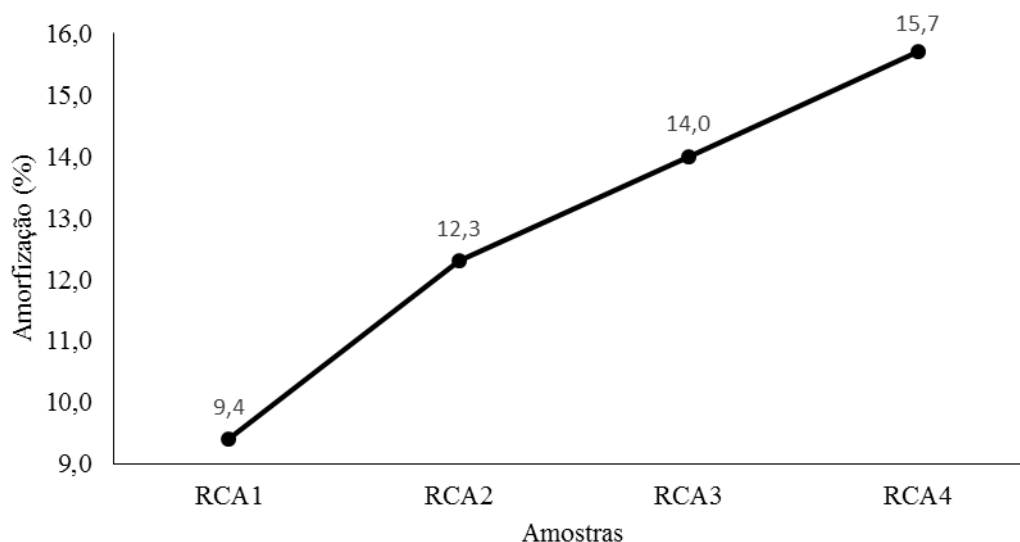


Figura 5.32 –Teor de Amorfo das Amostras de RCA (Fonte: Autor)

A semelhança entre os padrões observado (vermelho) e calculado (preto), além dos valores satisfatórios de GOF e Rwp, indicam um refinamento eficaz. Todos os resíduos apresentaram baixo teor de amorfo, aspecto desfavorável para a função um material de função pozolana. A Tabela 5.14 compara o teor de amorfo de pozolanas conhecidas, com o teor obtido das amostras de resíduo de corte de ardósia.

Tabela 5.14 - Comparativo do Teor de Amorfo entre o RCA e Pozolanas Conhecidas (Fonte: Autor)

Material	Teor de Amorfo (%)
RCA1	9,4
RCA2	12,3
RCA3	14,0
RCA4	15,7
Metacaulim*	74,6 *
Cinza Volante**	61,1 **
Cinza de Casca de Arroz	68,2 - 88,0 ***

* Fonte: MEDINA, 2011

** Fonte: GOBBO, 2009

*** Fonte: CORDEIRO, 2009

É possível observar um pequeno aumento do teor de amorfo à medida que o tempo de moagem a que o resíduo foi submetido aumenta. No entanto, os valores obtidos são baixos, sugerindo que não houve real modificação na estrutura da partícula durante o processo de cominuição. Na pesquisa de Benezet e Benhassaine (1999b) com o quartzo foi verificado um aumento da taxa de amorfização com o aumento do tempo de moagem, obtendo-se uma taxa máxima de 20%. Apesar do baixo teor de amorfo, os autores concluíram que o material moído é reativo, independentemente de sua estrutura cristalina, como observado através do método Chappelle. Esse resultado sugere que a finura das partículas é fator determinante no aumento de pozolanicidade do resíduo. Foi destacado um diâmetro crítico de 5 μ m, sendo que partículas de quartzo abaixo deste tamanho possuem forte reatividade pozolânica devido a sua elevada área superficial. Assim, a pozolanicidade de material ricos em sílica depende fortemente de suas partículas com diâmetro menor que 5 μ m. Palaniandy *et al.* (2007) observaram o mesmo comportamento em seu estudo do quartzo e destacaram que, além da perda de cristalinidade (amorfização), o processo de moagem promove a ativação das superfícies e o aumento da superfície de contato das reações, levando a um aumento da reatividade.

Cordeiro *et al.* (2008) em sua pesquisa com a cinza do bagaço de cana de açúcar, como já explanado anteriormente, verificaram o aumento da atividade pozolânica relacionado ao aumento da finura do material. No entanto, não foi verificado uma amorfização da cinza ao longo da moagem, uma vez que, o alargamento dos picos na DRX (característica de processo de amorfização) não foi identificado. Foi atingida uma taxa de amorfo de apenas 24%.

5.2.3 Avaliação do Consumo de Hidróxido de Cálcio em Pastas de Cimento

5.2.3.1 Análise Térmica

A atividade pozolânica das amostras RCA1, RCA2, RCA3 e RCA4 foi avaliada em função do teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente nas pastas de cimento Portland, aos 28 e 56 dias de cura, calculado através da análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Esse cálculo é realizado em função da quantidade de CH e carbonato de cálcio (CC3) presente na pasta de cimento hidratada. Na Figura 5.33 são apresentados os gráficos da termogravimetria (TG) e sua derivada primeira (DTG), além do gráfico DTA da pasta de cimento de referência e das pastas com adição das amostras de RCA aos 28 dias de idade.

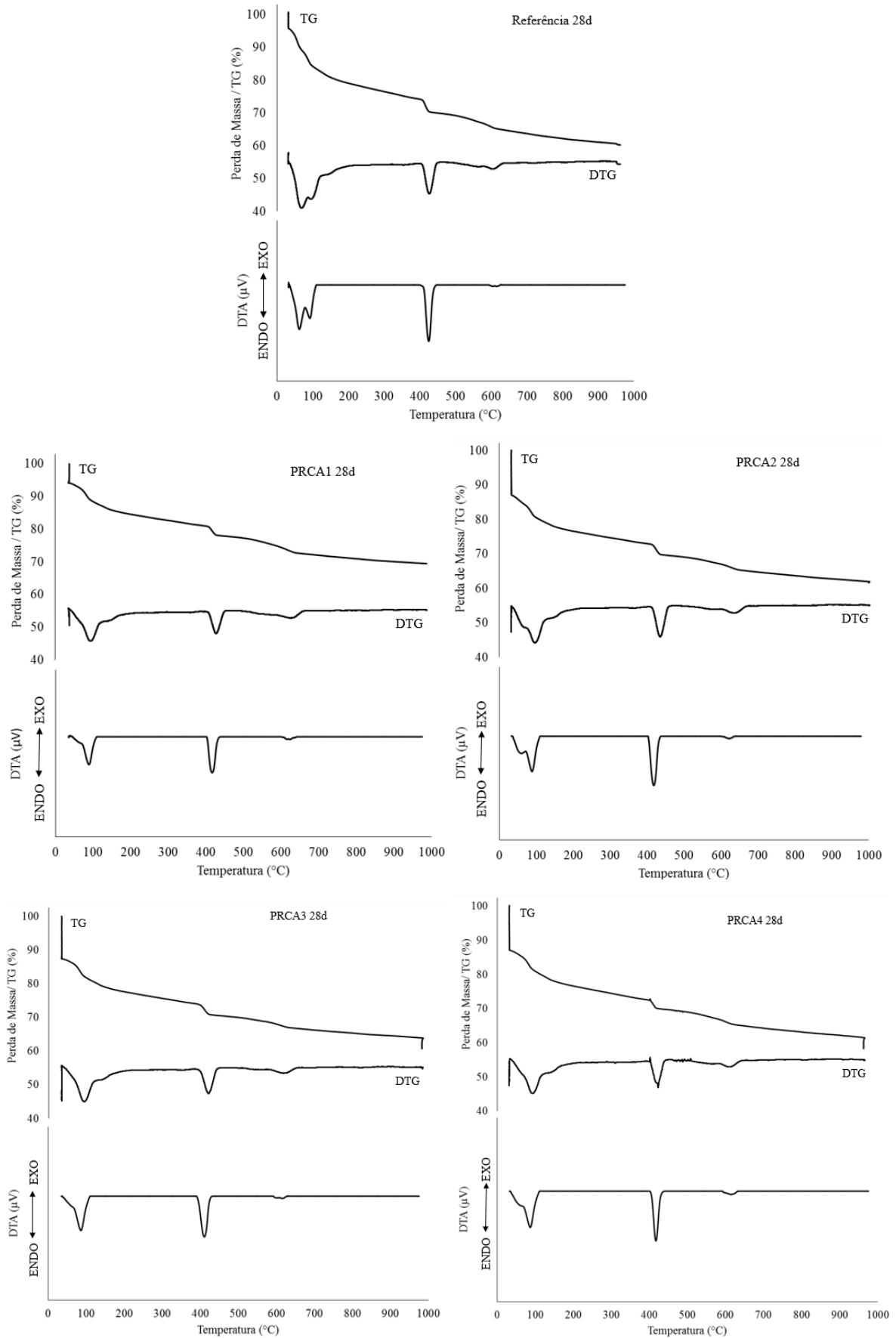


Figura 5.33 – Análise Térmica (TG/DTG/DTA) da Pasta de Referência e das Pastas com Adição de RCA aos 28 dias (Fonte: Autor)

A análise térmica (TG/DTG/DTA) é uma técnica apropriada para determinação e quantificação dos principais produtos de hidratação do cimento Portland, conhecendo-se previamente suas respectivas faixas de temperatura de decomposição. A curva DTG, derivada primeira da curva termogravimétrica, é utilizada de forma a facilitar a identificação dos eventos relacionados com a desidratação, desidroxilação ou descarbonatação ocorridos numa pasta de cimento hidratado. Uma mudança na inclinação da curva TG reflete com um pico na curva DTG (ANJOS, 2012). Na análise térmica da pasta de referência com 28 dias é possível observar perdas de massa acentuadas relacionadas a picos endotérmicos em três faixas de temperatura (Figura 5.33).

