UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Ronei Tiago Stein

CARACTERÍSTICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZA DE LODO DE ETA

Santa Maria, RS
2016

Ronei Tiago Stein

CARACTERÍSTICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZA DE LODO DE ETA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração Preservação Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM-RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Civil.**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Santa Maria, RS
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática
da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Stein, Ronei Tiago
Características de pastas de cimento Portland com adição de cinza de lodo de ETA / Ronei Tiago Stein.-2016.
154 p.; 30cm

Orientador: Antônio Luiz Guerra Gastaldini
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, RS, 2016

1. Cimento Portland 2. Lodo de Estação de Tratamento de Água 3. Adição mineral 4. Microestrutura do cimento I. Gastaldini, Antônio Luiz Guerra II. Título.

© 2016

Todos os direitos autorais reservados a Ronei Tiago Stein. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte. E-mail: ronei.tiago@yahoo.com.br

Ronei Tiago Stein

CARACTERÍSTICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZA DE LODO DE ETA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**

Aprovado em 28 de março de 2016:

_____

Prof. Antônio Luiz Guerra Gastaldini, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

_____

Prof. Geraldo Chechella Isaia, Dr. (UFSM)

_____

Prof. André Tavares da Cunha Guimarães, Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço, especialmente, a Deus por toda força, saúde e iluminação.

À minha família, em especial aos meus pais, que presenciaram meu esforço e fizeram de tudo para tornar está caminhada o menos árdua possível.

À minha noiva, Bárbara, por toda compreensão, amor, carinho e paciência nesta caminhada.

Ao meu professor orientador, Antônio Luiz Guerra Gastaldini, pelos ensinamentos, orientações, apoio, disponibilidade, confiança e principalmente, pela oportunidade de realizar este sonho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

A todos os colegas do Grupo de Pesquisas em Concreto (GEPECON), pela combinação de esforços e pelo companheirismo.

Aos funcionários do Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC).

Aos bolsistas de iniciação científica pela colaboração indispensável na fase experimental deste estudo.

À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela estrutura disponibilizada.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, pelos recursos financeiros disponibilizados.

Muito Obrigado!

Ronei Tiago Stein

RESUMO

CARACTERÍSTICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZA DE LODO DE ETA

AUTOR: Ronei Tiago Stein
ORIENTADOR: Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Atualmente a busca por alternativas para minimizar o impacto ambiental na produção de insumos vem aumentando. O concreto é o segundo material mais utilizado pelo homem, perdendo apenas pelo consumo de água. Adições minerais têm sido investigadas como substituição parcial ao cimento no concreto, pois, além de propiciar o aproveitamento de resíduos industriais, podem contribuir nas propriedades do material. Este estudo analisou a microestrutura de pastas de cimento compostas por diferentes teores de cinza de lodo de Estação de Tratamento de Água (CLETA). Foram investigados 7 traços diferentes: um traço de referência e 6 traços com adição de CLETA, para teores de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. Cada traço foi desenvolvido para 3 relações a/ag (0,35, 0,50 e 0,65), totalizando 21 diferentes traços, que foram estudados para diferentes idades de cura. Foram realizados ensaios de calorimetria, análise termogravimétrica (TG), tempo de início e fim de pega, difração de raios X (DRX), Porosidade por Intrusão de Mercúrio (PIM), água quimicamente combinada, condutividade elétrica e potencial de hidrogênio (pH). Dos resultados obtidos, constata-se que o aumento no teor de substituição de cimento por CLETA resultou em aumento nos tempos de início e fim de pega e diminuição na condutividade elétrica e nos valores de pH. Da mesma forma, houve uma redução nos valores de CH remanescente com o aumento no teor de CLETA, evidenciado nos ensaios de TG e DRX, assim como, redução no calor de hidratação devido a menor formação de C-S-H secundário. O teor de água quimicamente combinada aumentou com o aumento na relação a/ag e do de teor de CLETA. Quando comparado à mistura de referência, o aumento no teor de CLETA resultou em valores de PIM semelhantes, embora constate-se aumento na área total de poros, devido a alteração na distribuição de tamanho destes.

Palavras-chave: Cimento Portland. Adições minerais. Microestrutura das pastas.

ABSTRACT

CONCRETE FOLDER FEATURES WITH PORTLAND ETA SLUDGE ASH ADDITION

AUTHOR: Ronei Tiago Stein
ADVISOR: Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Currently, it is increasing the search for alternatives to minimize the environmental impact on inputs production. Concrete, highly polluting, is the second most natural material used by man, losing just for the water. Mineral additions have been investigated as partial replacement of cement in concrete, because, besides of providing the use of industrial waste, it can offer improvements in material characteristics. This study analyzed the microstructure of cement pastes composed by sludge produced in water treatment plants (WTP). Seven different traces were investigated: a reference one and 6 traces adding WTP sludge ash in different levels of 5, 10, 15, 20, 25 and 30%. Each trace has been developed to three water/binder (w/b) ratios (0.35, 0.50 and 0.65), ending in 21 different traces, which were studied for different healing ages. Assays of Calorimetry, thermogravimetric analysis (TGA/DTA), setting time, DRX, porosity by mercury intrusion (PIM), chemically combined water, electrical conductivity and hydrogen potential (pH); were performed. From the results, it appears that the increased cement replacement content by WTP sludge ash resulted in an increase in the start and end times of the setting time and decrease in electric conductivity and pH testing. Likewise, a reduction in remnant CH amounts with the increase in WTP sludge ash content shown in TG and XRD tests, as well as reduction in hydration heat because of less formation of side C-S-H. The results for combined chemical water increased when the relations w/b and the WTP sludge ash also increased. When compared to the reference mixture, the increase in WTP sludge ash content resulted in PIM values and the like, although an increase is found in the total area of pores due to change in pore size distribution.

Keywords: Portland cement. Mineral additions. Microstructure pastes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma de uma estação convencional com tratamento de lodos 25
Figura 2 – (A) Perfil da curva de evolução da hidratação de um cimento Portland típico. (B) Representação esquemática da partícula de cimento anidro e (a) efeito da hidratação após (b) 10 minutos; (c) 10 horas; (d) 18 horas; (e) entre 1 e 3 dias e (f) 2 semanas 35
Figura 3 – Microestrutura da pasta de cimento, após o tempo de 1 hora de adição do cimento com a água. 36
Figura 4 – Microestrutura da pasta de cimento depois de 2 horas da adição do cimento com a água. 37
Figura 5 –Imagem de microscopia de transmissão de raios-X de partículas C_3A e C_3S hidratando em solução saturada de CH e gipsita em diferente tempo de hidratação. 38
Figura 6 – Microestrutura da pasta de cimento depois de 9 horas da adição do cimento com a água. 39
Figura 7 – Taxa de liberação de calor em uma pasta de cimento nas primeiras idades. 44
Figura 8 – Efeito da condutividade elétrica com substituição do cimento Portland por diferentes teores de sílica ativa. 57
Figura 9 – Efeito da condutividade elétrica com substituição do cimento Portland por diferentes teores de sílica ativa. 59
Figura 10 – Teor de água não evaporável x tempo de cura. 62
Figura 11 – Representação esquemática de curva de calor de hidratação. 63
Figura 12 – Curva calorimétrica dos ensaios de hidratação da mistura d e CPV com lama de cal. 65
Figura 13 – Curva calorimétrica dos ensaios de hidratação da blenda de CPV com cinza volante 65
Figura 14 – Esquema ilustrativo da Difração de Raio-X através da Lei de Bragg 69
Figura 15 – Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-X desde a saída do tubo até o detector. 69
Figura 16 – DRX das pastas C100, C100b e CV50 após 28 dias de cura 71
Figura 17 – DRX das pastas compostas por argila calcinada em diferentes tempos de cura. 72
Figura 18 – Difratogramas de DRX dos produtos da reação com o CH aos 56 dias: (a) MK e (b) SA. 73
Figura 19 – Porosidade da pasta de cimento. 74
Figura 20 – Relação entre resistividade elétrica e porosimetria por intrusão de mercúrio. 75
Figura 21 – Difratograma de raios-X da amostra de lodo in natura 81
Figura 22 – Difratograma de raios-X da amostra de lodo calcinado 81
Figura 23 – Ensaio de pH e condutividade elétrica 87
Figura 24 – Medidor de condutividade elétrica 88
Figura 25 – Equipamento utilizado para determinação da DRX 88
Figura 26 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,35 92
Figura 27 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,50 93

Figura 28 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,65 93
Figura 29 – pH com relação a/ag de 0,35 96
Figura 30 – pH com relação a/ag de 0,50 97
Figura 31 – pH com relação a/ag de 0,65 97
Figura 32 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 24 horas 99
Figura 33 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas após 168 horas 99
Figura 34 – Curva de calor total de hidratação acumulado das pastas nas primeiras 24 horas 100
Figura 35 – Curva de calor total de hidratação acumulado das pastas após 7 dias 101
Figura 36 – Calor de hidratação acumulado nos diferentes períodos de hidratação das pastas. 103
Figura 37 – Tempo de pega para os traços a/ag de 0,5 105
Figura 38 – Tempo de início de pega dos cimentos contendo pozolanas em comparação ao cimento de referência 106
Figura 39 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,35 na idade de 28 dias 108
Figura 40 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,35 na idade de 91 dias 109
Figura 41 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,50 na idade de 28 dias 111
Figura 42 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,50 na idade de 91 dias 112
Figura 43 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,65 na idade de 28 dias 114
Figura 44 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,65 na idade de 91 dias 115
Figura 45 – Água quimicamente combinada aos 28 dias para diferentes teores de CLETA e relações a/ag 118
Figura 46 – Água quimicamente combinada aos 91 dias para diferentes teores de CLETA e relações a/ag 118
Figura 47 – Teor de $Ca(OH)_2$ livre nas pastas investigadas 121
Figura 48 – Distribuição de tamanho de poros da mistura de Ref. e 5% de CLETA nas diferentes relações a/ag. 123
Figura 49 – Distribuição de tamanho de poros da mistura com 10% de CLETA e 15% de CLETA nas diferentes relações a/ag 123
Figura 50 – Distribuição de tamanho de poros da mistura com 20% de CLETA nas diferentes relações a/ag 124
Figura 51 – Correlação entre os valores de resistência à compressão e as relações a/ag 127
Figura 52 – Resistência à compressão versus teor de CH 128
Figura 53 – Água quimicamente combinada versus resistência à compressão .. 130
Figura 54 – Volume total de intrusão de mercúrio versus água quimicamente combinada 130
Figura 55 – Coeficiente de determinação entre volume total intrudido e resistência à compressão 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais componentes químicos inorgânicos do lodo de ETA 29
Tabela 2 – Calor de hidratação dos compostos puros 43
Tabela 3 – Resultado da reatividade pozolânica (massa %). 68
Tabela 4 – Características físicas do cimento e do LETA (in natura e calcinado) 79
Tabela 5 – Composição química do cimento e do LETA (in natura e calcinado) 79
Tabela 6 – Análise termodiferencial e termogravimétrica do lodo calcinado 82
Tabela 7 – Resultados do ensaio de resistência à compressão axial aos 7 dias de cura úmida 82
Tabela 8 – Consumo de materiais adotados 84
Tabela 9 – Consumo de materiais para o ensaio de tempo de pega 85
Tabela 10 – Condutividade elétrica específica obtida na solução dos poros 91
Tabela 11 – pH da solução aquosa 95
Tabela 12 – Períodos de Hidratação e calor acumulado das pastas. 102
Tabela 13 – Resultados do tempo de pega das pastas analisadas 104
Tabela 14 – Água combinada após 28 dias e 91 dias de cura 117
Tabela 15 – Perda da massa do $Ca(OH)_2$ aos 28 dias de idade 120
Tabela 16 – Volume parcial e total de intrusão, porosidade, diâmetro médio, área de poro, diâmetro crítico, resistência à compressão, para as três relações a/ag adotadas e misturas investigadas 124
Tabela 17 – Volume dos poros (mm^3/g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros 125
Tabela 18 – Relação entre valores de CH e resistência à compressão 129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ARI	Alta resistência Inicial
a/ag	relação água/aglomerante em massa
CLETA	Cinza de lodo de estação de tratamento de água
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CORSAN	Companhia Riograndense de abastecimento
CSI	Cement Sustainability Initiative
CP	Cimento Portland
CP V ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
C/S	Relação entre Cal (CaO) e sílica (SiO_2)
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
Ea	Energia de ativação
ET	Etringita
ETA	Estação de Tratamento de Água
GEPECON	Grupo de Estudos e Pesquisa em Concreto
IPT	Instituto de Pesquisa e Tecnologia
LETA	Lodo de Estação de Tratamento de Água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSC	Materiais suplementares ao cimento
NBR	Norma Brasileira
OPC	Cimento Portland Ordinário
RS	Rio Grande do Sul
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TG	Análise termogravimétrica
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
VMP	Valor máximo permissível
WSCSD	World Business Council for Sustainable Development
ZT	Zona de transição

LISTA DE SÍMBOLOS

AFm	Monossulfoalumonato de cálcio hidratado
$Al(OH)_4^-$	Íon aluminato
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
AFt	Trissulfoalumonato de cálcio hidratado ou etringita
Ca^{2+}	Íon Cálcio
Cal/g	calorias por grama
CaO	Óxido de Cálcio
CH	Hidróxido de Cálcio
C_3A	Aluminato tricálcico
C_2S	Silicato Bicálcico ou belita
C_3S	Silicato tricálcico ou alita
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico ou brownmillerita
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio ou anidrita
CSH	Hidróxido de cálcio Hidratado
cm	Centímetro
CO_2	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe_2O_3	Óxido de Ferro III
J/g	Joule por grama
K^+	Íon Potássio
Kg	Quilograma
K_2SO_4	Sulfato de potássio
kV	Kilovolt – Unidade de Medida de tensão
mm	milímetros
mg/L	miligramas por litro – Unidade de Medida
mL/min	mililitro por minuto – Unidade de Medida
MPa	Mega Pascal
Na^+	Íon sódio
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio
Ni	Níquel
O_2	Oxigênio
OH^-	Íon hidroxila
Pb	Chumbo
pH	potencial de Hidrogênio
rpm	rotações por minuto
SO_4^{2-}	Íon sulfato
SiO_2	Dióxido de Silício
Zn	Zinco
ºC	Graus Celsius
ºC/min	Graus Celsius por minuto
º/min	graus por minuto
m²/Kg	metro quadrado por quilo
Ø	Diâmetro
#	abertura da malha da peneira
µm	micrometro – Unidade de Medida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 DEFINIÇÃO TEMÁTICA 18
1.1.1 **Apresentação do tema** 18
1.1.2 JUSTIFICATIVA 19
1.2 OBJETIVOS 20
1.2.1 Objetivo Geral 20
1.2.2 Objetivo Específico 20
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 20
2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA 23
2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 23
2.1.1 Resíduos Sólidos 25
2.1.2 Resíduos de estação de tratamento de água 25
2.1.3 Riscos Ambientais do Lodo de ETAs 26
3 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA 28
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 31
3.1.1 Impactos Ambientais na Fabricação e industrialização do Cimento Portland 31
3.2 MECANISMO DE HIDRATAÇÂO DO CIMENTO 32
3.2.1 Hidratação das principais fases constituintes do cimento 34
3.2.1.1 Hidratação dos silicatos de cálcio 40
3.2.1.2 Portlandita 41
3.2.1.3 Hidratação dos aluminatos 41
3.3 CALOR DE HIDRATAÇÃO 42
3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A HIDRATAÇÃO 44
3.4.1 Cimento 44
3.4.2 Relação água/cimento (a/c) 45
3.4.3 Temperatura 46
3.4.3.1 Energia de ativação 47
4 ADIÇÕES MINERAIS 49
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 49
4.2 ESTUDOS COM DIFERENTES ADIÇÕES MINERAIS 50
4.2.1 LETA como adição mineral 52
5 INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ADIÇÕES MINERAIS FRENTE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS 55
5.1 TEMPOS DE INÍCIO E FIM DE PEGA 55
5.1.1 Condutividade elétrica e pH da solução dos poros 56
5.1.2 Água quimicamente combinada 60
5.1.3 Calorimetria 63
5.1.4 Análise termogravimétrica 66
5.1.5 Difração de Raios-X (DRX) 68
5.1.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) 74
6 MATERIAIS E MÉTODOS 77
6.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 77
6.2 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NO ESTUDO 77
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS AGLOMERANTES 78
6.3.1 Características físico-químicas dos aglomerantes 78
6.3.2 Água 83