- Entre 25°C (temperatura inicial do ensaio) e 105°C;
- Entre 400 e 460°C;
- Entre 600 e 700°C.

O primeiro evento (0-105°C) se relaciona a perda de água não combinada quimicamente (fisicamente absorvida). Segundo Anjos (2012) a perda de água ocorre em dois estágios: de 35 a 70°C a água de poros maiores que 0,05µm evapora e de 70 a 105°C a água retida por tensão capilar em poros capilares é libertada. A água livre não é utilizada nos cálculos do grau de hidratação. O segundo evento (400-460°C) corresponde a perda de massa relacionada a água quimicamente combinada do hidróxido de cálcio (desidroxilação), logo, a substituição de 25% do cimento Portland pelo RCA não foi suficiente para o consumo total da portlandita. O terceiro evento (600-700°C) está relacionado a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃). Os intervalos identificados são semelhantes aos encontrados em outras pesquisas com cimento hidratado (VEDALASKSHIMI, 2003; SILVA, 2016; ANJOS, 2012; SILVA, 2011).

Os gráficos das pastas com adição de resíduo aos 28 dias de idade (PRCA1 28d, PRCA2 28d, PRCA3 28d e PRCA4 28d) apresentaram os mesmos intervalos de perda de massa e picos endotérmicos identificados na pasta de controle, com alterações apenas nas intensidades. Visualmente, a perda de massa associada a água quimicamente ligada ao CH é mais acentuada na pasta de referência em comparação às outras amostras. No entanto, ainda será realizado o cálculo da perda de massa relacionado a massa final de cimento utilizada em cada pasta, considerando a substituição de 25% do cimento Portland por RCA. Na Figura 5.34 são apresentados os gráficos da termogravimetria (TG) e sua derivada primeira (DTG), além do gráfico DTA da pasta de cimento de referência e das pastas com adição das amostras de RCA aos 56 dias de idade.

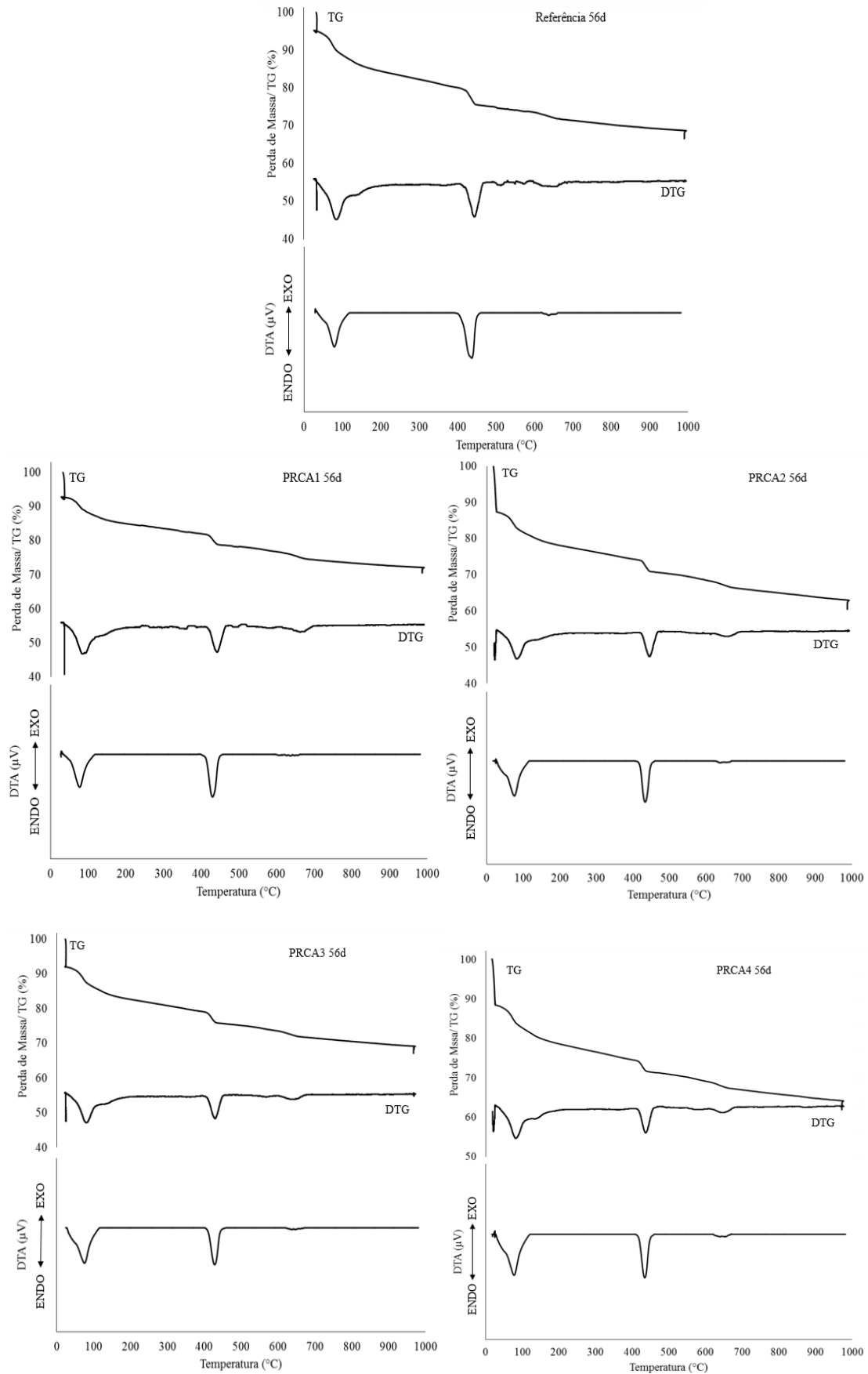


Figura 5.34– Análise Térmica (TG/DTG/DTA) da Pasta de Referência e das Pastas com Adição de RCA aos 56 dias (Fonte: Autor)

É possível identificar os mesmos intervalos de perda de massa e picos endotérmicos encontrados na pasta de cimento hidratado de referência com 28 dias. Assim como nas amostras de cimento hidratado com adição aos 28 dias, os gráficos das pastas com resíduo aos 56 dias de idade (PRCA1 56d, PRCA2 56d, PRCA3 56d e PRCA4 56d) apresentaram os mesmos intervalos de perda de massa e picos endotérmicos identificados na pasta de controle com 56 dias, alterando somente as intensidades. Aparentemente, a perda de massa associada a desidroxilação do CH é mais acentuada na pasta de controle em comparação às outras amostras. Entretanto, ainda será realizado o cálculo da perda de massa relacionado a massa final de cimento utilizada em cada pasta, considerando 25% de substituição do cimento Portland por RCA.

A análise térmica será utilizada para avaliação da atividade pozolânica das amostras de RCA através da determinação do consumo do hidróxido de cálcio, sabendo que uma redução em sua quantidade é resultado da ocorrência de reatividade pozolânica. O objetivo é avaliar o decréscimo do teor de CH das pastas com adição em relação a pasta de referência, sendo o cálculo desse CH remanescente realizado através da observação das curvas TG/DTG e dos valores de perda de massa obtidos nos intervalos de temperatura relacionados ao CH e ao CC3.

Importante destacar que, ainda que a cura das pastas tenha ocorrido em sacos plásticos lacrados, afim de evitar processos de carbonatação, o teor de carbonato (contaminação por CO_2) deve ser observado no cálculo da água combinada com o CH (VEDALASKSHIMI, 2003). Na carbonatação, o dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera penetra nos poros da matriz cimentícia, dilui-se na água presente e forma o ácido carbônico (H_2CO_3). Esse composto reage rapidamente com alguns produtos da hidratação do cimento, principalmente o hidróxido de cálcio (portlandita), resultando na formação do carbonato de cálcio (CC3). Dessa forma, a carbonatação deve ser estudada, uma vez que altera o teor de CH nas pastas.