6.3.3 Aditivos 83
6.4 MOLDAGENS 83
6.4.1 Pasta 83
6.5 ENSAIOS EM PASTA 85
6.5.1 Tempo de início e fim de pega 85
6.5.2 Calorimetria de condução 86
6.5.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica 86
6.5.4 Condutividade elétrica e pH da solução dos poros 86
6.5.5 Difração de Raio X 88
6.5.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) 89
6.5.7 Água quimicamente combinada 89
7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 91
7.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E PH DA SOLUÇÃO DOS POROS 91
7.2 CALORIMETRIA 98
7.3 TEMPO DE INÍCIO E FIM DE PEGA 104
7.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X 107
7.5 ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA 117
7.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 119
7.7 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO 122
7.8 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS 127
7.8.1 Comparação entre DRX e análise térmica 127
7.8.2 Comparação entre resistência à compressão e Teor de CH 128
7.8.3 Água Quimicamente Combinada e Resistência à compressão 129
7.8.4 Água Quimicamente Combinada e Volume Total Intrudido 130
7.8.5 Volume total intrudido e resistência à compressão 131
8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 133
8.1 ESTUDOS FUTUROS 135
REFERÊNCIAS 137
ANEXOS 149
Anexo A – Consumo de materiais por metro cúbico de concreto 149
Anexo B – Resultado das curvas TG e DTA das pastas de cimento após 28 dias de cura 150

1 INTRODUÇÃO

A Portaria 518 de 25 de Março de 2004 do Ministério da Saúde estabelece que a potabilização das águas doces naturais, para fins de abastecimento público, tem como principal função adequar a água bruta afluente à estação de tratamento, ao padrão de potabilidade. O tratamento de água consiste basicamente na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana presentes nas águas (VON SPERLING, 2005).

Com o crescimento das cidades e os constantes esforços pelo aumento da qualidade de vida dos seus cidadãos têm aumentado a demanda por água tratada e, consequentemente, o incremento da geração de materiais sólidos provenientes do tratamento de águas fluviais (HOPPEN C. et al., 2005).

Esses materiais sólidos são denominados lodo de Estações de Tratamento de Água (ETA), sendo considerados “resíduo sólido”. De acordo com a norma ABNT NBR 10.004: 2004, esses devem ser tratados e dispostos corretamente.

O lodo de ETAs é oriunda dos floculadores e decantadores, representando entre de 0,3 a 1,0% do volume de água tratada. Esse resíduo apresenta diferenças nas características físico-químicas, pois varia conforme a composição da água bruta (materiais inertes e matéria orgânica presentes), os produtos químicos utilizados no tratamento, as reações químicas ocorridas no processo e os precipitados químicos (REALI, 1999 e HOPPEN C. et al., 2005). Esses precipitados são obtidos com auxílio de coagulantes à base de sulfato de alumínio ou cloreto férrico, principalmente. Este último apresenta, normalmente, maior concentração de metais, estando os teores médios de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn acima dos demais elementos químicos (HOPPEN C. et al., 2005).

Uma das tarefas mais difíceis para as empresas responsáveis pelo tratamento da água é o descarte final do lodo devido, basicamente, aos custos de manuseio, transporte e restrições ambientais. Dentre as opções possíveis para a disposição do material, destacam-se: lançamento em cursos d’água, aplicação no solo, disposição em aterro sanitário, incineração, fabricação de cimento e tijolos e reciclagem em matriz de concreto.

A construção civil adota o concreto como material industrializado mais utilizado em escala global. Somente no Brasil, no ano de 2014, a produção do cimento superou

os 71,2 milhões de toneladas, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC, 2015), correspondendo ao aumento de 0,42% comparado ao ano de 2013, quando a produção foi de 70,9 milhões de toneladas. Programas do Governo Federal, como Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), Programa Minha Casa Minha Vida e a Copa do Mundo de 2014, além das Olimpíadas de 2016 que estão previstas para ocorrerem no Brasil, favorecem o aumento do consumo do cimento.

O concreto pode ser caracterizado, segundo NBR 12655 (ABNT, 2015), como uma mistura homogênea de cimento, agregado miúdo, agregado graúdo e água. A preferência pelo uso do concreto como principal material da construção civil se deve principalmente por este ser um material com excelente resistência à água, fácil execução e operação e, normalmente, está vinculado a um baixo custo (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A indústria da construção civil se caracteriza pelo elevado desperdício de materiais e, consequentemente, de dinheiro e de recursos naturais. Porém, este setor vem trabalhando na prevenção da poluição com ganhos econômicos e ambientais na aplicação de técnicas de produção mais limpas no setor (CYBIS e DOS SANTOS, 2001).

De acordo com a agência Cement Sustainability Initiative (CSI), em uma parceria o World Business Council for Sustainable Development (WBCSD, 2009) e empresas privadas de fabricação de cimento de diferentes países lançaram um relatório em 2009, mostrando que o Brasil gerava 600 kg de CO2 para cada tonelada de cimento produzido. Já em escala global, a estimativa é de 900 kg de CO2 para cada tonelada de cimento produzido, o que corresponde entre 5 e 7% da emissão do CO2 liberado na atmosfera.

Santi e Sevá Filho (2004) comentam sobre a emissão de poluentes atmosféricos perigosos na produção do cimento, destacando dioxinas e metais tóxicos, como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio, cromo, produtos de combustão incompleta e os ácidos halogenados. Esses metais pesados encontram-se nas matérias-primas e no combustível utilizado, mesmo estando em concentrações muito pequenas, devido à sua volatilidade e ao comportamento físico-químico de seus compostos, podem ser emitidos, na forma de particulado ou de vapor, pelas chaminés das fábricas.

O Conselho Mundial de Desenvolvimento Sustentável lançou oficialmente, em setembro de 2014, um Mapeamento Tecnológico do Cimento – Brasil. O projeto,

desenvolvido juntamente com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) e a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), visa mapear atuais e potenciais tecnologias que contribuam para a redução do consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa pela indústria do cimento, atendendo à viabilidade econômica e às políticas públicas relacionadas ao tema. Este mapeamento tecnológico do Cimento-Brasil visa mostrar um retrato da atual situação do setor e indicar caminhos a serem seguidos pela indústria para mitigar ainda mais as emissões de gases de efeito estufa (VALOR ECONÔMICO, 2014).

Benhelal et al. (2013) discutem estratégias para redução de CO2 em indústrias cimentícias. A primeira delas é a economia de energia na produção do cimento. Com pequenas modificações e integração de processos, otimização da planta e manutenção, os autores relatam que seria possível economizar cerca de 50% de energia e deixar de gerar mais de 20% de CO2 para atmosfera. A captação do carbono é a segunda estratégia discutida pelos autores, porém esta enfrenta desafios econômicos e técnicos para a instalação nas fábricas. O uso de materiais alternativos é a terceira estratégia analisada, como combustíveis menos poluentes e subprodutos industriais, visando diminuir o consumo de matéria-prima e a diminuição de resíduos industriais para aterros sanitários.

Pequenas alterações na produção em alta escala do concreto podem resultar em uma economia significativa, principalmente em se tratando do consumo de matéria-prima, gastos de energia e emissões de gases poluentes (ISAIA et al., 2011).

O emprego de materiais alternativos na construção civil vem ganhando intensidade. Silva & Souza (1995), Ress (1999) e Margon e Rocha (2003), descreveram que o referido emprego está assegurado pelo grande volume de materiais consumidos, bem como pela valorização do uso destes no setor da construção civil e na área de proteção ambiental.

O uso de adições minerais pode ser uma alternativa para desenvolver novos materiais e fornecer soluções para a disposição de resíduos potencialmente poluidores no meio ambiente, oriundos de processos industriais (ISAIA et al., 2011). Além do ganho ambiental e econômico, pode-se aumentar em muito as propriedades de resistência mecânica e durabilidade (NEVILLE, 1997 e DAL MOLIN, 2011).

A utilização de adições minerais, combinadas com cimento e a cal para obtenção de argamassas e concretos duráveis e econômicos, pode assegurar uma

melhora das características, tanto no estado fresco como no endurecido. O uso de adições minerais normalmente resulta em concretos com melhores características técnicas. Dal Molin (2011) descreve que ocorrem alterações na estrutura interna da pasta de cimento hidratada e da zona de transição entre matriz e agregado, acarretando na redução da porosidade capilar do concreto e, consequentemente, dificultando a penetração de agentes agressivos, bem como, diminuindo o calor de hidratação, o que ocasiona uma redução da incidência de fissuras de origem térmica.

Diversos resíduos vêm sendo usados como adições minerais dentro da indústria de cimento. Entre os mais comuns, destacam-se a sílica ativa, a cinza volante, a cinza de casca de arroz e a escória granulada de alto-forno. Porém, outros resíduos vêm sendo investigados, como as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (PAULA et al., 2009; RODRIGUES, 2012) e as cinzas de folhas de bananeira (KANNING et al., 2010).

Gastaldini et al. (2015) estudaram a resistência à compressão de amostras compostas por lodo de ETA. Os resultados indicam melhores resistências quando comparados a outros concretos, compostos com cinza de casca de arroz ou sílica ativa. Contudo, estudos relacionados às características de microestrutura formada, bem como ao comportamento quanto ao calor de hidratação são necessários.

Com base no exposto, o presente estudo busca discutir e investigar a influência da substituição de parte do cimento Portland por diferentes teores de CLETA (cinza de lodo de Estação de Tratamento de Água) na microestrutura de pastas de cimento e no calor de hidratação. Este trabalho é parte de um estudo maior, desenvolvido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de Engenharia Civil e Preservação Ambiental, no qual Hengen (2014) realizou a caracterização do lodo de ETA, Amaral (2015) analisou a resistividade elétrica e a absorção capilar em concretos compostos por LETA. Demais estudos estão em andamento.

1.1 DEFINIÇÃO TEMÁTICA

1.1.1 Apresentação do tema

O presente trabalho propõe a análise da microestrutura de pastas de cimento com adição de cinzas de lodo de estação de tratamento de água (CLETA) em substituição parcial ao cimento Portland.

Tem-se como premissa, avaliar o desempenho da CLETA em diferentes teores, comparando os resultados nas pastas, por meio de ensaios de tempo de pega, água combinada, análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, pH e condutividade elétrica, Difração de Raios-X e porosimetria por intrusão de mercúrio.

1.1.2 Justificativa

Com uma população mundial estimada em mais de sete bilhões de pessoas, são diversos os recursos naturais necessários para sustentar as necessidades humanas. Como legado para as gerações futuras, impactos ambientais, através das atividades de mineração, agricultura, pecuária, pesca, indústrias de todos os tipos, construção civil, transportes e fornecimento de energia e água, são analisados. Cada uma dessas atividades gera resíduos que provocam impactos no solo, nas águas e na atmosfera, aumentando as emissões de gases do efeito estufa e acelerando as mudanças climáticas.

Este trabalho visa analisar o aproveitamento do lodo de Estação de Tratamento de Água, como forma de substituição parcial do cimento. Uma vez que em território nacional a legislação exige o tratamento adequado deste, mas em muitos casos, acaba sendo lançado no próprio recurso hídrico onde foi captado, acarretando aumento de sólidos em suspensão e contaminação das águas, pois o lodo é rico em metais pesados e patógenos.

Paralelamente, o setor da construção civil utiliza o concreto em grande escala, necessitando de um elevado consumo e exploração dos recursos naturais. Para retirar, transportar e transformar estes recursos naturais em matéria prima, grandes quantidades de energia são necessárias, tendo como consequência, a emissão de gases poluentes, principalmente, o dióxido de carbono (CO2) para a atmosfera.

Ao se substituir parcialmente o cimento por alguma adição mineral, alterações na microestrutura e nas propriedades dos materiais ocorrem, sendo necessário analisar a viabilidade da incorporação destes materiais no concreto a fim de garantir a sua durabilidade. Baseado nesta premissa, o presente trabalho propõe analisar os efeitos que a incorporação de cinzas de lodo de ETA provoca na microestrutura e hidratação de pastas de cimento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa visa analisar a hidratação do cimento Portland e características da microestrutura de pastas de cimento, quando parte deste é substituído pela cinza de lodo de estação de tratamento de água (CLETA).

1.2.2 Objetivo Específico

Com a finalidade de atender ao objetivo geral da pesquisa, pretende-se:

- Analisar a influência da substituição do CP por CLETA, com três relações água/aglomerante (0,35; 0,50 e 0,65) e diferentes idades de cura;
- Analisar se a substituição parcial do CP por CLETA implica em alterações significativas no tempo de pega, água combinada, potencial de Hidrogênio e condutividade elétrica;
- Estudar alguns aspectos da hidratação das pastas por técnicas de DRX e TG/DTA após diferentes períodos de cura úmida;
- Analisar a microestrutura das pastas moldados através do ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio;

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação se encontra estruturada em oito capítulos. No primeiro, se faz uma introdução ao tema abordado, esclarecendo-se a importância da pesquisa, sua justificativa e os objetivos assumidos, além de indicar a forma como o trabalho se organiza.

No segundo capítulo, se faz uma revisão de literatura sobre o sistema de tratamento de água. Nele, são apresentadas as normativas que regem a classificação dos resíduos sólidos e os impactos ambientais que os resíduos de Estação de Tratamento de Água (ETA) causam ao ambiente.

O mecanismo de hidratação do cimento Portland é abordado no terceiro capítulo, descrevendo a produção do cimento Portland, bem como os impactos ambientais gerados; são abordados também o calor de hidratação e os fatores que influenciam na hidratação do cimento Portland

No quarto capítulo, é abordado o termo adição mineral, destacando-se as principais características e estudos que estão sendo realizados sobre sua aplicação como material na construção civil em substituição ao cimento.

O quinto capítulo refere-se à análise da microestrutura em pastas de cimento através de resultados obtidos por pesquisadores, que realizaram ensaios de tempo de pega, calorimetria, porosimetria, água combinada, Difração de Raio-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, potencial de Hidrogênio (pH) e condutividade elétrica.

No sexto capítulo, a metodologia aplicada nesta pesquisa é apresentada, bem como as características dos materiais utilizados.

Já os resultados e discussões são mostrados no capítulo sétimo, buscando estabelecer comparações com as bibliografias consultadas de maneira a atender os objetivos traçados.

Por fim, no oitavo capítulo, apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUA

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As características físicas, químicas, biológicas e radiológicas de águas naturais variam em relação aos processos que ocorrem no corpo hídrico e na bacia hidrológica. Esses processos estão relacionados com a capacidade de dissolver diversas substâncias e transportar materiais em suspensão, o que acarreta na alteração de sua composição. Como consequência, a mesma pode se tornar um veículo transmissor de patologias, causando prejuízos ao homem. Assim, as substâncias dissolvidas e em suspensão na água bruta devem ser removidas, atendendo certos limites para que possa ser destinada ao consumo público (ALVES, 2010; LIBÂNIO, 2010).

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, no seu capítulo IV, define que a água para consumo humano, é aquela que pode ser ingerida, usada no preparo e produção de alimentos e na higiene pessoal, independentemente da sua origem. Logo, as estações de tratamento de água (ETAs) possuem a função de transformar a água bruta inadequada ao consumo humano em água potável.

A NBR 12.216 (ABNT, 1992) descreve ETA como o conjunto de unidades destinado a adequar as características da água aos padrões de potabilidade, o qual deverá ser entregue para o consumo humano, através de um sistema de abastecimento de água. Este, por sua vez, consiste da instalação composta por um conjunto de obras civis, materiais e equipamentos, desde a zona de captação até as ligações prediais, destinadas à produção e ao fornecimento coletivo de água potável, por meio de rede de distribuição, segundo Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde.

Os principais processos envolvidos no tratamento da água são: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Além desses processos de tratamento, são adicionados produtos químicos específicos em cada etapa de tratamento. No Brasil, existem cerca de 7.500 estações de tratamento de água chamadas de convencionais ou tradicionais (ACHON et al., 2013).

Reali et al. (2013) ressaltam que a etapa de coagulação envolve a aplicação de produtos químicos (coagulantes) aplicados para desestabilizar as partículas coloidais,

que juntamente com precipitados formados pela reação dos coagulantes com a água e sólidos em suspensão formam agregados maiores (flocos) durante a floculação.

A floculação promove a colisão entre as partículas previamente desestabilizadas pela agitação lenta da água, proporcionando condições para a agregação e a formação de flocos com tamanho suficiente para serem removidos por sedimentação na etapa seguinte (REALI et al.,2013).

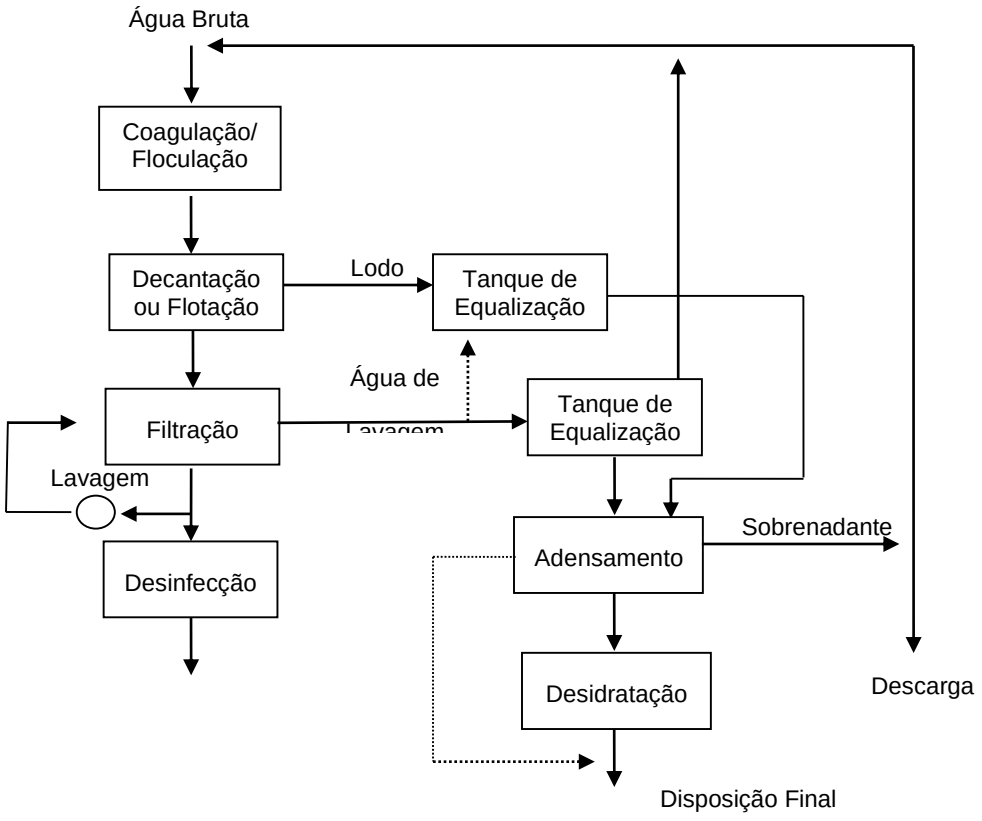
Sedimentação/Decantação: essa é uma técnica eficiente para remoção da matéria em suspensão, dependendo do tamanho e da densidade das partículas existentes e do tempo disponível para o processo. O escoamento da água ocorre de forma mais lenta, propiciando a sedimentação da maior parte dos flocos em suspensão, que se acumulam no fundo dessas unidades, de onde são descartados em forma de lodo. Caso a concentração de partículas mais leves seja excessiva, esse método sozinho não será eficiente e outros meios deverão ser empregados (REALI et al.,2013).

Para a filtração, normalmente se opta pela areia, antracito ou diatomita, materiais com granulometria fina. Nessa etapa ocorre a clarificação final da água, através da passagem da mesma em um leito granular das unidades de filtração (REALI et al.,2013).

Reali et al (2013) ressalta que a última etapa de tratamento é a desinfecção. A mesma possui como objetivo a eliminação de organismos patogênicos, sendo normalmente realizada com cloro, flúor e cal hidratada. O cloro elimina os microrganismos nocivos à saúde, garantindo a qualidade da água nas redes de distribuição e nos reservatórios. O flúor (ácido fluossílico) é adicionado à água, atendendo à Portaria do Ministério da Saúde, reduzindo a incidência das cáries dentárias. A cal hidratada corrige o pH da água, protegendo as canalizações das redes e das casas contra corrosão ou incrustação.

Na Figura 1, é apresentado um fluxograma geral, representando a cadeia de processos de uma ETA convencional descritas anteriormente.

Figura 1 – Fluxograma de uma estação convencional com tratamento de lodos



Fonte: adaptado de RICHTER (2001).

2.1.1 Resíduos Sólidos

A Norma Brasileira ABNT NBR 10.004: 2004 classifica Resíduos Sólidos como sendo os resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, exigindo-se soluções técnicas e ambientalmente corretas para sua correta destinação.

Ainda de acordo com ABNT NBR 10.004, os resíduos sólidos são classificados em:

Resíduos Classe I - caracterizados como perigosos, pois são aqueles que apresentam periculosidade. A periculosidade de um resíduo é em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, ou seja, apresentam riscos à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, e ao meio ambiente (quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada), exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos classe II A – resíduos não inertes, denominados não perigosos, podendo apresentar as seguintes propriedades:

- Biodegradabilidade;
- Combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduos classe II B – resíduos inertes, são quaisquer resíduos que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Sendo assim, o lodo gerado nos decantadores das ETAs se classifica como resíduo pertencente a classe II A, pois não apresenta riscos ao meio ambiente, porém, este deve ser tratado e disposto adequadamente a fim de não oferecer riscos ao meio ambiente.

2.1.2 Resíduos de estação de tratamento de água

O lodo, resíduo proveniente da estação de tratamento de água, representa entre 0,3 e 1% da água tratada. Mas a quantidade de lodo presente nos decantadores[1] pode representar entre 60 a 95% da quantidade de resíduos totais produzidos em uma ETA. O restante é originário do processo de filtração, de acordo com Hoppen et al (2006).

Segundo Richter (2001), considera-se como lodo de ETA o resíduo constituído de água e sólidos suspensos originalmente contidos na fonte de água, juntamente

[1] Decantador: processo de tratamento onde partículas mais pesadas do que a água se mantém suspensas nas correntes líquidas pela ação da turbulência. Anulando-se ou diminuindo-se a velocidade de escoamento das águas, reduzem-se os efeitos da turbulência, provocando a deposição das partículas.

com produtos resultantes dos reagentes aplicados à água nos processos de tratamento.

Os resíduos de ETAs são classificados de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) como resíduo sólido pertencente à classe II A - não inerte. Não é permitido seu lançado em corpos d'água sem devido tratamento, podendo causar efeitos diretos ao ambiente aquático do corpo receptor, provocando danos à fauna aquática.

Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), o lodo de ETA pode causar riscos à saúde humana devido à presença de agentes patogênicos. Os mesmos autores alertam ainda quanto aos perigos devido à presença de metais pesados oriundos do processo de tratamento da água. Dessa forma, se torna necessário o estudo da disposição final adequada do resíduo de ETA, com a finalidade de diminuir os impactos ambientais ocorridos por este lodo.

A composição do lodo de ETA varia de acordo com as substâncias utilizadas no tratamento da água. O sulfato de alumínio (Al2(SO4)318H2O), cloreto férrico (FeCL3.6H2O), cloreto ferroso (FeCl2.4H2O) e sulfato férrico (FeSO4.7H2O) estão entre as principais substâncias químicas adotadas para o tratamento da água (FYTIANOS et al., 1998 e ROSA et al., 2012). Essas substâncias geram um lodo rico em alumínio e ferro. Porém, o que interfere também nas características quantitativas e qualitativas do lodo é a qualidade da água bruta, dos produtos químicos utilizados no tratamento, das próprias condições de operação de cada unidade de tratamento e o tempo de permanência do lodo nos decantadores.

O lodo de estações de tratamento de água também pode conter outros metais pesados provenientes da água bruta ou de contaminantes da adição dos coagulantes. Isso vai depender de processo de tratamento de água que a Companhia responsável pelo tratamento adota. (SOTERO-SANTOS et al., 2007; SOUZA, 2010).

Entre as principais alternativas de disposição de lodos, pode-se incluir o lançamento na rede coletora, em lagoas com largo tempo de deposição, aplicação direta no solo, aterros sanitários e aproveitamento de subprodutos. A maior parte das companhias de tratamento de água dispõe o lodo em aterros (RICHTER, 2001).

A resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para

gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, que devem ser cumpridas para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. Tais condições impedem o lançamento, sem prévio tratamento, do lodo produzido nas ETA, devido à grande concentração de sólidos sedimentáveis presentes nesse resíduo. Portanto, esta legislação exige maiores cuidados com a disposição do lodo de tratamento do processo de potabilização da água.

A decisão quanto ao processo a ser adotado para o tratamento e disposição do lodo de ETA deve ser derivada fundamentalmente de um balanceamento entre critérios técnicos e econômicos, com a apreciação dos méritos quantitativos e qualitativos de cada alternativa. Não há fórmula generalizada para tal, e o bom senso ao se atribuir à importância relativa de cada aspecto técnico é essencial (VON SPERLING, 2005).

O desenvolvimento de estudos que enfoquem o resíduo gerado nessa indústria, avaliando métodos de disposição alternativos (recuperação de solo degradado; incorporação em matriz de concreto e fabricação de tijolos cerâmicos) que tenham por finalidade minimizar os impactos negativos de seu descarte no meio ambiente são de extrema importância. Os mesmos proporcionam benefícios à indústria da água, ao meio ambiente e à sociedade, de modo a reduzir os custos, impactos ambientais e a deterioração das condições de vida do planeta.

Ao se minimizar a quantidade de resíduos, consequentemente os custos de tratamento e disposição serão menores. Desta forma, se diminui a quantidade de matéria-prima utilizada na produção e dos insumos de energia necessários, reduzindo, assim, a quantidade de material extraído do meio ambiente, os custos nas indústrias e os passivos e impactos ambientais (RICHTER, 2001).

2.1.3 Riscos Ambientais do Lodo de ETAs

Durante muito tempo, o destino dos resíduos de uma estação de tratamento de água era o lançamento de volta em um curso de água próximo, normalmente, a própria fonte que a estação processa. Mas, com o avanço das leis ambientais, as mesmas vêm restringindo e proibindo o uso desse método de disposição, impondo a procura por alternativas que causem menos impactos (RICHTER, 2001).

Geralmente, os lodos de ETAs são compostos por areia, argila, silte, produtos químicos usados na coagulação, substâncias húmicas e organismos, tais como bactérias, vírus e algas. Ao se lançar este resíduo em córregos ou rios, essas impurezas podem provocar elevação da Demanda Química de Oxigênio (DQO), inibição da atividade biológica, mudanças de cor e turbidez e aumento da concentração de sólidos do corpo receptor, além de influir negativamente em áreas de criação e desova de peixes (BARBOSA et al., 2001).

Di Bernardo e Dantas (2005) ressaltam os valores máximos permitidos em um lodo de ETA e suas características químicas, considerando os elementos inorgânicos que podem afetar a saúde humana. Os mesmos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais componentes químicos inorgânicos do lodo de ETA

Características	Valores máximos permissíveis (VMP)
Arsênio (mg/L)	0,01
Bário (mg/L)	0,7
Cádmio (mg/L)	0,005
Chumbo (mg/L)	0,01
Cianetos (mg/L)	0,07
Cromo Total (mg/L)	0,05
Fluoretos (mg/L)	1,5
Mercúrio (mg/L)	0,001
Nitratos (mg/L)	10
Prata (mg/L)	0,05
Selênio (mg/L)	0,01

Fonte: (DI BERNARDO e DANTAS, 2005)

Devido aos passivos ambientais causados pelo lodo de ETA, quaisquer alternativas que busquem o seu reaproveitamento são de fundamental relevância (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A aplicação em solo, destinação em aterro sanitário, incineração, recuperação de áreas degradadas, fabricação de concreto, fabricação de materiais cerâmicos e fabricação de tijolos de solo-cimento são algumas das alternativas para a disposição final desses resíduos. Richter (2001) destaca ainda o

uso na pavimentação de estradas, tijolos refratários, agente plastificador em cerâmica e na produção de cimento.

3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

3.1 DEFINIÇÕES GERAIS DE CIMENTO PORTLAND

O cimento é um material amplamente utilizado, devido a seu baixo custo, facilidade de lançamento e disponibilidade praticamente universal (NONAT, 2014). O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, o qual endurece sob a ação da água. Depois de endurecido, permanece estável, mesmo que submetido à ação da água e, por essa razão, é considerado um aglomerante hidráulico.

A obtenção do cimento Portland inicia com a extração do calcário, principal matéria prima que compõe o cimento. Em seguida, ocorre a moagem e adiciona-se argilas e aditivos específicos, contendo minérios como CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. A farinha originada dessa etapa passa por um forno rotativo, sendo aquecida a temperaturas elevadas (1450ºC), constituindo o clínquer, um dos componentes básicos para a fabricação do cimento Portland. Os outros ingredientes podem ser gesso, calcário e pozolana ou escória. Dependendo da porcentagem de cada produto, ocorrem diferentes especificações de cimento. A etapa final dá-se com a moagem, visando atingir uma granulometria ideal (SNIC, 2015, VOTORANTIM, 2015, NONAT, 2014).

3.1.1 Impactos Ambientais na Fabricação e industrialização do Cimento Portland

Atualmente, a fabricação do cimento é um processo produtivo que envolve um alto custo econômico e ambiental. O óleo combustível usado como matriz energética para aquecer os fornos, é prejudicial ao meio ambiente, uma vez que a queima deste combustível, por ser de origem fóssil, libera milhões de toneladas de CO_2 por ano na atmosfera.

Nonat (2014) expõe que da quantidade total de CO_2 emitida para a atmosfera durante a produção do cimento Portland cerca de 30% de CO_2 provém de combustíveis queimados para a clinquerização e cerca de 70% da descarbonatação do calcário.

Os impactos gerados pelo processo produtivo do cimento podem ocorrer em praticamente todas as suas fases, desde a extração, passando pela produção, até a

sua disposição final. Há fontes de poluição em todas as etapas do processo – moagem e homogeneização das matérias-primas; clinquerização no forno rotativo; resfriamento do clínquer; moagem do clínquer; adições e produção de cimento, ensacamento e expedição; pontos de transferência de materiais (MAURY e BLUMENSCHEIN, 2012).