A Tabela 5.15 apresenta os valores de perda de massa verificados para os produtos hidratados em estudo, CH e CC3, nas pastas aos 28 e 56 dias de idade, sendo previamente descontadas as perdas de massa do RCA nos intervalos de temperatura relacionados ao CH e CC3 (Tabela 5.5). Nas pastas com adição de RCA os dados foram multiplicados pelo fator de diluição, ou seja, os valores são relacionados à massa final de cimento Portland. A perda de massa referente ao intervalo de 600 a 700 °C, relativa a decomposição de carbonatos, manteve valores baixos e aproximados para todas as pastas, sugerindo ausência de grande contaminação por CO_2 . Isso

indica que não houve carbonatação significativa, mostrando eficiência na selagem dos pacotes das pastas. A perda de massa do cimento CPV ARI MAX na faixa entre 600 e 700°C foi de 2,46%, valor próximo aos observados para as pastas, dessa forma, o teor de carbonatos é, possivelmente, proveniente do filler calcário do cimento e será, portanto, desconsiderado no cálculo do hidróxido de cálcio remanescente nas pastas.

Tabela 5.15: Perda de Massa dos Compostos CC3 e CH nas Pastas de Cimento Portland, Descontadas as Perdas de Massa do RCA nos Intervalos do CC3 e CH (Fonte: Autor).

Pasta	Perda de Massa em Relação a Massa de Cimento (%)			
	Ca(OH) ₂ (400 - 460°C)		CaCO ₃ (600 - 700 °C)	
	28d	56d	28d	56d
Referência	4,39	4,67	2,33	2,10
PRCA1	4,15	4,39	2,27	2,48
PRCA2	4,51	4,76	2,07	2,52
PRCA3	3,89	4,60	1,54	2,12
PRCA4	3,86	4,27	2,17	2,31

El-Jazairi's *et al.* (1980) estudaram os efeitos da idade e da relação água/cimento nos produtos de hidratação em pasta de cimento Portland, apresentando uma equação para determinar o teor de hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação através da perda de massa, conforme Equação 5.1. Essa equação será utilizada para o cálculo do teor de portlandita (CH) remanescente nas pastas de cimento Portland, desconsiderando a segunda parcela da equação referente ao processo de carbonatação, que não ocorreu de forma significativa nas pastas. Ou seja, será considerado apenas a perda de massa do Ca(OH)₂ nas amostras.

$$W_{CH} = 4,11 [Ca(OH)_2] + 1,68 [CaCO_3] \quad (5.1)$$

Onde:

W_{CH} : Teor de hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento, considerando o que foi contaminado por CO₂ e formou o CC3 (%);

[Ca(OH)₂]: Perda de massa no pico de desidroxilação do composto CH (%);

[CaCO_3]: Perda de massa no pico de descarbonatação do CC3 (%).

4,11: Fator de correção para determinação do teor de portlandita (CH) a partir da perda relativa de massa de água.

1,68: Fator de correção para determinação do teor de calcita (CC3) a partir da perda relativa de massa do CO_2 .

Na Tabela 5.16 e Figura 5.35 são apresentados o teor de hidróxido de cálcio remanescente em relação a massa de cimento final utilizada em cada mistura. A Figura 5.36 mostra as reduções dos teores de CH para cada pasta com adição em relação à pasta de controle.

Tabela 5.16 - Teor de Hidróxido de Cálcio Remanescentes nas Pastas Hidratadas (Fonte: Autor).

Pasta	CH Remanescente (%)		Redução no teor de CH (%)	
	28d	56d	28d	56d
Referência	18,03	19,20	-	-
PRCA1	17,04	18,03	5,50	6,12
PRCA2	18,52	19,55	-2,72	-1,83
PRCA3	16,00	18,92	11,28	1,48
PRCA4	15,88	17,54	11,95	8,63

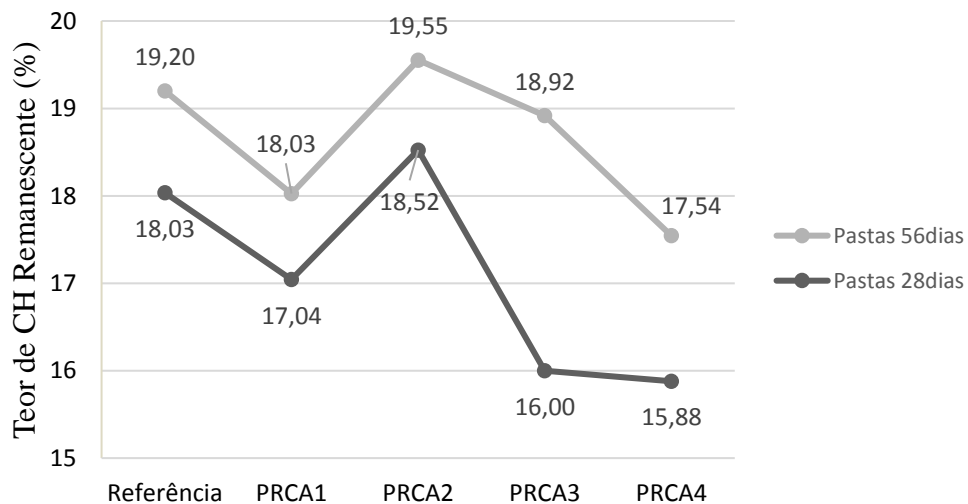


Figura 5.35 – Gráfico da Variação do Teor de CH Remanescente nas Pastas Hidratadas (Fonte: Autor)

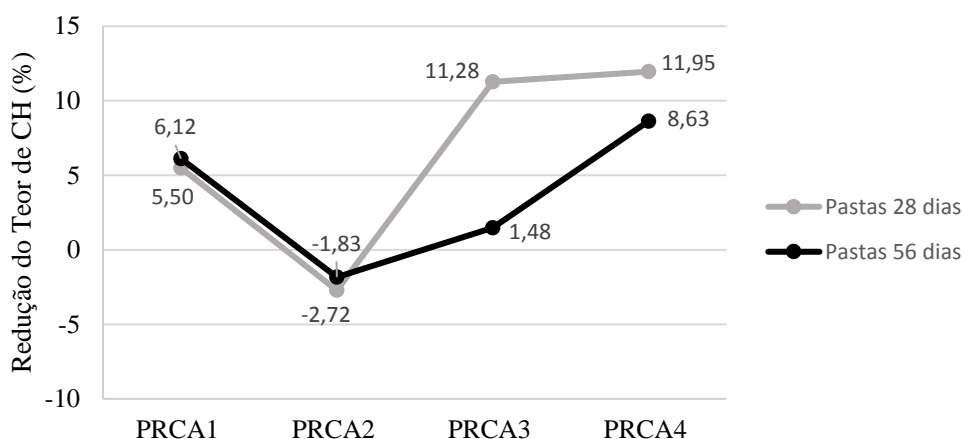


Figura 5.36 – Gráfico da Redução do Teor de CH nas Pastas Hidratadas (Fonte: Autor)

Com exceção da pasta PRCA2, confeccionada com o resíduo de corte de ardósia moído a seco por cinco minutos, todas as pastas apresentaram uma redução no teor de portlandita em relação a pasta de controle. Observando os dados da Tabela 5.16 e da Figura 5.36 é possível analisar que, aos 28 dias, na amostra PRCA1 ocorreu uma redução de 5,5% no teor de portlandita, seguindo de um aumento de 2,72% na amostra PRCA2 e de reduções de 11,28% e 11,95% nas pastas PRCA3 e PRCA4, respectivamente. Com exceção à amostra PRCA2, é possível observar uma melhoria no consumo do hidróxido de cálcio para maiores tempos de moagem, sendo os melhores resultados alcançados com a cominuição do material por 30 minutos a seco e por três horas a úmido.

Aos 56 dias de cura se observa na amostra PRCA1 uma redução de 6,12% na quantidade de CH, seguido de um aumento de 1,83% na PRCA2 e de reduções de 1,48% e 8,63% nas pastas PRCA3 e PRCA4, nesta ordem. Com exceção da amostra PRCA2, houve uma melhoria no consumo do hidróxido de cálcio com a moagem do material, sendo o melhor resultado atingido com a cominuição úmida por três horas. O decréscimo dos teores de CH remanescente nas pastas com adição, aos 28 e 56 dias, sugere que o resíduo promoveu a atividade pozolânica e que essa reatividade foi incrementada com a moagem do material.

Frías e Cabrera (2000) utilizaram análise térmica (TG/DTA) para avaliação do consumo do hidróxido de cálcio em pastas de cimento Portland com adições de metacaulim. Com fator a/aglo de 0,55 e adição de 25%, a substituição cimento por metacaulim promoveu uma redução do teor de CH de aproximadamente 58% aos 28 dias e de cerca de 75% aos 56 dias. Aos 90 dias a redução foi de cerca de 79% e de 90 a 360 dias de cura o grau de hidratação permanece

praticamente constante. Marsh *et al.* (1988) utilizaram a análise termogravimétrica (TG) para avaliar o progresso da hidratação em pastas de cimento Portland contendo cinza volante, com período de cura de três dias a um ano. A substituição de 30% do cimento por cinza volante, com fator $a/aglo$ de 0,47, promoveu redução no teor de CH de aproximadamente 8% aos 28 dias e de 12% aos 49 dias. O consumo de portlandita aumenta expressivamente a partir dos 49 dias, atingindo reduções de cerca de 22% aos 90 dias e até 52% após um ano. Em comparação com a literatura, o consumo de portlandita nas pastas com adição de RCA foi baixo. De maneira geral, o material apresentou atividade pozolânica, no entanto a moagem melhorou de forma pouco expressiva sua reatividade, mantendo baixa redução nos teores de hidróxido de cálcio em todas as amostras.