Gartner e Hirao (2015) expõe que em se tratando da emissão de CO_2, a indústria de cimento Portland possuem vários desafios, tais quais: uso de combustíveis alternativos ou matérias-primas alternativas para reduzir as emissões de CO_2 da fabricação de cimentos; substituição do clínquer Portland por materiais cimentícios suplementares (MCS) de baixa emissão de carbono em concreto; desenvolvimento de ligantes alternativos de baixo carbono não baseados em clínquers Portland; captura do CO_2 emitido por fábricas de cimento.

Em território Nacional, as indústrias de cimento vêm buscando conciliar o desenvolvimento de suas atividades com a proteção do meio ambiente e o comprometimento com a sociedade. Tal compromisso se faz presente desde a extração da matéria-prima, com medidas para diminuir o impacto ambiental local, até o final do processo produtivo, com a redução das emissões (SNIC, 2015).

A fim de reduzir as extrações de matérias-primas, o uso de materiais que visem atenuar o consumo de cimento, por adição de resíduo de outro processo industrial, só vem a colaborar com a diminuição dos impactos gerados pelo processo de fabricação do cimento.

Porém, para haver o desenvolvimento de concretos com adições minerais, os estudos precisam estar voltados para a microestrutura do concreto, a fim de melhorar a caracterização de cada constituinte e de seu relacionamento com os demais. De modo a melhorar as características do concreto, é necessário identificar os mecanismos responsáveis pela resistência, estabilidade dimensional e durabilidade das misturas (METHA e MONTEIRO, 2014).

3.2 MECANISMO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

De maneira geral, a hidratação do cimento Portland pode ser descrita como a soma das reações de vários compostos individuais do cimento, que ocorrem ao mesmo tempo. Ao adicionar-se água, os compostos do cimento começam a se hidratar, formando novos compostos, como silicatos de cálcio hidratados (CSH) e

hidróxidos de cálcio (CH). Estes por sua vez, formam uma rede microestrutural coesiva, desenvolvendo-se com o número de hidratos. Portanto, as alterações nas reações de hidratação do cimento são observadas já nos primeiros instantes da mistura com a água (STARK, 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os estudos sobre a hidratação do cimento Portland são complexos devido o cimento ser um material polifásico. Cada uma das fases constituintes reage de forma diferente. As fases hidratadas são difíceis de serem caracterizadas pela sua característica amorfa ou nanocristalina. As reações químicas se dão numa solução, cujo volume é pequeno e confinado. A hidratação de cada fase modifica a solução na qual reagem as outras fases. Porém, seu entender é de fundamental interesse para saber as alterações que ocorrem na matéria, as variações de energia e a velocidade da reação, uma vez que o calor liberado pode tanto favorecer ou não as reações (NONAT, 2014).

Bullard et al. (2011) comentam que existe a necessidade de maiores estudos sobre a hidratação do cimento Portland, pois existem lacunas a serem preenchidas. A hidratação do cimento envolve as reações de seus compostos anidros com a água, gerando produtos que possuem características de pega e endurecimento. Esse fenômeno envolve vários processos químicos, cada um com uma diferente taxa de reação e cinética. O conhecimento avançado sobre os mecanismos de hidratação envolve questões fundamentais nesse processo que dão origem aos diversos períodos observados.

Scrivener & Nonat (2011) descrevem a hidratação como um processo de dissolução e precipitação. A fase anidra não pode se transformar na fase hidratada sem a passagem de íons pela solução. O transporte dos componentes da solução pelos poros da pasta de cimento ou sua adsorção na superfície dos sólidos é chamado processo de difusão. A fase de crescimento envolve a ligação e a incorporação de moléculas na superfície de um sólido, produzindo material suficiente na solução para a aparição da fase menos solúvel, o precipitado. O processo de nucleação, descrito por esses autores, é responsável pelo início da precipitação dos sólidos de forma heterogênea.

Cimentos com diferentes fases de clínquer reagem a taxas diferentes. As fases alita e aluminato são as mais reativas, com graus de reação entre 40 e 60% para alita e 20-80% para o aluminato em 24 h. Já a belita apresenta uma reação muito lenta (menor que 20% entre 7 e 10 dias). Isso ocorre, pois as concentrações dos produtos

de hidratação da alita inibem a dissolução da belita (MEHTA & MONTEIRO, 2014). Os mesmos autores descrevem que a química macroscópica do cimento Portland hidratado é definida como um sistema contendo CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, e H_2O. A soma de C-S-H e de Portlandita compreendem cerca de 70% do cimento hidratado. Em geral, a pasta de cimento hidratada consiste, em peso, de:

- 40 – 50 % de gel de C-S-H
- 20 – 25 % da fase Portlandita [Ca (OH)2]
- 10 – 20% das fases AFm, AFt e ferrita
- 10 – 20% solução intersticial
- 0 – 5% componentes menores (NaOH, KOH, Mg $(OH)_2$, ...)

3.2.1 Hidratação das principais fases constituintes do cimento

Mehta e Monteiro (2014) descrevem que a partícula de cimento é um sólido multifásico, com uma grande quantidade de grãos de silicatos de cálcio em uma matriz de aluminatos e ferroaluminatos. Dois mecanismos de hidratação do cimento Portland são adotados:

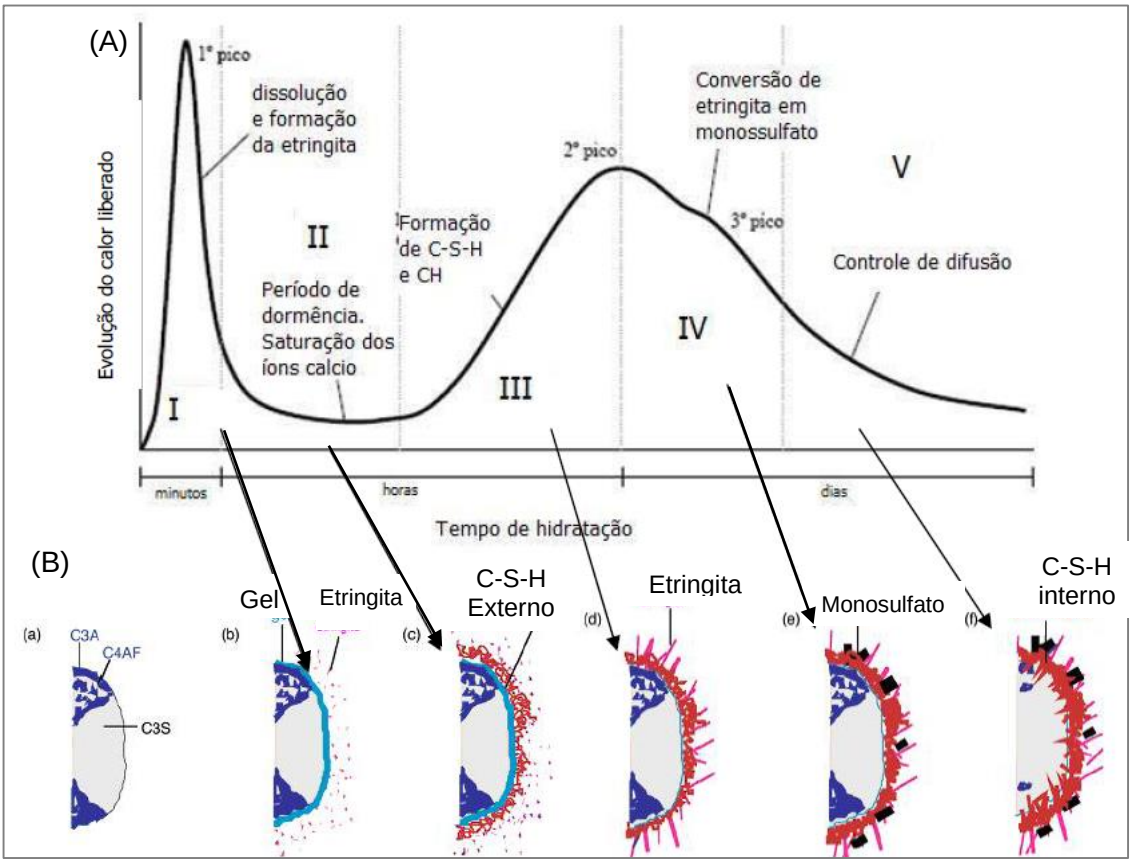
1) Hidratação por dissolução-precipitação: ocorre a dissolução do grão anidro em meio aquoso, formando espécies químicas diversas. A dissolução, ao atingir o nível de saturação, formará hidratos em solução, e devido sua baixa solubilidade, haverá a precipitação destes hidratos, resultantes da solução supersaturada.
2) Hidratação topoquímica: também chamada de hidratação no estado sólido do cimento. As reações acontecem diretamente na superfície dos compostos de cimento anidro, sem que os compostos entrem em solução, completando-se com o tempo, desde que haja contato do cimento com a água.

Entre os principais compostos resultantes da hidratação do cimento Portland, destacam-se o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H), o Hidróxido de cálcio (CH) e os Sulfoaluminatos de cálcio, além de partículas de clínquer não hidratadas.

Jawed, Skalny e Young (1983 apud QUARCIONI, 2008) e Vernet (1995 apud AÏTCIN,1998) dividem o mecanismo de hidratação do cimento Portland em cinco etapas distintas: Estágio Inicial ou Período da mistura (I), período de indução ou

dormente (II), período de aceleração ou início de pega (III), período de desaceleração ou endurecimento (IV) e por fim, o estágio final ou também conhecido como período de reação lenta (V).

Figura 2 – (A) Perfil da curva de evolução da hidratação de um cimento Portland típico. (B) Representação esquemática da partícula de cimento anidro e (a) efeito da hidratação após (b) 10 minutos; (c) 10 horas; (d) 18 horas; (e) entre 1 e 3 dias e (f) 2 semanas.



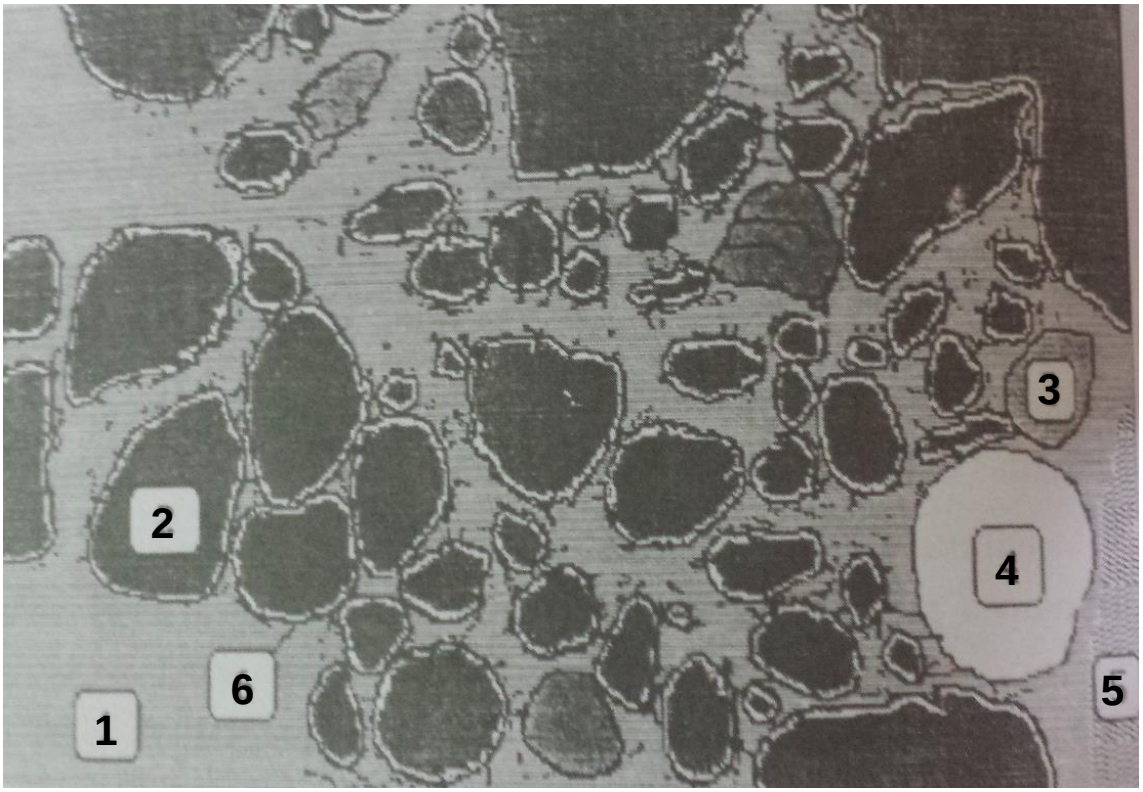
Fonte: (A) (JAWED, SKALNY e YOUNG,1983 apud QUARCIONI 2008) e (B) (SCRIVENER, 1983 apud KIRCHHEIM, 2008).

O Estágio Inicial (I) ocorre imediatamente após misturar-se o cimento com a água, ocasionando a dissolução dos sulfatos alcalinos, que liberam íons K^+, Na^+ e SO_4^{2-}. O sulfato de cálcio é dissolvido até a completa saturação, liberando íons Ca^{2+}

e SO_4^{2-}. Logo após, inicia-se a dissolução das fases anidras C_3S (alita), C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico). Nestas reações, tem-se o primeiro pico de liberação de calor.

As fases C_3A e C_4AF reagem com íons sulfato disponível (Ca^{2+} e SO_4^{2-}), formando pequenas agulhas de etringita na superfície dos grãos de cimento, (AÏTCIN, 1998; KIRCHHEIM, 2010), além de formar um gel amorfo de C-S-H, oriundo da dissolução do C_3S presente em solução. Mehta e Monteiro (2014), comentam que nesta fase, cerca de 2 a 10% do C_3S e 5 a 25% do C_3A são consumidos. A Figura 3 apresenta a microestrutura da pasta de cimento, após um período de 1 hora da adição do cimento com a água.

Figura 3 – Microestrutura da pasta de cimento, após o tempo de 1 hora de adição do cimento com a água.

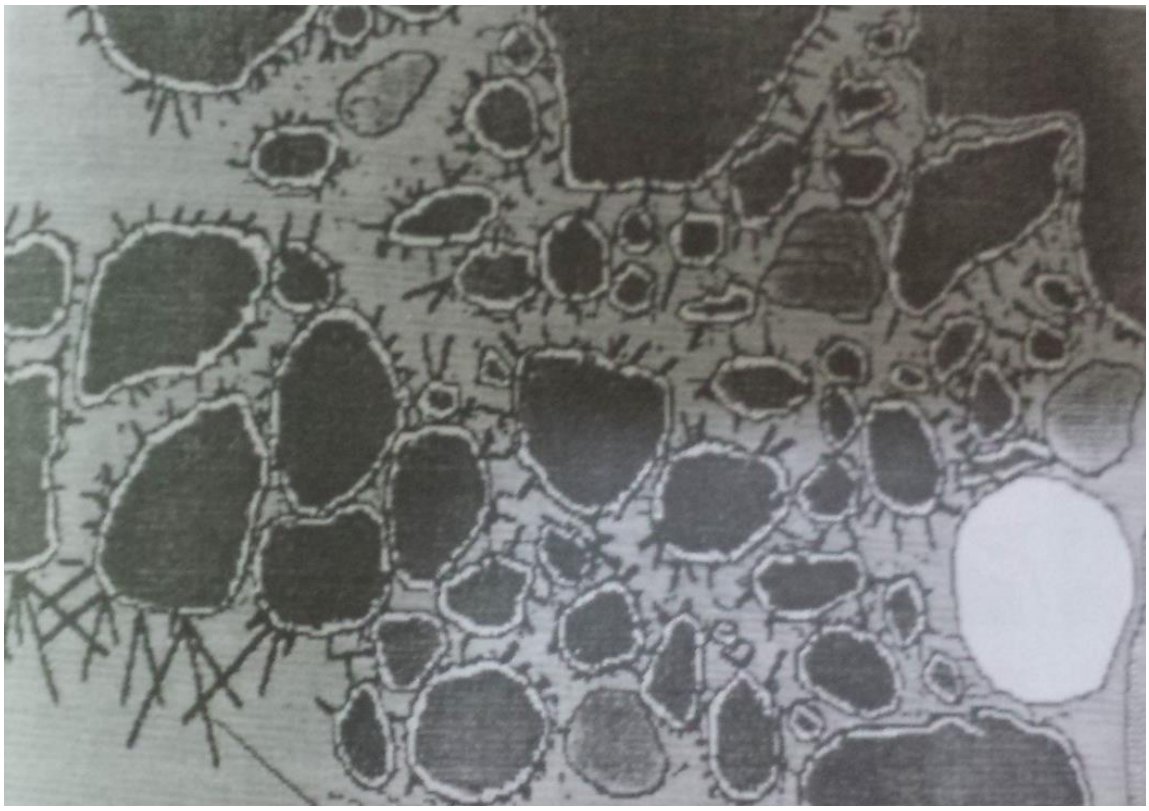


1 – Água, 2 – Clínquer, 3 – Gesso, 4 – Bolha de ar, 5 – Agregado, 6 –Hidratos

Fonte: (VERNET, 1995 apud AÏTCIN,1998).