Com base nas pesquisas citadas anteriormente, era esperado uma evolução na redução dos teores de portlandita aos 56 dias em relação aos 28 dias nas pastas com adição de RCA, uma vez que a reação pozolânica acontece lentamente, consumindo o hidróxido de cálcio, reduzindo o teor de CH remanescente e, conseqüentemente, promovendo uma redução mais expressiva do teor de CH ao longo do tempo. Isso não ocorreu para todas as pastas, possivelmente, porque aos 28 dias o cimento não estava completamente hidratado, produzindo mais hidróxido de cálcio aos 56 dias. Seria necessário um estudo das pastas com idades mais prolongadas de cura para melhor avaliação da evolução da atividade pozolânica do RCA.

O aumento no teor de CH da pasta PRCA2 não foi excessivo, sendo apenas 2,72% maior em relação a pasta de referência aos 28 dias, valores próximos. Aos 56 dias o teor de CH foi apenas 1,83% maior que a pasta de controle.

5.2.3.2 Análise Quantitativa por DRX – Refinamento por Rietveld

A atividade pozolânica das amostras de resíduo de corte de ardósia foi determinada com base na quantidade de portlandita ($Ca(OH)_2$) e calcita ($CaCO_3$) das pastas de cimento hidratada com adição de RCA em relação à pasta de referência, aos 28 e 56 dias de idade. Foi adicionado a todas as amostras 10% em massa de fluorita (CaF_2) como padrão interno. A análise quantitativa das fases nas pastas endurecidas foi obtida através de difração de raios X com refinamento de dados pelo método proposto por Rietveld (1969). Na Figura 5.37 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) para a pasta de cimento hidratada de referência (sem adição) e das pastas com adição de RCA, com 28 dias de cura, indicando as principais fases.

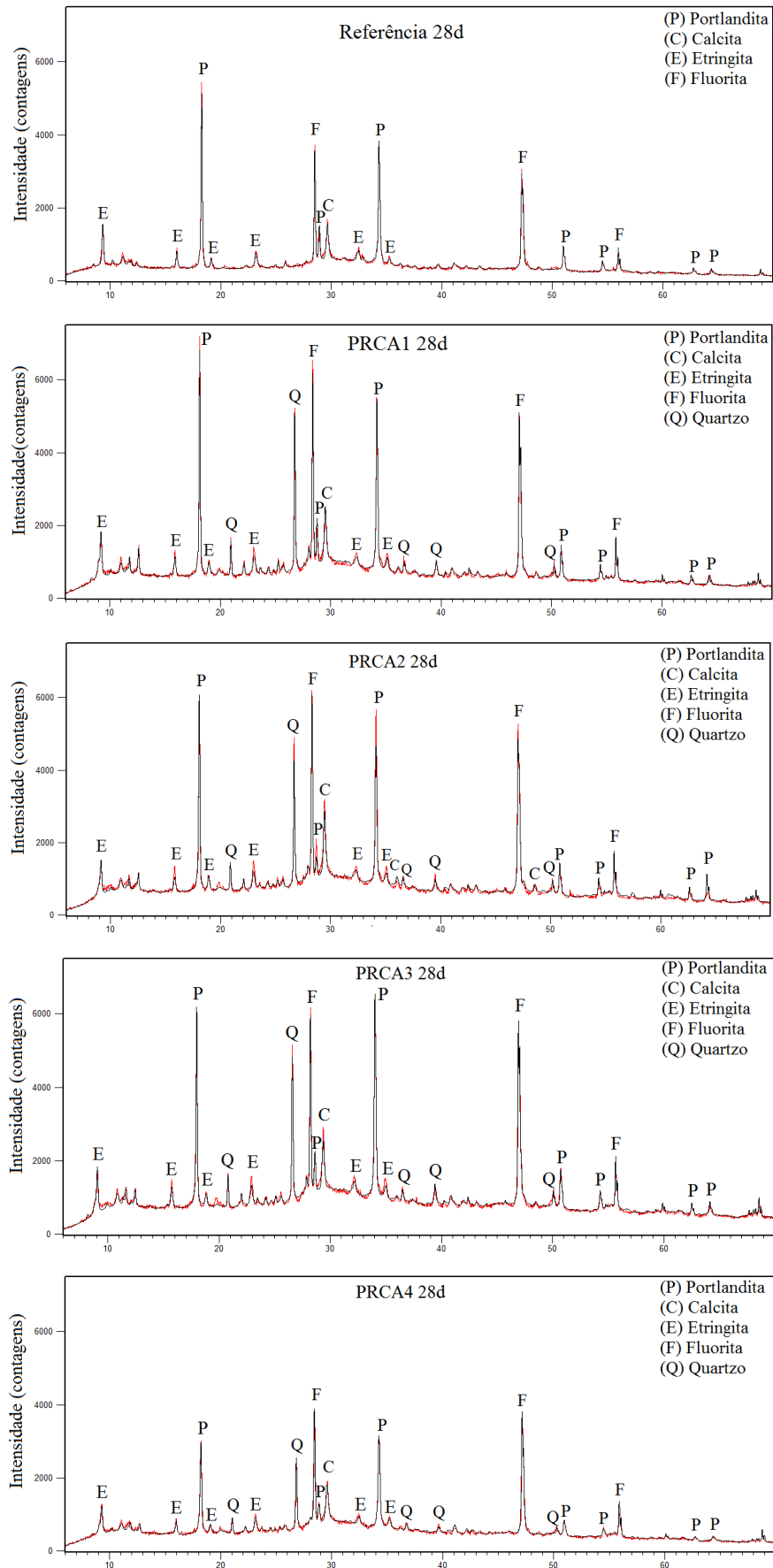


Figura 5.37 – Difratoformas de Raios X das Pastas com 28 dias de cura (Fonte: Autor)

Os minerais encontrados, assim como os teores, estão identificados na Tabela 5.17. Foram identificados na pasta de referência com 28 dias, dos produtos de hidratação do cimento Portland, a portlandita (hidróxido de cálcio) e a etringita. O monocarboaluminato também é um produto hidratado do cimento e, segundo Jain (2012) e Filho *et al.* (2017), a presença de carbonato de cálcio e maior disponibilidade de alumina retarda a transformação da etringita em monossulfaluminato, formando preferencialmente o monocarboaluminato. As fases hatrurita (C_3S /alita), larnita (C_2S /belita) e ferrita (C_4AF /brownmillerita) também foram identificados e correspondem a compostos do cimento anidro, como explicado no item 2.2. Também foram encontrados na pasta a calcita ($CaCO_3$), proveniente do filler calcário que compõe o cimento e da carbonatação da amostra (FILHO *et al.*, 2017). As fases citadas estão de acordo com estudos prévios realizados com cimento Portland hidratado (JAIN, 2012; FANG *et al.*, 2015. THONGSANITGARN *et al.* 2014).

O mineral cloroaluminato de cálcio hidratado, conhecido como Sal de Friedel, é formado a partir da reação do composto anidro do cimento C_3A que reage quimicamente com íons cloreto (Cl^-), sendo que, altos teores de alumina resultam em um aumento na formação desse sal e melhoram desempenho de concretos frente a ataque por cloretos. (FIGUEIREDO *et al.*, 2014). Não foram identificados, em nenhuma das pastas analisadas (28 e 56 dias) os produtos silicato de cálcio hidratado e monosulfoaluminato de cálcio, produtos que apresentam estrutura pouco cristalina (C-S-H), impossibilitando a identificação na DRX (SILVA, 2011). Também não foi identificado o aluminato de cálcio hidratado. A fluorita foi identificada em todas as amostras (28 e 56 dias), uma vez que foi utilizada como padrão interno.

Visivelmente, foi possível observar na Figura 5.37 uma redução na intensidade dos picos de portlandita e calcita na amostra PRCA4 em relação à pasta de controle. A redução quantitativa dos teores será avaliada posteriormente. Nas amostras com adição de RCA foram identificados ainda os compostos minerais quartzo, albita, clorita e muscovita, provenientes da rocha ardósia.

Na Figura 5.38 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) para a pasta de cimento hidratada de referência (sem adição) e das pastas com adição de RCA, com 56 dias de cura, indicando as principais fases.

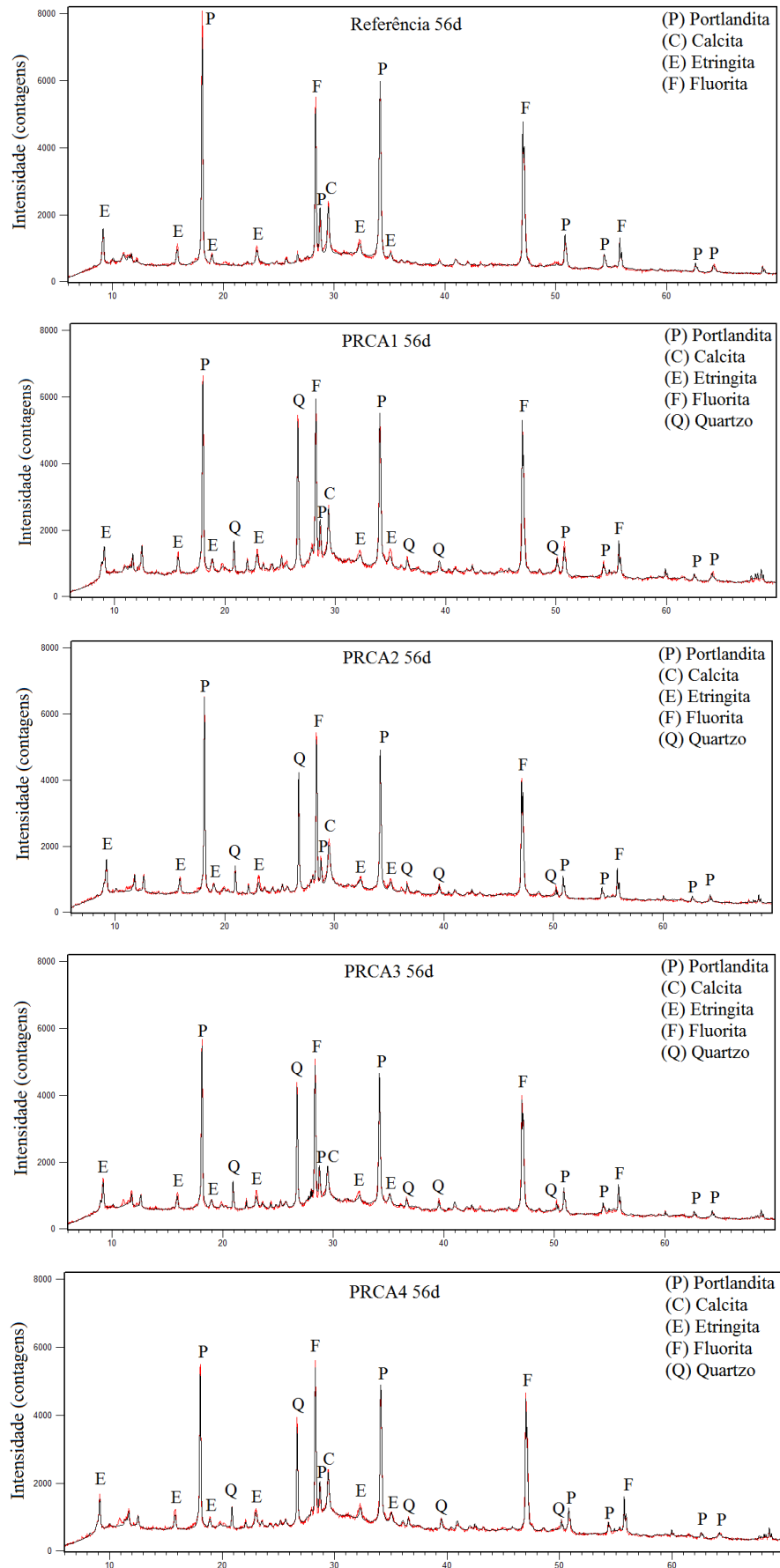


Figura 5.38 – Difratoformas de Raios X das Pastas com 56 dias de cura (Fonte: Autor)

Tabela 5.17 – Quantificação pelo Método de Rietveld das Fases das Pastas de Cimento Hidratada (Fonte: Autor)

Fases	Quantificação das Fases através do Método de Rietveld (%)									
	Pasta Referência		Pasta RCA Desaglomerado (PRCA1)		Pasta RCA 5min seco (PRCA2)		Pasta RCA 30min seco (PRCA3)		Pasta RCA 3hrs úmido (PRCA4)	
	28d	56d	28d	56d	28d	56d	28d	56d	28d	56d
Portlandita (CH)	31,9	32,5	19,9	12,5	20,0	19,0	22,9	23,8	23,2	23,0
Etringita	12,8	8,6	7,7	6,1	14,6	8,5	10,9	6,5	9,9	7,0
Calcita	12,6	3,4	11,3	0,4	21,0	1,9	28,4	1,1	2,3	11,1
Sal de Friedel	1,8	1,4	1,3	0,5	2,9	0,5	2,4	1,2	2,1	0,4
Brownmillerita/ Ferrita	2,1	1,1	0,5	0,3	0,8	0,5	1,2	-	0,8	-
Hatrurita	1,0	-	-	0,5	-	0,9	-	-	-	0,8
Larnita	1,2	0,9	-	-	-	-	-	0,5	-	-
Monocarboaluminato	0,8	0,8	1,2	0,9	1,9	1,8	1,8	1,6	1,4	1,5
Quartzo	-	0,5	6,5	4,2	12,8	7,4	9,1	8,8	6,9	6,0
Albita	-	-	2,5	1,8	5,0	2,7	3,8	1,3	2,9	1,6
Clorita	-	-	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,3	0,4	0,4
Muscovita	-	-	2,8	1,5	3,1	3,0	2,3	2,0	2,9	2,2
Fluorita (Padrão Interno)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Teor de Amorfo (%)	35,9	50,8	45,9	70,9	17,1	53,4	16,8	52,9	47,2	46,0
GOF	2,1	2,4	2,8	3,3	5,4	2,3	3,9	2,6	2,9	2,5
Rwp	7,0	6,3	6,1	6,3	8,2	5,9	6,5	6,3	7,1	5,8

Não foi identificado nenhum composto mineral adicional nas pastas com 56 dias em relação às pastas com 28 dias de idade. Foi possível observar na Figura 5.38 uma redução mais expressiva dos picos de portlandita das amostras com adição de resíduo em comparação com a amostra de referência. A redução quantitativa dos teores será avaliada posteriormente, de modo a identificar se essa redução ocorreu somente em função do efeito diluição (menor quantidade de cimento hidratando) ou devido à pozolanicidade da ardósia.

Na Tabela 5.18 e Figuras 5.39 e 5.40 são apresentados os teores de portlandita (CH) em relação à massa de cimento, encontrados pelo método de Rietveld *et al.* (1969), assim como as reduções nas quantidades dessa fase para cada pasta com adição.

Tabela 5.18 – Teor de Portlandita (CH) e Calcita (CC3) em Relação à Massa de Cimento Portland (Fonte: Autor)

Pasta	Teor de CH em Relação à Massa de Cimento (%)		Redução do teor de CH (%)		Teor de CC3 em Relação à Massa de Cimento (%)	
	28d	56d	28d	56d	28d	56d
	Referência	31,9	32,5	-	-	12,6
Pasta RCA Desaglomerado (PRCA1)	26,5	16,7	16,8	48,7	15,1	0,5
Pasta RCA 5min Seco (PRCA2)	26,7	25,3	16,4	22,1	28,0	2,5
Pasta RCA 30min Seco (PRCA3)	30,5	31,7	4,3	2,4	37,9	1,5
Pasta RCA 3hrs Úmido (PRCA4)	30,9	30,7	3,0	5,6	3,1	14,8

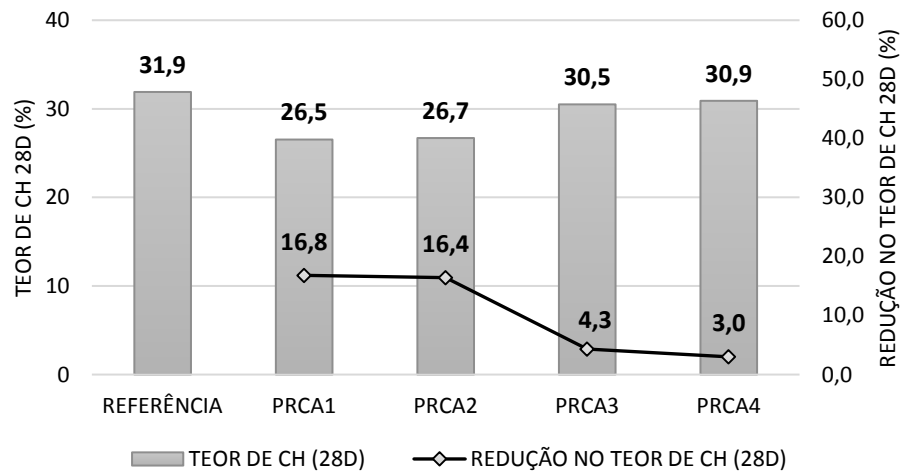


Figura 5.39 – Variação no Teor de Portlandita (CH) – 28 dias (Fonte: Autor)