Na segunda etapa de hidratação do cimento Portland, o Período de Indução ou dormente (II), Taylor (1998) ressalta que ocorre a hidratação da cal livre (CaO) e uma reação de menor intensidade com a alita. Estas reações possuem uma maior velocidade, mas devido à deposição do gel hidratado sobre os grãos de cimento, estas reações são desaceleradas. Este período da reação, dura entre 30 minutos a 3 horas, também denominado de dormência e termina quando a camada de gel formada sobre o grão de cimento se rompe ou se torna permeável. A Figura 4 apresenta a microestrurura da pasta do cimento depois de 2 horas da mistura do cimento com a água, com as agulhas de etringita mais intensas sobre os grãos de cimento.

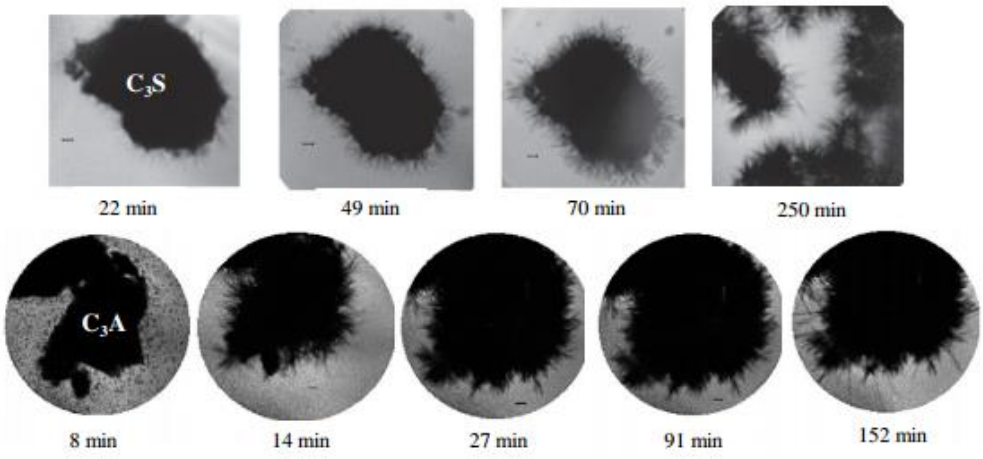
Figura 4 – Microestrutura da pasta de cimento depois de 2 horas da adição do cimento com a água.



Fonte: (VERNET, 1995 apud AÏTCIN,1998).

Na Figura 5, Silva e Monteiro (2006) apresentam os grãos de cimento envoltos por um gel amorfo, com o aparecimento das agulhas de etringita na solução.

Figura 5 –Imagem de microscopia de transmissão de raios-X de partículas C_3A e C_3S hidratando em solução saturada de CH e gipsita em diferente tempo de hidratação.

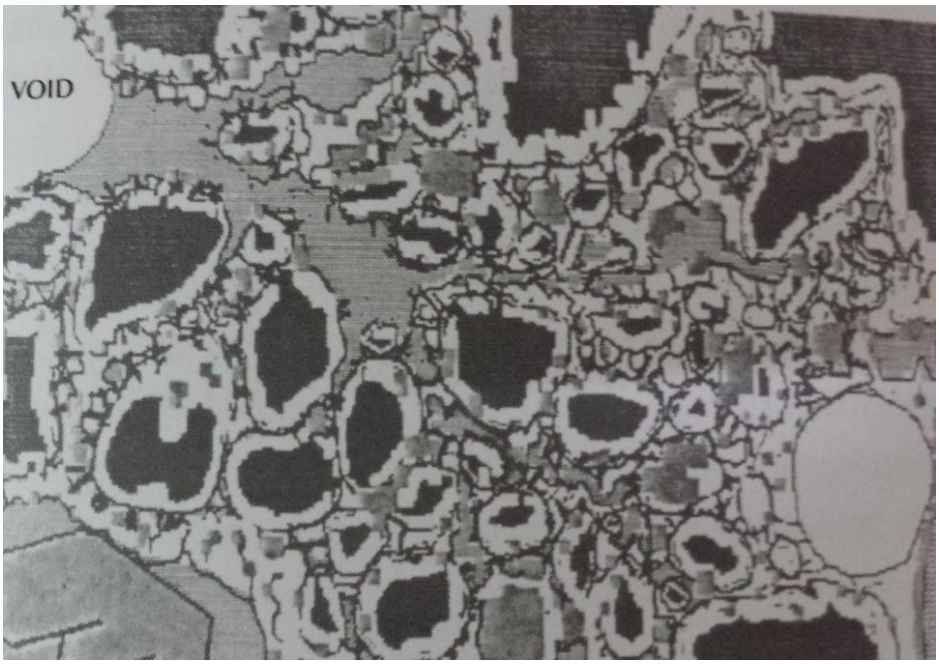


Fonte: (SILVA e MONTEIRO, 2005)

Após 3 a 12 horas de misturas do cimento com a água, tem início o Período de Aceleração (III), na qual a hidratação segue uma intensa liberação de calor e rápida liberação de C-S-H e hidróxido de cálcio, com decaimento da concentração de íons Ca^{2+} na solução. Ocorre também neste período a dissolução por completo do sulfato de cálcio e redução da concentração dos íons SO_4^{2-} em solução. Este período inicia com o aparecimento do segundo pico de calor e finaliza no início da desaceleração do pico de calor do sistema (TAYLOR, 1998). O consumo de Ca^{2+} e OH^- acelera a dissolução de todos os componentes de cimento Portland. O fluxo térmico cresce vagarosamente no princípio, pois a precipitação do CH é endotérmica, absorve calor e torna-se mais rápida nos estágios finais (AÏTCIN, 1998).

O fenômeno da pega ocorre no decorrer do período de aceleração, em que as fases dos silicatos, principalmente a alita (C_3S), e aluminatos hidratados começam a criar ligações interpartículas, resultando em um endurecimento da pasta (AÏTCIN, 1998). A Figura 6 mostra a microestrutura da pasta de cimento após um período de 9 horas da adição do cimento com a água.

Figura 6 – Microestrutura da pasta de cimento depois de 9 horas da adição do cimento com a água.



Fonte: (VERNET, 1995 apud AÏTCIN, 1998).

No período de desaceleração ou endurecimento (IV), que corresponde entre 9 e 15 horas após o início da mistura, a taxa de reação diminui progressivamente, reduzindo gradualmente a concentração de íons na solução, devido à precipitação dos hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. Neste estágio, a hidratação da belita (C_2S) torna-se mais importante e a formação do C-S-H e do hidróxido de cálcio ocorre de forma mais lenta.

No estágio Final (V), os grãos de cimento estão cobertos por uma camada de hidratos, a qual vai se tornando cada vez mais espessa. As moléculas de água não conseguem chegar as partes não hidratadas das partículas de cimento, atravessando esta espessa camada. A hidratação vai se reduzindo, pois é controlada pela difusão das moléculas de água através das camadas de hidratos, sendo que a pasta de cimento hidratada se parece com uma compacta pasta “amorfa”, conhecida como produto interno (AÏTCIN, 1998; KIRCHHEIM, 2008).

Segundo Aïtcin (1998), a hidratação do cimento Portland chega ao fim quando não existe mais fase anidra ou quando a água não pode mais chegar às fases não

hidratadas (quando os sistemas estão densos e defloculados) ou ainda quando não existe mais água disponível caso a relação água/aglomerante seja baixa.

Porém, pela condicionante do cimento Portland ser composto de uma mistura heterogênea de vários compostos, Mehta e Monteiro (2014) descrevem que nem todos os compostos se hidratam à mesma velocidade. Os aluminatos se hidratam com velocidade mais rápida do que os silicatos. As reações de hidratação envolvendo os aluminatos são as responsáveis pelas características de enrijecimento e pega de uma pasta de cimento. Já os silicatos, determinam a taxa de desenvolvimento da resistência.

A finura ou área específica interfere diretamente na solubilidade. A área de contato do grão de cimento com a água é fundamental na cinética da reação e precipitação de compostos hidratados. O aumento da finura aumenta a velocidade de evolução da resistência mecânica e interfere em propriedades e características importantes da mistura em estado fresco. Entre elas, a trabalhabilidade, coesão e redução de exsudação (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Por serem os componentes mais importante do cimento, o processo de hidratação dos silicatos e aluminatos merecem destaque. A seguir, apresenta-se uma descrição do processo de hidratação desses componentes.

3.2.1.1 Hidratação dos silicatos de cálcio

A hidratação do C_3S e do C_2S no cimento Portland compõem cerca de 75% do cimento Portland e produz uma família de silicatos de cálcio hidratados. Estas variam devido a relação cálcio/sílica e o teor de água quimicamente combinada, o que acarreta em diferentes características físicas (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Ao entrar em contato com a água, o C_3S e o C_2S se dissolvem segundo as equações apresentadas:

$$2C_3S + 6H \longrightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \quad (1)$$

$$2C_2S + 4H \longrightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad (2)$$

A hidratação do C_3S constitui 61% de C-S-H e 39% de hidróxido de cálcio e a hidratação do C_2S constitui 82% de C-S-H e 18% de hidróxido de cálcio, do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada, sendo o

principal responsável pelas suas propriedades mecânicas (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Para se referir aos compostos amorfos, fala-se em gel de C-S-H, que são compostos nanocristalinos constituídos de partículas nanométricas agregadas umas às outras (NONAT, 2014).

A estrutura do C-S-H varia desde formas semicristalinas até altamente cristalinas, não tendo sido ainda completamente descobertas todas as estruturas possíveis para esta fase, embora uma larga gama de C-S-H já seja conhecida, sabendo-se que as suas fases cristalinas são formadas a altas temperaturas e as fases semicristalinas e amorfas estão presentes nas hidratações a temperatura ambiente (BLACK et al, 2003; ANJOS et al, 2011).

Nonat (2014) ressalta que devido ao pequeno tamanho das partículas que compõem o C-S-H, a superfície específica é muito elevada, acarretando em uma maior importância das propriedades físico-químicas da superfície do que as propriedades do volume.

O C-S-H é pouco solúvel em relação à Portlandita no que se refere a estabilidade, porém sua solubilidade aumenta quando a concentração de hidróxido de cálcio em solução diminui, ou ainda, caso o pH caia para valores abaixo de 10, ocorrendo a dissolução e tornando-se menos solúvel (NONAT, 2014).

3.2.1.2 Portlandita

Portlandita ou hidróxido de cálcio (CH) representa entre 20 a 25% do volume de sólidos de uma pasta de cimento hidratada (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Diferentemente do C-S-H, este composto contribui pouco na resistência, além de afetar desfavoravelmente a resistência química dos materiais cimentícios quando submetidos à ação de soluções ácidas. A portlandita é um composto com estequiometria definida, formando grandes cristais com uma morfologia prismática hexagonal distinta.

Nonat (2014) ressalta que a presença de Portlandita na pasta de cimento, devido seu equilíbrio de solubilidade, mantém o pH da solução intersticial elevado, em torno de 12,6.

3.2.1.3 Hidratação dos aluminatos

A reação do C_3A com a água ocorre instantaneamente à junção de ambos. Como produto da hidratação dos aluminatos, tem-se a etringita e o

monossulfoaluminato de baixa cristalização, descrito como C_2AH_8 e C_4AH_{13}. Este último, após um período de 25 minutos da adição da água, se transforma em hidrogranadas, C_3AH_6. Conforme a temperatura aumenta, a reação ocorre mais rapidamente, o que acaba sendo um fator indesejado, pois o tempo de trabalhabilidade do cimento diminui. A adição de gipsita reduz a velocidade da reação e o período de trabalhabilidade do cimento aumenta (BULLARD, et al, 2011; NONAT, 2014).

O sulfato de cálcio é adicionado na forma de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$). Porém, a anidrita ($CaSO_4$) e hemidrato ($CaSO_4.0,5H_2O$) estão presentes como forma de impurezas. O principal produto de formação da hidratação, após a adição do sulfato de cálcio, é a etringita ($C_3A{\cdot}3CaSO_4.32H_2O$). Esta, contribui para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial. A medida que o sulfato de cálcio é consumido, a taxa de reação diminui, e a etringita é convertida gradualmente na fase monossulfoaluminato, um produto final da hidratação do C_3A e C_4AF em cimentos Portland que contém mais de 5% de C_3A (MEHTA & MONTEIRO, 2014; NONAT, 2014).

Bullard et al. (2011) ressaltam que esta desaceleração na taxa de reação está relacionado ao processo de adsorção dos íons sulfato na superfície do C_3A, pois a estrutura da etringita dificilmente fornece uma barreira substancial ao transporte de íons.

3.3 CALOR DE HIDRATAÇÃO

A hidratação do cimento Portland é um processo acompanhado pela liberação de energia em forma de calor, devido aos compostos reagirem com a água para adquirir estados estáveis de baixa energia. Para um cimento Portland típico, cerca de 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias e cerca de 70% nos sete primeiros dias de hidratação (NEVILLE e BROOKS, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

O calor de hidratação é influenciado pela proporção de C_3S e C_3A no cimento, pela relação água/cimento, finura e temperatura da cura. Em grandes estruturas de concreto (como barragens, por exemplo), podem ocorrer elevadas temperaturas no centro destas. Como consequência, pode ocorrer o aparecimento de fissuras de origem térmica, comprometendo a obra (SILVA et al., 2009).