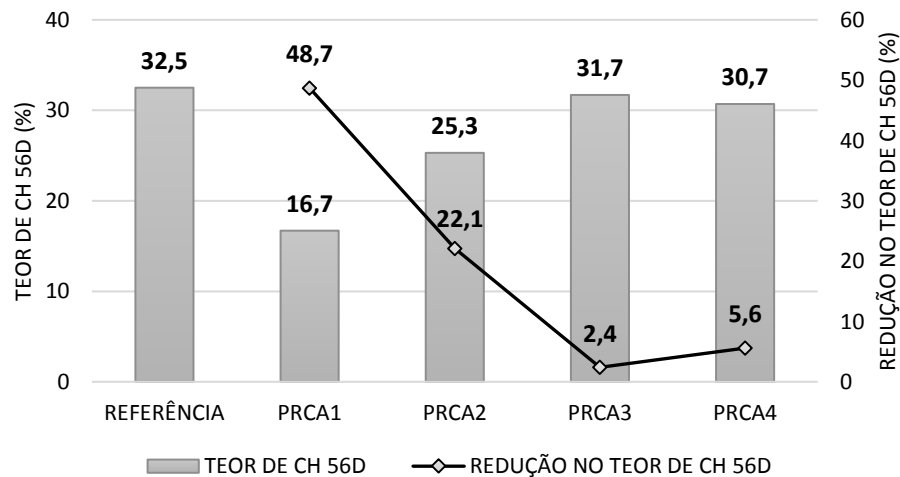


Figura 5.40 – Variação no Teor de Portlandita (CH) – 56 dias (Fonte: Autor)

Os dados da Tabela 5.18 mostram que os teores de carbonato de cálcio (calcita) para as pastas referência, PRCA1, PRCA2 e PRCA3 são bem maiores nas amostras com 28 dias de idade. A pasta PRCA4 apresentou teor de calcita maior na idade de 56 dias. As quantidades elevadas de CC3 identificadas aos 28 dias de hidratação não ratificam os resultados da análise térmica (TG/DTA), como pode ser observado no comparativo da Figura 5.41. Os dados obtidos por TG/DTA são mostrados na Tabela 5.19 e foram calculados multiplicando a perda de massa referente aos carbonatos pelo fator de correção 1,68, conforme apresentado na Equação 5.1. Os valores discrepantes da calcita obtidos por DRX podem ter ocorrido em função da maior manipulação no preparo das amostras em relação ao ensaio de análise térmica ou erro no refinamento das amostras.

Os teores de calcita aos 56 dias de hidratação (exceto em PRCA4) são baixos e se aproximam melhor dos dados da análise térmica (Figura 5.41), ratificando seus resultados, onde foi concluído que as pastas não sofreram carbonatação significativa (baixa contaminação por CO₂). Possivelmente, o refinamento das pastas com 56 dias de idade foi mais eficiente.

Tabela 5.19 – Teor de CC3 obtido através da Análise Térmica (Fonte: Autor)

Perda de Massa do CaCO₃ em			
Relação à Massa de Cimento (%)		Teor de CaCO₃ (%)	
Tabela 5.15			
(600 -700 °C)		(600 -700 °C)	
28d	56d	28d	56d
2,33	2,10	3,91	3,53
2,27	2,48	3,81	4,17
2,07	2,52	3,48	4,23
1,54	2,12	2,59	3,56
2,17	2,31	3,65	3,88

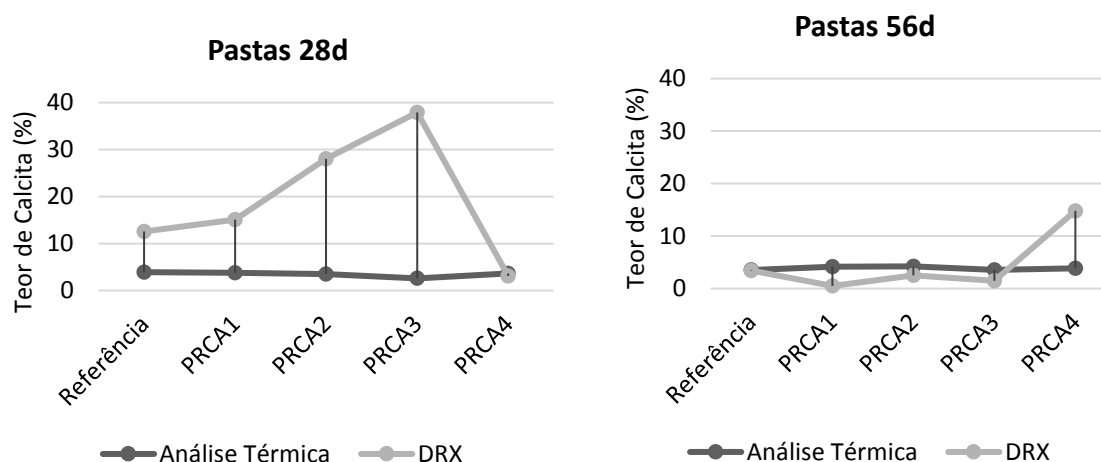


Figura 5.41 – Comparativo entre o Teor de Calcita obtido através de Análise Térmica (TG/DTA) e DRX nas pastas com 28 e 56 dias de idade (Fonte: autor)

Os resultados mostrados na tabela 5.18 mostram que, com exceção da pasta PRCA3, ocorreu nas pastas PRCA1, PRCA2 e PRCA4 um aumento da redução do teor de CH aos 56 dias de cura em relação às amostras com 28 dias de cura. Resultado esperado, uma vez que a reação pozolânica ocorre lentamente, consumindo o hidróxido de cálcio, reduzindo o teor de CH remanescente e, conseqüentemente, promovendo uma redução mais expressiva do teor de CH ao longo do tempo. Esse comportamento não foi verificado na análise térmica.

As pastas PRCA1, PRCA2 e PRCA3 aos 28 dias apresentaram redução do teor de hidróxido de cálcio remanescente em relação à pasta controle, no entanto, com eventual aumento do CC3. Isso indica que o menor valor do teor de CH não estaria ligado necessariamente à pozolanicidade do material, mas sim ao consumo do hidróxido de cálcio durante a carbonatação, formando o carbonato. Aos 28 dias, somente na pasta PRCA4 houve redução do teor de portlandita sem aumento do teor de calcita, indicando atividade pozolânica.

Nas pastas PRCA1, PRCA2 e PRCA3 com 56 dias de idade os teores de hidróxido de cálcio remanescente são menores em comparação à pasta de controle, sem eventual aumento do teor de calcita, sugerindo que o RCA promoveu atividade pozolânica nas amostras. Na pasta PRCA4 com 56 dias de cura houve redução da portlandita, porém com aumento de carbonato. Aos 56 dias, os melhores resultados foram alcançados pelo RCA desaglomerado e moído a seco por cinco minutos. De maneira geral, para todas as pastas com 28 e 56 dias, o material apresentou pozolanicidade, no entanto, não ficou evidente uma melhoria no consumo do CH com o processo de moagem do resíduo de ardósia.

Na Figura 5.42 tem-se a comparação entre o teor de hidróxido de cálcio remanescente (portlandita) obtido através de análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X (DRX). Os valores de CH na DRX são significativamente maiores, sendo os resultados aos 56 dias ligeiramente mais próximos aos obtidos por meio da análise térmica, mais uma vez indicando melhor refinamento das amostras com 56 dias de idade.

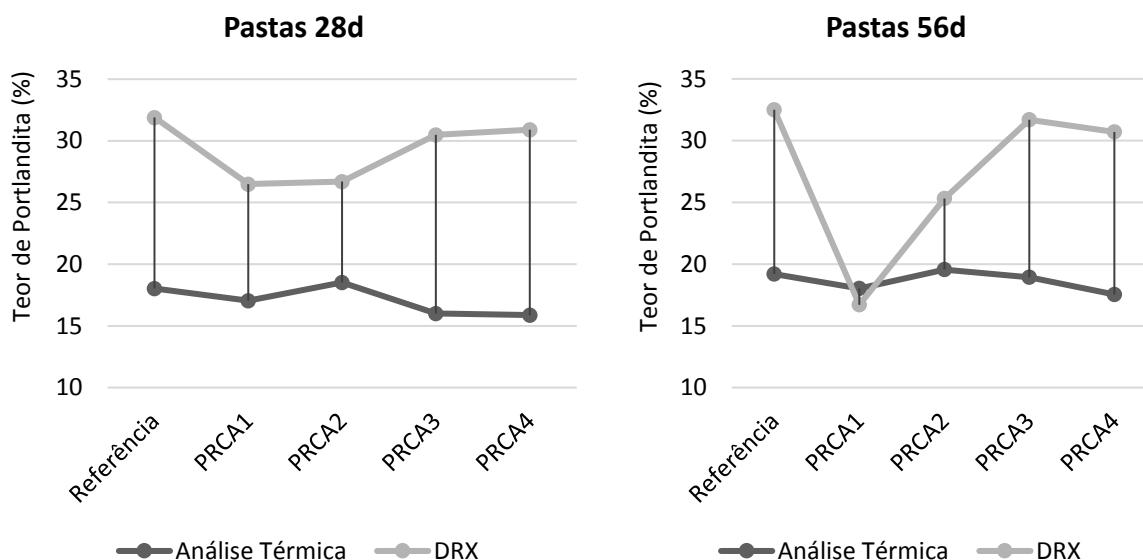


Figura 5.42 – Comparativo entre o Teor de Portlandita obtido através de Análise Térmica (TG/DTA) e DRX nas pastas com 28 e 56 dias de idade (Fonte: autor)

O cimento Portland hidratado é composto em sua maior parte pelo produto silicato hidratado de cálcio (C-S-H), sendo essa uma fase amorfa. Na Figura 5.43 fica evidente um aumento no teor de amorfo aos 56 dias em relação aos 28 dias de hidratação na maioria das amostras, apesar de, aos 28 dias de cura, as pastas PRCA2 e PRCA3 apresentaram valores muito discrepantes. Considerando os resultados aos 56 dias, que apresentaram valores de CC3 próximos ao atingidos com a análise térmica, apenas a amostra PRCA4 não obteve maior quantidade material amorfo relação à amostra controle. Os melhores resultados foram alcançados pelas pastas PRCA1 e PRCA2, não ficando evidente uma melhoria na produção de C-S-H para maiores tempos de moagem do resíduo.