Tabela 2 – Calor de hidratação dos compostos puros

Composto	Calor de hidratação	
	J/g	Cal/g
C_3S	502	120
C_2S	260	62
C_3A	867	207
C_4AF	419	100

Fonte: (NEVILLE e BROOKS, 2013, p. 14)

Comumente se opta para a medição da quantidade de calor em uma amostra de um material à base de cimento Portland, segundo Lea (1998), um dos três métodos de ensaio:

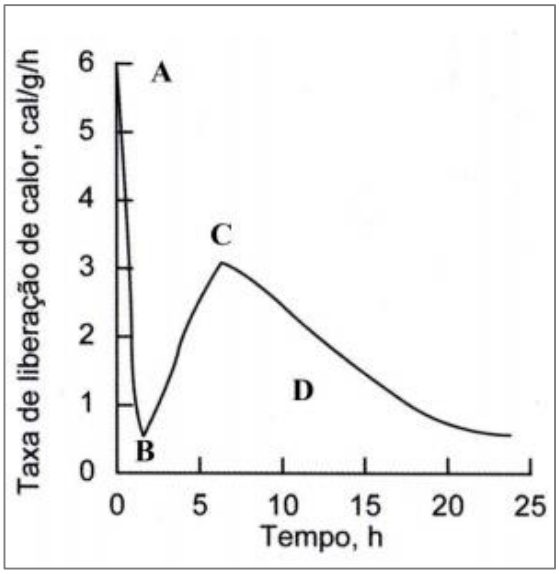
- Calor de dissolução, que mede a quantidade de calor do cimento hidratado e outro não hidratado, em uma determinada idade, pela diferença dos valores resultantes da mistura do cimento – novo e antigo – com ácido nítrico e ácido fluorídrico. Essa diferença revela o quanto de calor foi gerado de hidratação do cimento na idade em estudo;
- Calorimetria semi-adiabática, que mede o desenvolvimento da temperatura, e por transformação matemática, do calor gerado, da amostra colocada em um recipiente fechado, isolada e mantida num ambiente de temperatura controlada. Nesse método não se evita a perda de calor, mesmo que se restrinja ao máximo;
- Calorimetria de condução ou isotérmica, que possibilita a medição do fluxo de calor, ou taxa de evolução de calor liberado na hidratação do cimento. O calorímetro de ensaio é colocado dentro de um banho com temperatura controlada e uma célula de condução leva o calor gerado pela amostra no calorímetro para o banho.

Mehta e Monteiro (2014) ressaltam que a quantidade de calor liberada, bem como a taxa de liberação de calor da hidratação de compostos individuais podem ser usadas como índices de reatividade, interferindo no comportamento de pega e endurecimento dos cimentos. Na calorimetria de condução isotérmica, o calor gerado nas reações, é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta. O calor é liberado na hidratação do cimento, mantendo-se o meio ambiente circundante em condições isotérmicas, sem aceleração provocada pelo calor liberado.

A Figura 7 apresenta a taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento durante o tempo de pega e endurecimento nas primeiras idades. Os períodos identificados como A, B, C e D são identificados como: A) reação inicial; B) período de indução; C) período de aceleração e D) período de desaceleração.

No momento de adição da água com o cimento, ocorre uma rápida evolução de calor, resultante da dissolução de aluminatos e sulfatos (período A). Esse período é breve, sendo logo em seguida iniciado o período de baixo calor de reação (período B). Após algumas horas, a evolução do calor apresenta outro pico, correspondente ao calor de formação da etringita (C). Por fim, observa-se uma diminuição do calor de reação no período de desaceleração (D).

Figura 7 – Taxa de liberação de calor em uma pasta de cimento nas primeiras idades.



Fonte: (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A HIDRATAÇÃO

3.4.1 Cimento

Para Nonat (2014) as diversas composições do cimento, mesmo em pequenas variações, são suficientes para modificar a velocidade de hidratação da pasta. Por exemplo, cimentos com alto teor de C_3S e C_3A terão alta resistência inicial, possuindo

início e fim de pega mais rápidos. Um concreto confeccionado a baixas idades com CP V-ARI, com uma mesma relação água/cimento, apresenta maior grau de hidratação, menor número de vazios (porosidade) e maior resistência se comparado a um concreto fabricado com um cimento Portland CP I. A distribuição granulométrica do material cimentício pode diminuir a porosidade capilar se as partículas mais finas forem capazes de preencher o espaço entre os grãos maiores.

3.4.2 Relação água/cimento (a/c)

A relação água/cimento (a/c) representa a relação entre a quantidade de massa destes dois materiais. Essa relação é de extrema importância, pois é responsável por grande parte das propriedades obtidas por um concreto, tanto em estado fresco, como em estado endurecido. O espaço entre os grãos ocupados pela água, denomina-se como porosidade capilar (ANJOS et al, 2012; NONAT, 2014).

A relação água/cimento e a finura do cimento, influenciam na taxa de evolução da resistência (NONAT, 2014). A resistência aos esforços mecânicos e resistência aos agentes agressivos, em se tratando de durabilidade do concreto, são as principais propriedades vinculadas à relação a/c (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

O volume da porosidade capilar depende da relação a/c, sendo que maiores volumes de água aumentam o espaço inicial entre os grãos de cimento, gerando uma maior porosidade capilar e diminuindo a resistência aos agentes agressivos da pasta e do concreto. Se o conjunto da porosidade capilar está interconectado, os agentes agressivos externos penetram facilmente no material, facilitando a deterioração (NONAT, 2014).

Chen e Wu (2013) comentam que a distribuição dos diâmetros de poros é usualmente obtida pela técnica da Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Duas famílias de poros podem ser distinguidas, os poros capilares e os poros de gel. Ambas apresentam dimensões características diferentes.

Os poros do gel possuem pequeno diâmetro, ocupando cerca de 8% do volume total do gel (seco) e com diâmetros variando entre 1nm e 70 nm. Já os poros capilares possuem forma irregular, variando seu tamanho entre 50 µm até 200 µm (CHEN e WU, 2013).

3.4.3 Temperatura

A elevação da temperatura de cura da mistura proporcionará um aumento na velocidade das reações de hidratação, aumentando sua resistência inicial. Todavia, se a temperatura inicial for muito alta a resistência a longo prazo será prejudicada. Isso se deve ao fato de que uma hidratação muito acelerada, acaba por formar produtos com uma estrutura fisicamente mais pobre, provavelmente mais porosa, de modo que uma fração dos poros permanecerá sempre não preenchida (AÏTCIN, 1998).

As temperaturas mais favoráveis para um desenvolvimento normal da resistência é entre 18º e 25ºC. Temperaturas mais elevadas aceleram o endurecimento. A umidade com calor é particularmente favorável até 90ºC. Temperaturas abaixo de 18ºC retardam o endurecimento e, abaixo de 5ºC, é necessário adotar medidas contra o perigo de congelamento, como aquecimento dos agregados e da água, cobertura das peças concretadas ou execução em compartimentos aquecidos (NEVILLE, 1997; LEONHARDT e MÖNNING, 2008).

Uma forma de acelerar o ganho da resistência em concretos é a exposição a temperaturas elevadas, devido a hidratação do cimento de forma mais rápida (NEVILLE, 1997). Costa e Silva et al. (2009) realizaram estudos comparativos do ganho de resistência com a exposição de amostras a elevadas temperaturas (60ºC) e em condições normais (30ºC), em períodos de tempo de 12h, 3 dias e 21 dias. A exposição das peças de concreto a uma temperatura de 60ºC melhorou a resistência à compressão nas idades iniciais, obtendo maiores resistências à compressão quando comparados com os corpos de prova submetidos à cura em temperatura ambiente (principalmente nas primeiras 12 horas).

Neville (1997) ressalta que, em uma grande velocidade inicial de hidratação, não há tempo suficiente para a difusão de produtos para posições mais distantes das partículas de cimento e para uma precipitação uniforme dos espaços intersticiais, como ocorre a temperaturas mais baixas. Como resultado, tem-se uma grande quantidade de produtos de hidratação nas vizinhanças das partículas que estão se hidratando, prejudicando a resistência em longo prazo. A própria distribuição não uniforme dos produtos de hidratação, por si só, prejudica a resistência, pois a relação espaço/gel nos interstícios é menor do que a que se obteria com um grau maior de

hidratação, sendo assim, reduzem a resistência da pasta de cimento hidratada como um todo.

3.4.3.1 Energia de Ativação

Para descrever a energia de ativação (Ea), é preciso partir do princípio de que as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia cinética para poderem reagir. Essa energia é a responsável por transformar os reagentes em produtos. Em reações do tipo exotérmicas (o mesmo tipo de reação que ocorre na hidratação do cimento Portland), os reagentes estão em um estado de energia maior do que o estado dos produtos. Logo, a energia de ativação é a diferença entre a energia necessária para ativar a reação e o nível de energia dos reagentes, sendo que o calor total gerado na reação é a diferença entre o nível de energia dos reagentes e o nível de energia dos produtos (ATKINS, 1998).

Maiores valores de Ea indicam a necessidade de uma quantidade de energia maior para iniciar a reação. Sendo assim, a reação será mais vulnerável à influência da temperatura (ATKINS, 1998). Através da colisão entre as moléculas, ocorre a transferência de energia, aumentada conforme a frequência do número de colisões. Em temperaturas mais altas, tem-se um maior número de moléculas com um mínimo de energia cinética para reagir.

As reações de hidratação do cimento Portland possuem um elevado grau de complexidade devido a reações que ocorrem simultaneamente. Logo, a energia de ativação é determinada a partir de uma função que relaciona a modificação de uma propriedade particular ao longo do tempo, a uma determinada temperatura. Uma dessas propriedades pode ser a liberação de calor de hidratação ou o grau de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

4 ADIÇÕES MINERAIS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Mehta e Monteiro (2008) definem o termo adição, como qualquer material além da água, agregados e cimento, utilizados como um ingrediente do concreto e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura. A preocupação ambiental em desenvolver novos materiais e fornecer soluções para a disposição de resíduos vem incluindo o uso de adições minerais em concreto estrutural e no próprio cimento. Além do ganho ambiental e econômico, pode-se aumentar em muito as propriedades de resistência mecânica e durabilidade do material (NEVILLE, 1997). Porém, tem-se uma carência de estudos em se tratando do mecanismo de hidratação de concretos com elevados teores de adições (ANJOS et al., 2012).

O uso de adições minerais, em sua maior totalidade, ocorre com subprodutos do processo industrial. A incorporação desses resíduos como adição mineral no concreto reduz os passivos ambientais (uma vez que o descarte incorreto é minimizado) e se evita um aumento do volume de extração de novas matérias-primas das indústrias cimenteiras (DAL MOLIN, 2011).

Dal Molin (2011) ressalta que as adições minerais são divididas em três grupos, de acordo com sua função físico-química: materiais cimentícios (exemplo a escória granulada de alto forno), os materiais pozolânicos (tais como cinzas volante, sílica ativa, metacaulim, argila calcinada e cinza de casca de arroz) e fíler.

A NBR 12653 (ABNT, 2014) define pozolanas como um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia, mas, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentantes. Três classes foram criadas para sua divisão: Classe N (pozolanas naturais, de origem vulcânica e pozolanas artificiais, subprodutos industriais provenientes de tratamento térmico); Classe C (cinzas volantes, resíduos provenientes da queima do carvão mineral em termelétricas); Classe E (demais pozolanas as quais de diferem das classes anteriores).

Diversos estudos surgem para analisar diferentes adições minerais como forma de substituição pelo cimento. Sabe-se que essas adições possuem a capacidade de reagir e se combinar com o hidróxido de cálcio, resultando em compostos estáveis com poder aglomerante, como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Dessa

forma, o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos no cimento Portland reage com a pozolana, acarretando em uma maior formação de silicatos de cálcio hidratados (QUARCIONI, 2008).

Como vantagens do uso de adições, ressalta-se que a resistência mecânica e a resistência a cloretos, sulfato e água do mar podem ser aumentadas, devido à redução da permeabilidade e à diminuição da liberação de calor.

4.2 ESTUDOS COM DIFERENTES ADIÇÕES MINERAIS

A incorporação de diferentes adições minerais ao concreto vem cada vez mais sendo estudada, visando alcançar uma maior durabilidade das estruturas e maiores ganhos ambientais.

Kanning et al (2010) utilizaram a cinza da folha de bananeira, após esta passar por um processo de combustão em um forno (850ºC) e, em seguida, ser moída em moinho de bolas nos tempos de 0,5; 1; 2 e 3 horas. Os resultados mostraram que a cinza da folha de bananeira apresentou atividade pozolânica, atendendo aos requisitos mínimos prescritos pelas normas NBR 5751 (1992)* e NBR 5752 (1992)*, sendo estes superiores em 40% para a cal e 17,64% para o cimento.

Segundo John et al. (2003), qualquer cinza vegetal, desde que em estado amorfo, finura adequada e composição química com elevado teor de sílica, pode ser empregado como adição mineral.

Rodrigues (2012) analisou pastas de cimento com substituição parcial por cinzas de palha de bagaço de cana-de-açúcar, submetidas a quatro diferentes temperaturas de queimas: 600ºC, 700ºC, 800ºC e 900ºC. Após a queima e moagem, as pastas de cimento Portland, nas idades de cura úmida de 7, 28, 63 e 91 dias, foram submetidas a análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, granulometria a laser, massa específica real por picnometria a gás e superfície específica por B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller). As temperaturas de 600ºC e 700ºC foram mais eficazes, sendo parte do material amorfo e os compostos

---

* A norma NBR 5751 (1992) foi substituída no dia 24/08/2015 pela norma NBR 5751 (2015), sendo está em vigor: Materiais pozolânicos — Determinação da atividade pozolânica — Índice de atividade pozolânica com cal — Método de ensaio.

∗ A norma NBR 5752 (1992) foi substituída no dia 27/07/2014 pela norma NBR 5752 (2014), sendo está em vigor: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias

químicos (SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3) ficaram acima de 75%, indicando que as cinzas têm potencial para serem consideradas pozolanas. Estas mesmas temperaturas, apresentaram maior reatividade, uma vez que o consumo de CH aos 7 e 91 dias aumentou significativamente.

Analisando ainda as cinzas de palha de bagaço de cana-de-açúcar como material pozolânico, Cordeiro et al. (2013a) verificaram a substituição parcial de cimento por diferentes cinzas do bagaço no calor de hidratação de pastas cimentícias, por meio de calorimetria de condução isotérmica. Três cinzas distintas do bagaço foram selecionadas para emprego em substituição parcial de cimento em teores variando de 10 e 30%. Os resultados mostraram que a utilização de cinzas pozolânicas resulta em alterações significativas nas taxas de liberação de calor e na cinética da hidratação. Nesse caso, verificou-se redução da velocidade do calor de hidratação para cinzas com elevado teor de carbono e aumento do calor de hidratação para cinzas com alta reatividade.

Cordeiro et al. (2013b) analisaram a cinza de capim elefante, uma vez que esta apresenta características físicas e químicas semelhantes às da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Os autores avaliaram o estado fresco e endurecido de um concreto convencional com cinza do capim elefante como material cimentício suplementar. Foram analisados o tempo de início e fim de pega pelo ensaio de Vicat, em pastas cimentícias e a resistência a compressão após 3, 7 e 28 dias de cura. Os ensaios indicaram que os tempos de pega não sofreram expressões significativas, e a resistência não apresentaram variação dos valores com até 20% de substituição de cimento pela cinza.

Além das cinzas vegetais como adição mineral, outros trabalhos foram desenvolvidos a fim de buscar soluções para os resíduos gerados pelas atividades das agroindustriais e das indústrias. Lima e et al.(2009) aplicaram a técnica de difratometria de raios X para avaliar a reatividade do hidróxido de cálcio pela cinza da casca da castanha de caju em pastas. Foram adotados teores de substituição variando entre 2,5 e 30,0%. Os resultados apontam para a ausência de reatividade pozolânica da CCCC com o cimento Portland.

4.2.1 LETA como adição mineral

Teixeira et al (2011) estudaram a viabilidade de incorporação de lodo de ETA na fabricação de tijolos cerâmicos, analisando os efeitos que o silte, areia e argila exercem perante as propriedades do corpo cerâmico. Os autores concluíram que a composição química do lodo é semelhante a matéria-prima original adotada para produção dos tijolos de cerâmica vermelha. Através de ensaios tecnológicos por sondas, a incorporação do resíduo de ETA na produção de tijolos cerâmicos foi viável. Porém, a concentração de lodo incorporada dependerá do tamanho dos grãos, da composição e distribuição químico e mineral, e das propriedades da matéria-prima, as quais se queira alcançar.

No cimento, os principais componentes encontrados são CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Os materiais brutos usados na produção do cimento contêm estes óxidos na forma de carbonatos ou sulfatos. Estes mesmos componentes são encontrados nos lodos das estações de tratamento de água, podendo vir a substituir de forma parcial as matérias-primas na fabricação do cimento (RICHTER, 2001).

A incorporação de LETA em matriz de concreto, segundo Cordeiro (1999), é uma prática ecologicamente correta de disposição final do resíduo, podendo trazer benefícios para as estruturas, como o aumento da resistência e durabilidade. Testes de resistência a compressão axial e absorção capilar foram realizados por Sales et al. (2004), em amostras de concreto com adição de lodo seco e resíduos de demolição em substituição aos agregados convencionais. Em se tratando especificamente do lodo, os autores analisaram os resíduos de três diferentes ETAs, concluindo a não-influência da variação do tipo de lodo na resistência mecânica dos traços estudados. Ao substituir o agregado miúdo por lodo, os melhores resultados obtidos foram de 3% em se tratando das características mecânicas.

A variação do lodo de diferentes ETAs não alterou de modo significativo a absorção dos concretos estudados. Os valores com 3% de adição de lodo em relação ao agregado miúdos apresentaram as melhores características de absorção capilar. Os autores concluíram que esse concreto poderia ter aplicações não estruturais (contra piso, argamassas para assentamento de componentes e confecção de blocos de concreto de uso não estrutural). Porém, os autores ressaltam a necessidade de maiores estudos da microestrutura desses concretos (SALES et al. 2004).

Martínez-García et al. (2012) chegaram a uma conclusão similar, destacando que maiores teores de lodo de ETA adicionados à matriz cerâmica proporcionam um aumento da absorção e sucção de água do material cerâmico. Concluíram ainda que ocorre uma redução da resistência à compressão, à medida que se aumenta o teor de lodo de ETA incorporado, devido ao aumento da porosidade.

Hoppen et al. (2005) defendem que a incorporação de LETA em matriz de concreto, mesmo sendo uma alternativa para minimizar os impactos ambientais, não deveria ser utilizada. O concreto com LETA, ao atingir os padrões necessários para utilização em concreto estrutural, não deveria ser utilizado, pelo desconhecimento das interações químicas existentes, principalmente, pelo desconhecimento da atividade corrosiva, devido ao fato de este diminuir os valores de pH.

Gastaldini et al. (2015) analisaram a substituição do cimento por cinzas de lodo de ETA, com teores de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%. Para a resistência à compressão, comparado a uma amostra padrão, os concretos podem apresentar um aumento de praticamente 30%, quando adotada a mesma relação a/ag. Os autores concluíram que a adição de cinzas de lodo de ETA apresenta uma redução no consumo de cimento, que pode variar entre 37 a 200 kg de cimento por m³ de concreto.

Yen et al. (2011) analisaram o uso do lodo de esgoto, lodo de estação de tratamento de água, lodo de marmoraria e lodo de fornos de oxigênio, BOF, (oriundos de uma companhia de aço), como forma de produzir cimentos mais ecológicos. Dessa forma, o calcário, a areia, a argila, as escórias de ferro e o gesso foram substituídos pelos diferentes tipos de lodo. Através da análise química, os autores constataram que o lodo de mármore e o BOF podem substituir o calcário e escória de ferro, por apresentar óxido de cálcio e ferro. Já o lodo de esgoto e LETA, são ricos em óxido de sílica e alumina, substituindo a areia e argila.

Os autores concluíram que é possível substituir até 50% do calcário por lodo de marmoraria, e os demais tipos de lodo apresentaram resultados semelhantes ao analisar a resistência à compressão e porosimetria. Devido à maiores teores de Ca (OH)2, ocorreu uma melhora da hidratação, melhorando o desenvolvimento da resistência.

5 INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ADIÇÕES MINERAIS FRENTE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

5.1 TEMPOS DE INÍCIO E FIM DE PEGA

Neville (1997) descreve tempo de pega como o enrijecimento da pasta de cimento, através da mudança do estado fluido para o rígido. Esta pega é ocasionada pela hidratação do C_3A e C_3S, juntamente com a elevação da temperatura na pasta de cimento. A Norma ABNT NBR NM 65 (2002) define início de pega como o tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4±1) mm da placa base.

As propriedades de consistência de uma pasta fresca de cimento Portland variam diretamente da relação água/cimento, da composição e da finura dos grãos de cimento. O tempo de pega é tanto menor quanto mais fino for o cimento.

Lea (1998) ressalta que a floculação se inicia no exato momento em que ocorre a mistura do cimento com a água. Sendo assim, devido à hidratação progressiva do cimento Portland, ocorre um aumento da viscosidade aparente, resultando em um aumento gradual da relação sólido/líquido, ocorrendo o enrijecimento da superfície das partículas de cimento hidratadas e a precipitação dos hidratos então formados. Como a quantidade de material hidratado aumenta, o número de contatos entre as partículas também aumenta, formando-se uma rede tridimensional contínua de material sólido, caracterizando o tempo de início de pega (LEA,1998).

Brandstetr et al. (2001) comentam que medidas calorimétricas possibilitam a estimativa do tempo de início de pega. Como já mencionado, o início da pega coincide com a retomada do processo de hidratação, simultaneamente com o início do período de aceleração pós-indução, caracterizado, pelo ensaio de calor, o início da evolução da produção de C-S-H e etringita. Para a medição de calor, o método mais apropriado é o método de calorímetro semi-adiabático. Com a ajuda dos resultados das curvas resultantes da medição de temperatura, é possível verificar o curso da evolução das reações imediatamente à mistura dos componentes sob condições específicas.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), ao se adicionar pozolana ao cimento Portland, acarreta-se o retardo do tempo de pega. Isso se deve ao efeito de diluição do cimento Portland e em função de haver uma maior necessidade de água na pasta do cimento, para se atingir uma consistência normal.

5.1.1 Condutividade elétrica e pH da solução dos poros

Fatores como a composição do cimento, o tipo de agregado, as proporções da mistura do concreto, o uso de materiais cimentícios suplementares, os aditivos químicos, entre outros, podem ter efeitos muito significativos nas concentrações dos íons condutivos na solução dos poros (SHI, 2004). Logo, a condutividade elétrica e o potencial de Hidrogênio do concreto estão diretamente ligados à mobilidade de íons no seu interior.

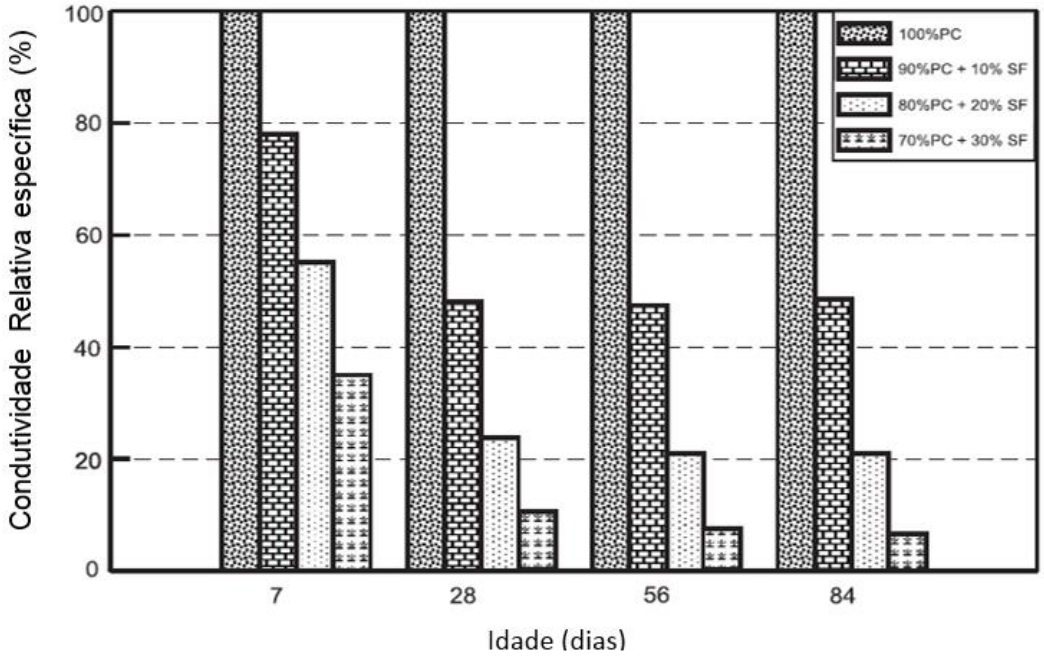
Taffinder e Batchelor (1993) comentam que as pastas de cimento endurecidas são materiais heterogêneos, compostos por uma matriz de óxidos inorgânicos, sendo o principal deles o silicato de cálcio hidratado além de espaços porosos que são preenchidos com água. Essa água presente nos poros é uma solução repleta de íons dissolvidos em concentrações maiores do que 1molar e a solução dos poros é um eletrólito de alta condutividade.

Os mecanismos de transporte são influenciados pela produção do concreto, principalmente pelo seu lançamento e cura, influenciando na sua porosidade. O diâmetro crítico e a distribuição dos poros influenciam na penetração de agentes agressivos, de modo que o conhecimento destes é fundamental para a interpretação (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A substituição do cimento por uma adição mineral reduz a porosidade. A finura dos poros e o efeito de tortuosidade podem diminuir a condutividade da solução aquosa dos poros. Na microestrutura da pasta, ocorre o refinamento e uma melhor distribuição do tamanho dos poros, o que contribui para torná-la mais densa, proporcionando uma estrutura menos permeável e dificultando o ingresso de agentes agressivos. Já na composição da solução aquosa dos poros, há redução na concentração dos íons, reduzindo a condutividade elétrica da solução dos poros (LEA, 1998; TAYLOR, 1998; MEHTA e MONTEIRO,2014).

Shi (2004) analisou a condutividade elétrica de concretos e argamassas, substituindo o cimento por diferentes teores de sílica ativa. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos pelo autor.

Figura 8 – Efeito da condutividade elétrica com substituição do cimento Portland por diferentes teores de sílica ativa.



Fonte: (SHI, 2004).

Shi (2004) concluiu que adições minerais, como sílica ativa, cinza volante e escória de alto forno, podem ter um significativo efeito sobre a química e a condutividade elétrica da solução dos poros. Logo, o índice de alcalinidade dos materiais cimentícios complementares depende diretamente do nível de substituição destes e da idade de cura. Conforme observado, à medida que o teor de adições minerais aumentou, a condutividade elétrica nos concretos analisados diminuiu, devido ao efeito de diluição de íons condutores na solução dos poros.

O autor ressalta ainda que a permeabilidade dos concretos analisados depende diretamente da estrutura dos poros destes, enquanto a condutividade ou resistividade do concreto é determinada tanto pela estrutura dos poros quanto pela composição química destes. O transporte de cloretos possui grandes efeitos na condutividade elétrica do concreto. Assim, a condutividade elétrica não pode ser usada como uma indicação de sua permeabilidade. No entanto, ele pode ser usado como um indicador de controle quando os concretos têm os mesmos componentes e proporções de mistura.

Wee et al. (2000); Prince e Gagné (2001) e Stark (2011) comentam que a substituição de parte do cimento por adições minerais implica um consumo parcial do CH (hidróxido de cálcio) para a formação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), diminuindo, assim, a concentração do OH- (íon hidroxila). Consequentemente, a condutividade elétrica específica e o pH são menores em concretos que contêm adições minerais quando comparados a concretos sem adição mineral.

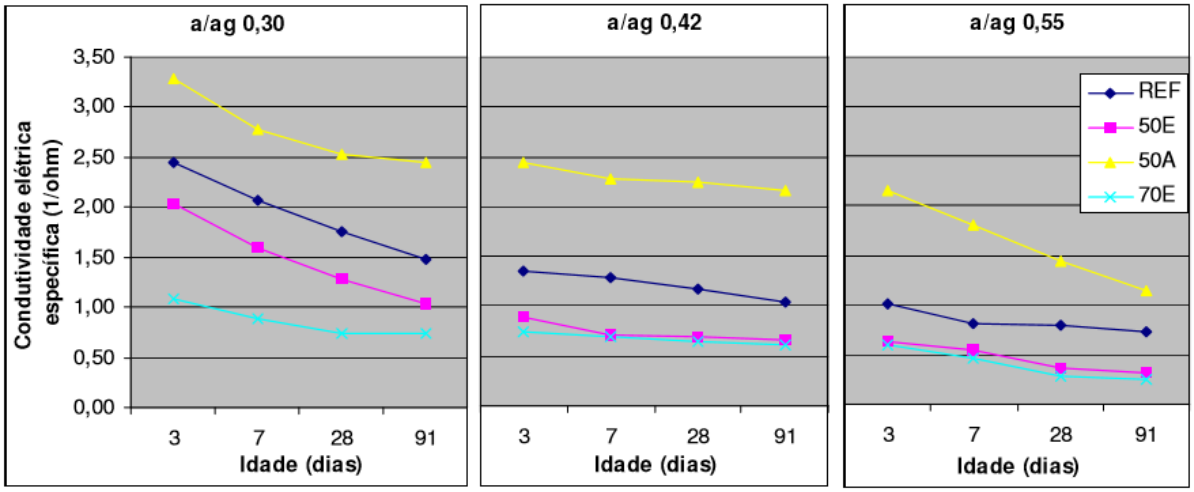
Porém, a presença de agentes agressivos nas adições minerais, como, por exemplo, íons cloretos e dióxido de carbono (CO_2), aumenta a condutividade elétrica, o que pode acelerar o efeito da corrosão em concretos (CASCUDO, 1997). A condutividade elétrica é uma propriedade inversa à resistividade elétrica, ou seja, está ligada à facilidade de passagem de corrente elétrica através do concreto (POLDER, 2001).

Wee et al. (2000) avaliaram a resistividade elétrica de concretos com adição de escória de alto forno, em 3 níveis de finura, e adição de sílica ativa. A relação água/aglomerante de 0,50 e o consumo total de aglomerante de 370 Kg/m³ foram adotados para todas as misturas. Além do teor e finura das adições minerais, a influência do período de cura úmida (3, 7 e 28 dias) foi avaliada. Observou-se ainda a elevação da resistividade elétrica com o aumento da finura, teor de adição e período de cura. A resistividade elétrica da mistura com adição de 70% de escória de alto forno, com finura de 8.000 cm²/g e cura úmida de 28 dias, foi quase cinco vezes maior do que a resistividade elétrica do concreto de referência, curado por igual período. Isso é atribuído à maior densidade da pasta e à menor condutividade elétrica da solução aquosa dos poros.

Rosa (2005) analisou a condutividade elétrica de concretos compostos com adição de escória de alto forno (EAF), com teores de substituição em massa de 50% e 70%, em idades de 3, 7, 28 e 91 dias, com relação a/ag de 0,35, 0,50 e 0,65. Também analisou a incorporação de 4% de sulfato de sódio (Na_2SO_4) nas misturas contendo 50% de EAF, comparados a uma mistura de referência composta unicamente de CPV-ARI. O autor concluiu que a condutividade elétrica apresentou variações em função da relação a/ag, do teor de escória, da cura e da presença de sulfato de sódio. Nas menores relações a/ag, a condutividade elétrica foi maior devido ao fato de as concentrações iônicas serem maiores. Conforme aumentou-se o teor de escória, houve uma queda da condutividade elétrica no meio aquoso. Já o sulfato de sódio aumentou a concentração dos íons, elevando a condutividade elétrica e o pH.