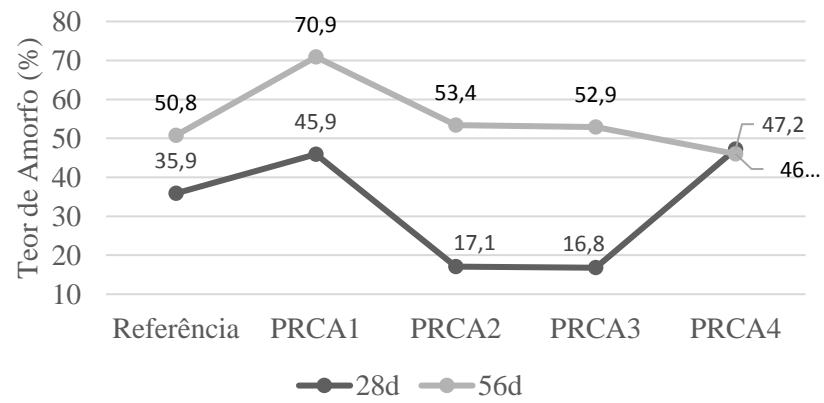


Figura 5.43 – Teor de Amorfo nas Pasta Hidratadas (Fonte: Autor)

O refinamento das pastas apresentou índices estatísticos satisfatórios, como pode ser observado na Tabela 5.17. Esses parâmetros numéricos, Rwp e GOF, refletem um refinamento otimizado e devem apresentar valores abaixo de quinze e cinco, respectivamente.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

Com base nos ensaios de caracterização e dados da revisão bibliográfica foi possível realizar a caracterização do resíduo de corte de ardósia (RCA), determinando propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas do resíduo desaglomerado e das amostras submetidas à processo de moagem por diferentes técnicas e tempos. Em seguida a capacidade pozolânica foi estudada, assim como o efeito da ativação mecânica no resíduo.

No estudo de moagem realizado ficou evidente uma maior eficiência da moagem a úmido em relação à moagem à seco e com uso de aditivo, sendo capaz de promover uma redução contínua da granulometria até tempos prolongados de cominuição e alcançando valor de D90 (6 μ m) próximo ao esperado (5 μ m).

Na caracterização física foi verificada redução da granulometria e aumento da área superficial com a moagem, atingindo na amostra RCA4 valor de superfície específica semelhante ao observado em pozolanas de alta reatividade. Na caracterização química foi observado que o resíduo de ardósia, de forma geral, atende aos requisitos químicos estabelecidos na NBR 12653: 2012, sendo composto por altos teores de sílica e alumina.

A análise mineralógica mostrou que o RCA possui elevado teor de quartzo, sendo verificado aumento da fase amorfa para tempos maiores de moagem. Porém, os valores obtidos foram baixos, sugerindo que não houve real modificação na estrutura da partícula (amorfização) durante o processo de cominuição.

Os resultados do índice de atividade pozolânica com cimento Portland, realizado de acordo com a NBR 5752:2014, sugerem que, quanto maior o tempo de moagem e mais finas as partículas, maiores os índices de atividade pozolânica. A argamassa produzida com o RCA apenas desaglomerado (ARCA1) atingiu um IAP muito próximo ao exigido pela norma, ocorrendo aumento significativo desse índice para menores diâmetros dos grãos do material, ou seja, maior o tempo de cominuição. A moagem seca do resíduo por cinco minutos foi suficiente para enquadrar o IAP na exigência da norma NBR12653:2012.

Os métodos diretos, análise térmica (TG/DTA) e DRX, apontaram que a maioria das pastas com adição alcançaram valores reduzidos de hidróxido de cálcio em relação às pastas controle, indicando que o material apresenta atividade pozolânica. Entretanto, nas duas análises, foi concluído que essa redução do teor de portlandita foi baixo, sendo o processo de moagem pouco significativo na melhoria da reatividade. Isso indica que o aumento progressivo da resistência das argamassas verificado no ensaio da NBR 5752:2014 não estaria necessariamente ligado à formação extra de silicatos de cálcio hidratados e ao aumento da reatividade da pozolana com tempos prolongados de moagem. Dessa forma, o fenômeno de refinamento da rede porosa, o chamado efeito “filler”, melhorou de forma eficiente o empacotamento das matrizes e influenciou de forma expressiva os resultados de compressão simples obtidos no ensaio indireto, atuando a atividade pozolânica apenas como coadjuvante. Interessante destacar que o cimento CPV ARI MAX, em função de sua reação rápida, pode ter prejudicado o desenvolvimento da atividade pozolânica, inibindo sua evolução.

Resumidamente, não houve clara melhoria na pozolanicidade com a moagem, de forma que o efeito de preenchimento do resíduo fino de ardósia foi o maior responsável pelo aumento da resistência mecânica obtida nos resultados no ensaio de compressão simples. Dessa forma, a cominuição e formação de maior quantidade de partículas finas de RCA promoveram uma densificação do sistema, preenchendo os vazios entre as partículas do cimento e causando grande incremento na resistência mecânica das matrizes. Destaca-se que, com apenas cinco minutos de moagem seca, mais econômica por não gastar energia para secagem, foi atingido um IAP significativamente superior ao exigido em norma.

A relevância da pesquisa não se encontra somente nos resultados obtidos com o resíduo de corte de ardósia, mas também na criação de um protocolo experimental que pode ser aplicado em novos trabalhos, como referência para o estudo de outros materiais. Sendo o RCA, dessa forma, um exemplo de aplicação do padrão de metodologia desenvolvido, composto essencialmente pelo estudo de moagem, técnicas avançadas de caracterização e análises comparativas entre métodos diretos e indireto de avaliação da capacidade pozolânica, de forma a observar a influência da ativação mecânica. As contribuições desta pesquisa, além das inúmeras aplicações encontradas na literatura para o resíduo gerado pela exploração da ardósia, confirmam a potencialidade de reutilização desse material, minimizando impactos ambientais e promovendo melhorias técnicas e econômicas dos produtos.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Aplicação do protocolo experimental adotado na avaliação de outros materiais.
- Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de corte de ardósia com idades superiores a 56 dias, uma vez que a atividade pozolânica se desenvolve de forma lenta.
- Avaliação do emprego do RCA como argamassa de revestimento e assentamento, analisando as propriedades no estado fresco e endurecido, assim como a viabilidade técnica, econômica e ambiental desse uso.
- As sugestões têm como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novos materiais aplicados na construção civil, assim como para redução dos passivos ambientais de forma sustentável.

7. REFERÊNCIAS

AGLIETTI, E.; PORTO LOPEZ, J.; PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. Textural and physicochemical aspects. *International Journal of Mineral Processing*. V. 16, p. 125–133, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-597 –Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. West Conshohocken- United States.

ANJOS, M., JESUS, A.; DUARTE, F. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. *Engenharia Civil – UMINHO*. v. 44, p. 41-58, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). Balanço das Exportações, Importações, Produção e Consumo Interno Brasileiro de Rochas Ornamentais em 2014, 2015. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3397>. Acesso em: 10 ago. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2013, 2014. Disponível em: http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3050. Acesso em: 10 ago. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). As Ardósias Bambuí na Marcação CE. Informe 4, Belo Horizonte. 2011.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – NBR 12653 – Materiais Pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro. 2012.

____NBR 7211 – Agregado para Concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

____NBR 7809 – Agregado Graúdo – Determinação do Índice De Forma pelo Método do Paquímetro. Rio de Janeiro, 2005.

____NBR 12653 – Materiais Pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro. 2012.

BARLUENGA, G.; OLIVARES, F. Self-levelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 1601–1607, 2010.

BENEZET, J.; BENHASSAINE, A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. *Powder Technology*, v. 103, pp. 26-29, 1999a.

BENEZET, J.; BENHASSAINE, A. Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. *Powder Technology*, v. 105, pp. 167-171, 1999b.

CARRUSCA, E., SCHWABE, W., FERREIRA, E. Aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na fabricação de cimento. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis – SC*, 2001.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E.; ARTUR, A. Ardósias de Minas Gerais, Brasil: Características Geológicas, Petrográficas e Químicas. *Revista Geociências*, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 119-127, 2003.

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. Plano de Ação para Sustentabilidade do Setor de Rochas Ornamentais – Ardósia em Papagaios. Belo Horizonte, 2014, v.1. Relatório Técnico apresentado à Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM. Disponível em <<http://www.feam.br/noticias/1/1289-plano-de-acao-para-sustentabilidade-do-setor-de-rochas-ornamentais--ardosia>>. Acesso em 09 ago. 2016.

CORDEIRO, G. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto, 2006. 485 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G., TOLEDO FILHO, R.; TAVARES, L.; FAIRBAIRN, E. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in portland cement and lime mortars. *Cement & Concrete Composites*. v. 30, p. 410-418, 2008.

CORDEIRO, L. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

COUTINHO, J. *Materiais de Construção 2*. Universidade do Porto, 2006.

CUNHA, J. Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2007.

EL-JAZAIRI, B.; ILLSTON, J. The hydration of cement paste using the semi-isothermal method of derivative thermogravimetry. *Cement and Concrete Research*. v. 10, p. 361-366. 1980.

FEAM (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE). Gestão de passivos ambientais na mineração: Plano de ação para a sustentabilidade do setor de rochas ornamentais – Ardósia Papagaios / Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte, 84 p. 2010

FEAM (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE). Plano de ação para sustentabilidade do setor de rochas ornamentais – Ardósia em Papagaios. Implementação de plano de ação. V.1, 50p. 2014.

FIGUEIREDO, C.; SANTOS, F.; CASCUDO, O.; CARASEK, H.; CACHIM, P.; VELOSA, A. O papel do metacaulim na proteção dos concretos contra a ação deletéria de cloretos. *Revista Rev. IBRACON de Estruturas e Materiais*. v.7, n. 04, 2014.

FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R.; MEDEIROS, M.; Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). *Revista Matéria*, v. n. 03, 2017.

FLORES, Y. Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica. Dissertação de Mestrado. UFRJ/COPPE. 2010.

FREITAS, V. Restauração de áreas degradadas pela extração de ardósia, utilizando seus rejeitos, no município de papagaio, 2012. 240 p. Tese (Doutorado em Ecologia, Conservação e Manejo de Vida Silvestre) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin - cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 561-569, 2000.

FRÍAS, M.; VILLA, R.; GARCÍA, R.; ROJAS, M.; VALDÉS, A. The Influence of slate waste activation conditions on mineralogical changes and pozzolanic behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, p. 2276-2282, 2013.

FRÍAS, M.; VILLA, R.; GARCÍA, R.; SOTO, I.; MEDINA, C.; ROJAS, M. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement & Concrete Composites*. v. 48, p. 19–25, 2014.

GOBBI, A. Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 E NBR 5752/2012: Uma análise crítica a partir de métodos complementares. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2014.

GOBBO, L. Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

GOMES, C. Propriedades da pasta de cimento Portland com adições do copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida – estudo da interface fibra-matriz. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.

GONÇALVES, J.; TOLEDO FILHO, R.; FAIRBAIRN, E. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. Ambiente Construído, V. 6, N. 4, p. 83-94. 2006aylor

GROSSI SAD, J.; CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. Panorama do Setor de Ardósias do Estado de Minas Gerais, Brasil. Belo Horizonte, 1998, v. 1, 101 p. Relatório Técnico apresentado à Companhia Mineradora de Minas Gerais-COMIG.

IBRAM. Informações Sobre a Economia Mineral Brasileira 2015, 2015. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005836.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2016.

JAIN, N. Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. Construction and Building Materials, v. 27, p. 39–44, 2012.

KOTAKE, N.; KUBOKI, M.; KIYA, S.; KANDA, Y. Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill. Advanced Powder Technology. v. 22, p. 86-92, 2011.

MACEDO, P. Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. São Paulo. 2009.

MANSUR, A.; PERES, A.; PALHARES, L.; MANSUR, H. Study of pore size distribution of slate ceramic pieces produced by slip casting of waste powders. Minerals Engineering, v.19, p. 525–527, 2006.

MARSH, B.; DAY, R. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. Cement and Concrete Research. V.18, p.301-310. 1988.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. *Cement & Concrete*. V. 15, p.185-214.1993.

MEDINA, E. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

MEHTA, P., MONTEIRO, P. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. PINI, S. Paulo, SP, 1994.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 2ª Edição. IBRACON. 2014.

MELO, C. Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2009.

METHA, P., AITCIN, P. CEM. - Concrete Aggregates. In: American Society for Testing Materials, J., Philadelphia, PA, 1990, v.12, n.2, p. 70-78.

MICAPEL SLATE, 2016. A utilização de brita de ardósia na pavimentação de vias rodagem. Disponível em: Acesso em: 24 out. 2016.

NAVARRO, C.; AGUDO, E.; LUQUE, A.; NAVARRO, A.; HUERTAS, M. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, V. 94, p. 578–593. 2009.

NETTO, R. *Materiais pozolânicos*. 149 f. Monografia de Especialização - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2006.

NORTH CAROLINA STALITE CO., 2016. <http://www.stalite.com/applications.php?cat=21>. Acessado em 14/09/2017 as 13:45h.

OLIVEIRA, M.; RODRIGUES, E.; ARTUR, A. Ardósia como matéria prima para cerâmica. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, 2000.

OLIVEIRA, M. P.; NÓBREGA, A; CAMPOS, M; BARBOSA, N. Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland. Conferencia Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitação e Infra-Estrutura de Interesse Social. Pirassununga, SP, Anais. NOCMAT, p. 15 – 30, 2004.

OLIVEIRA, M.; RODRIGUES, E. Aproveitamento de rejeitos da mineração e beneficiamento de ardósia na fabricação de cerâmica vermelha para construção civil. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis – SC, 2001.

OTI, J., KINUTHIA, J.; SNELSON, D.; BAI, J. Applications of slate waste material in the UK. Waste and Resource Management. v. 163, p. 9-15, 2010.

PALANIANDY, S.; AZIZLI, K.; HUSSIN, H.; HASHIM, S. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. International Journal of Mineral Process. v. 82, p. 195–202, 2007.

PALHARES, L.; MOREIRA, B.; PERINI, P. Reaproveitamento de resíduos de ardósia na fabricação de peças cerâmicas pela técnica de colagem de barbotinas. Pós em Revista do Centro Universitário Newton Paiva. v. 6, p. 157-161, 2012a.

PALHARES, L.; PRAXEDES, G.; SATHER, J.; DORNAS, K. A utilização de rejeitos na produção de tijolos para construção civil. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville – SC, 2012b.

PAN, S.; TSENG, D.; LEE, C.; LEE, C. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. Cement and Concrete Research. v. 33, p. 1749–1754, 2003.

RAMACHANDRAN, V., PAROLI, R., BEAUDOIN, J. e DELGADO, A., Handbook of thermal analysis of construction materials, William Andrew (2002).

RAISDORFER, J. Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2015.

RICHARDSON, I. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. Cement and Concrete Research, v. 29, n. 8, p. 1131-1147, ago. 1999

RICHARDSON, I. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. Cement and Concrete Composites. V. 22, p. 97-113. 2000.

RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. Journal Of Applied Crystallography. v. 2, p.65. 1969.

RODRIGUES, W.; GUIMARÃES, C.; SILVA, M. Estudo sobre a viabilidade técnica e econômica da utilização de resíduo industrial de ardósia em mistura asfáltica do tipo pré misturado a frio. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*. v. 31, p. 34-50, 2014.

SANTOS, C.; PALHARES, L.; ROSA, E.; CRUZ, E.; COSTA, M. Adição de rejeitos de extração de ardósia em concreto. Pós em *Revista do Centro Universitário Newton Paiva*. v. 8, p. 100-103, 2013.

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

SILVA, G. Estudo da Atividade Pozolânica do Resíduo de Polimento de Porcelanato. Tese de Doutorado. UFMG/CEPGEM. 2011.

SILVA, K. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de lã de Rocha, fibra de vidro e lã de vidro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. 2016.

SILVA, R. Propostas de Aproveitamento de Resíduos de Ardósia da Cidade de Pompéu, Minas Gerais. *Revista Intercâmbio*, v.6, p. 86-95, 2015.

SILVA, V.; LIBORIO, J. Estudo da microestrutura da interface argamassa/substrato de concreto através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal – RN, 2002.

SILVEIRA, V. Aderência de chapiscos em concretos estruturais – melhoria da microestrutura da zona de interface pela adição da sílica da casca de arroz. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2014.

SOUZA, L.; MANSUR, H. Caracterização de pó de ardósia proveniente de rejeitos quanto a cristalinidade e comportamento térmico. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, São Pedro – SP, 2000.

SOUZA, L.; MANSUR, H. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 145, p. 14–20, 2004.

STALITE. Disponível em: <http://www.stalite.com/>. Acesso em 26 de outubro de 2016.

TAYLOR, H. *Cement Chemistry*. ACADEMIC PRESS. LONDON. 1990.

TAYLOR, H. Cement Chemistry. Academic Press. London. 1997.

VALOR SETORIAL. Construção Civil – Base sustentável – Foco em Novos Processos e Materiais. Set. 2011.

VIEIRA, A. P. Estudo de aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraíba, 2005.

VIZCAYNO, C.; GUTIÉRREZ, R.; CASTELLO, R.; RODRIGUEZ, E.; GUERRERO, C. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. Applied Clay Science, V. 49, p. 405–413, 2010.

Zhang, X.; CHANG, W.; ZHANG, T.; ONG, C. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. Journal of American Ceramic Society, v. 83, n. 10, p. 2600-2604, 2000.