Lübeck (2008) seguiu a mesma linha de pesquisa de Rosa (2005), com as mesmas idades de cura e relação a/ag de 0,30, 0,42 e 0,55. A diferença foi o uso do cimento Portland branco, com quatro diferentes misturas, sendo estas: de referência (100% de cimento Portland branco); 50% de escória em substituição ao cimento; 50% de escória, porém com adição alcalina de 4% de sulfato de sódio; 70% de escória em substituição ao cimento. Suas conclusões foram similares à de Rosa (2005), que registrou a ocorrência da diminuição da condutividade específica conforme a idade. Devido à maior concentração iônica, as relações maiores de a/ag tiveram um crescimento maior da condutividade elétrica. Conforme houve o aumento do teor de escória, a condutividade elétrica diminuiu devido a concentrações de íons OH- na solução dos poros, conforme observado na Figura 9.

Figura 9 – Efeito da condutividade elétrica com substituição do cimento Portland por diferentes teores de sílica ativa.



Fonte: LUBECK (2008).

Gastaldini et al. (2009) analisaram a resistência à compressão, porosidade e condutividade elétrica em pastas de cimento com substituição do CPV-ARI por CCA (cinza de casca de arroz), com três teores de substituição em massa (10%, 20% e 30%) e três relações a/gl (0,35; 0,50 e 0,65). Os resultados foram comparados com uma amostra de referência (100% de CPV-ARI), e duas outras amostras, uma

contendo 50% de cinza volante e outra 50% de escória de alto forno. Os autores verificaram que ocorreu uma elevação na resistividade elétrica do concreto conforme o teor de CCA foi aumentando. Em se tratando da condutividade elétrica na solução dos poros, todas as misturas testadas apresentaram diminuição conforme a relação a/gl e teores de substituição foi aumentada, devido à menor concentração de íons na solução dos poros.

5.1.2 Água quimicamente combinada

De maneira geral, pode-se descrever água combinada como a água da hidratação que se combinou com o cimento, cuja parte é constituinte dos compostos hidratados. Conforme a quantidade de água aumenta na mistura, aumenta o teor de água combinada, pois a hidratação é mais intensa para misturas com relações a/ag maiores.

Mehta e Monteiro (2014) ressaltam os diferentes tipos de vazios que compõem a estrutura da pasta de cimento hidratada, sendo classificados pelas suas dimensões. Os espaços interlamelares no C-S-H têm dimensões de poucos nanômetros (nm). Já os vazios capilares (poros não preenchidos pelos produtos de hidratação ou cimento) possuem dimensões que variam entre 0,01 a 1 μm, variando conforme a relação água/aglomerante e o grau de hidratação. Os vazios de ar incorporado são, na maioria das vezes, esféricos e suas dimensões variam normalmente entre 50 a 200 μm ao passo que os vazios de ar aprisionado podem chegar a 3 mm.

Nesses vazios, a água encontra-se sob formas distintas, sendo: água capilar ou água livre; água adsorvida; água interlamelar e a água quimicamente combinada (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Com o ensaio de água quimicamente combinada, é possível analisar os compostos hidratados do cimento, como os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH), e demais compostos das reações de hidratação.

Estudos demonstram que é possível determinar o tempo de início de pega através de ensaios de calorimetria devido ao tempo de pega coincidir com a retomada do processo de hidratação, com o início do período de aceleração pós-indução e com

início da evolução da produção de C-S-H e etringita. Cusson e Hoogeveen (2005) consideraram o tempo de início de pega através do ensaio de calorimetria.

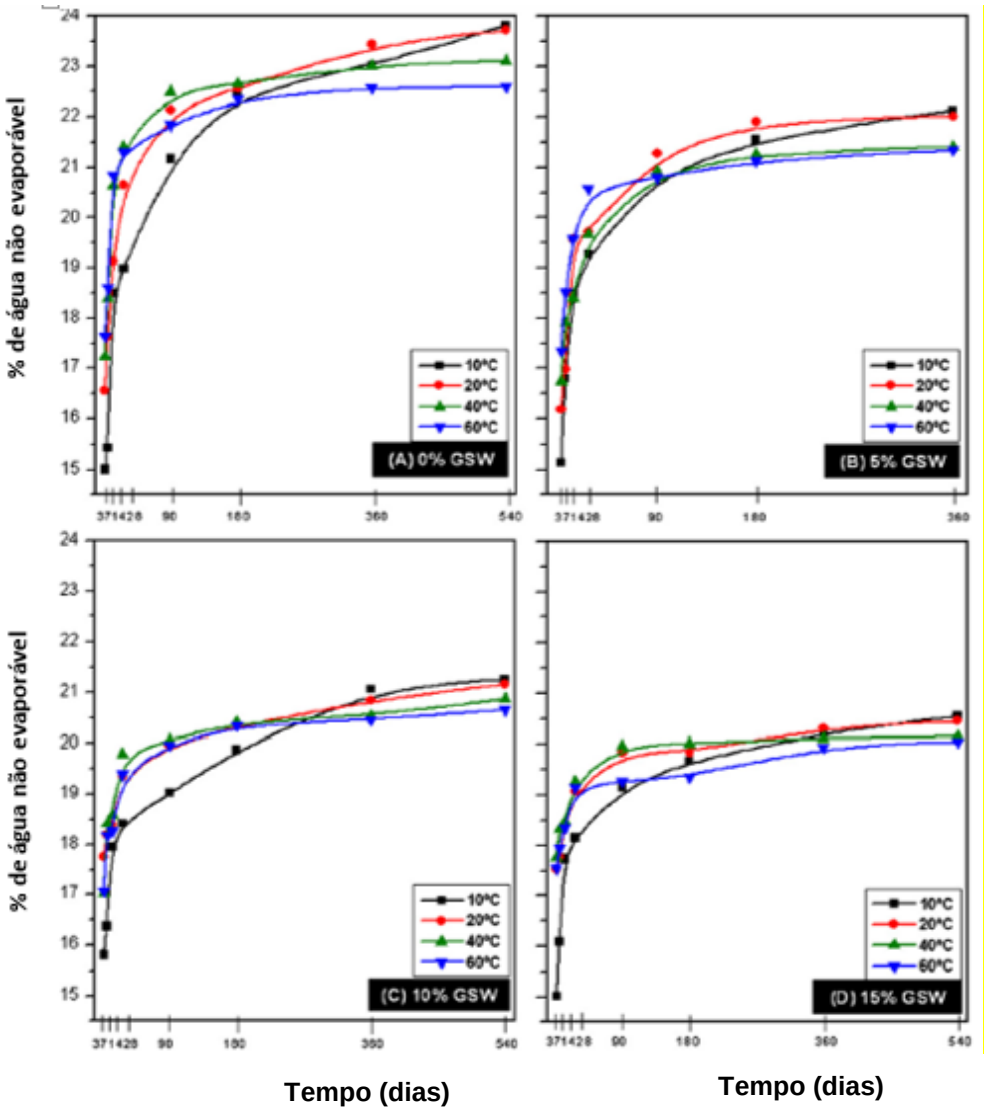
Ao se iniciar a taxa de evolução da temperatura, há um crescimento agudo e após um período de dormência. Depois disso, quando se atinge um pico na mesma curva, se dá o tempo de fim de pega. Durante o período de dormência, a taxa de evolução da temperatura do concreto é igual a zero. Após algumas horas, essa taxa começa a elevar-se linearmente, o que significa que a hidratação do cimento Portland reinicia as reações quando ocorre o tempo de início de pega.

Isaia (1995) analisou o teor de água combinada em misturas binárias de cinza volante (CV) (25% e 50%), sílica ativa (SA) (10% e 20%), CCA (10%, 20% e 30%) e misturas ternárias de CV acrescida de SA (15+10% e 30+20%) e CV acrescida de CCA (15+10% e 30+20%), para relações a/ag de 0,3; 0,4 e 0,5. O autor concluiu que o teor de água combinada foi maior aos 91 dias do que aos 28 dias de cura; a água combinada apresentou tendência de aumento conforme a relação a/ag aumentou; ocorreu aumento significativo da água combinada pelas reações de hidratação quando o teor de pozolana passou de normal para elevado, principalmente para as misturas de cinza volante com SA e CCA.

Pesquisas mais recentes, como Escalante-Garcia (2003); Lauren e Escalante-Garcia (2010); Anjos et al. (2012); Sokolovicz (2013) e Chen e Wu (2013), descrevem que ocorre o aumento da atividade química oriunda da hidratação dos silicatos do cimento, já que o C_2S se hidrata em idades mais avançadas em comparação ao C_3S, fazendo com que ocorra o aumento do teor de água quimicamente combinada com o aumento da relação a/ag.

Lauren e Escalante-Garcia (2010), ao testar resíduos de sílica geotérmica (GSW) como adição mineral, sob diferentes temperaturas de cura (10º, 20º, 40º e 60ºC) e teores de adição (0%, 5%, 10% e 15%), com relação a/ag 0,5 ao longo de 540 dias, verificaram que o teor de água, quimicamente combinada, reduz à medida que os teores de GSW aumentam. Da mesma forma, à medida que a temperatura aumenta, a percentagem de água quimicamente combinada aumenta nas primeiras idades. Porém, após 180 dias de cura, estes valores apresentaram uma inversão. A melhor temperatura de cura foi aos 20ºC para todas as amostras testadas (Figura 10).

Figura 10 – Teor de água não evaporável x tempo de cura.



Fonte: (LAUREN e ESCALANTE-GARCIA, 2010).

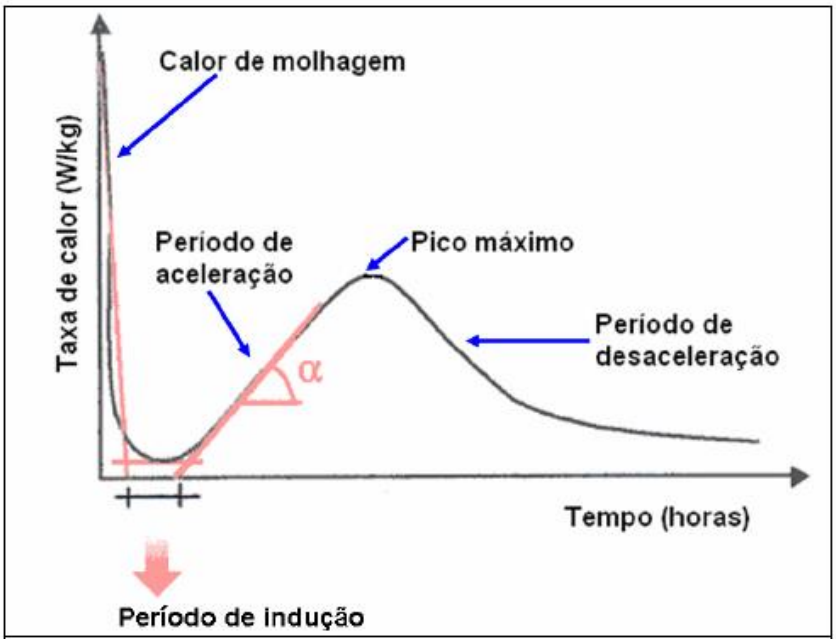
Rahhal e Talero (2009) analisaram o uso de sílica ativa na substituição parcial do cimento Portland ao longo de 540 dias. Como resultados, verificaram o aumento do teor de água quimicamente combinada com o aumento do período de cura até 180 dias. Após, ocorreu uma inversão destes valores. As amostras que contêm sílica ativa apresentaram menores teores de água quimicamente combinada em comparação à amostra padrão. Essa inversão dos valores está relacionada com a menor disponibilidade de água para hidratação dos silicatos e com a menor permeabilidade das pastas, as quais acabam provocando a paralisação das reações de hidratação após determinada idade (ESCALANTE-GARCIA, 2003).

5.1.3 Calorimetria

O método de calorimetria é adotado para estudar a fase inicial da hidratação, em que a taxa de calor é relativamente elevada. Para detectar a reatividade em diferentes pozolanas, diversos pesquisadores vêm adotando tal método (RAHHAL e TALERO, 2009; NOCUN-WCZELIK e CZAPIK, 2013; KIM et al. 2013).

Quarcioni (2008) realizou estudos em pastas, analisando a interação cimento-cal, identificando, por meio de ensaios de calorimetria de condução, termogravimetria (TG/DTG) e difratometria de raio X, os fenômenos químicos e físicos que sucedem à adição de água ao sistema. As proporções adotadas no experimento foram de 1:1 e 1:2 de cimento Portland tipo CP II E e de cales hidratadas de natureza cálcica e dolomítica, do tipo CH I e CH III. Para os ensaios de calorimetria, o autor identificou quatro períodos de liberação de calor, conforme Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática de curva de calor de hidratação.



Fonte: (QUARCIONI, 2008).

A partir das curvas de hidratação, o autor concluiu que a velocidade de hidratação do cimento foi modificada, uma vez que a presença de cal modificou os

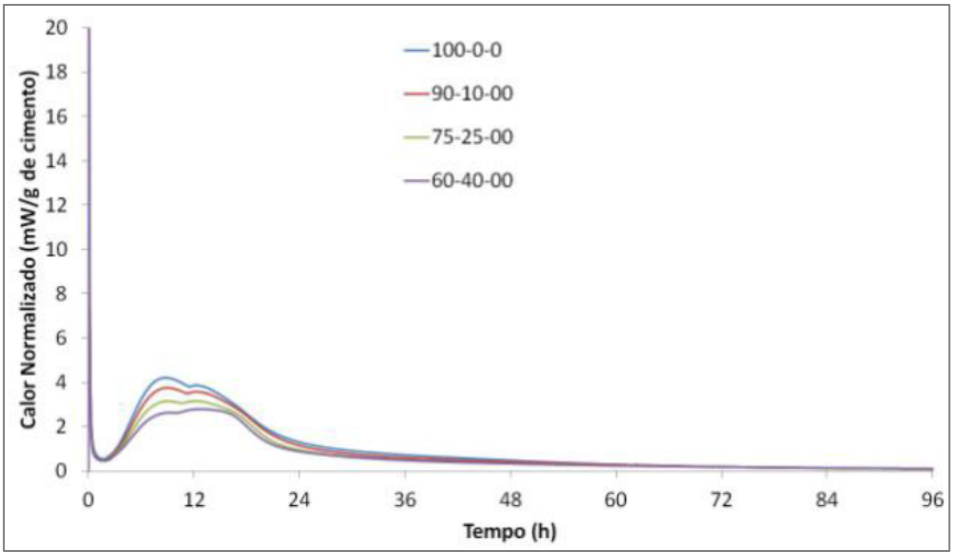
períodos de hidratação, aumentou o período de indução, reduziu o período de aceleração e aumentou o período de desaceleração. Sendo assim, a incorporação de cal nas pastas proporcionou a disponibilidade de portlandita, acelerando a precipitação das fases hidratadas do cimento. A ação do filler favoreceu a precipitação dos hidratos do cimento pela formação de pontos de nucleação de precipitação de C-S-H, favorecendo, dessa forma, a hidratação do cimento.

O ensaio de calorimetria também foi adotado por Alonso e Palomo (2001) e Lagier e Kurtis (2007), que analisaram diferentes teores de metacaulim (MK). Alonso et al. (2001) analisaram as reações ao misturar metacaulim (MK) e hidróxido de cálcio, com diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH): 5, 10, 12, 15 e 18 M a 45ºC por 24h. Os autores concluíram que concentrações de hidróxido de sódio de 5 M para ativação do MK na presença de hidróxido de cálcio formam, como principal produto, o gel C-S-H. Porém, para concentrações de 10 M ou mais, o principal produto da reação é o alumino silicato alcalino, com carácter polimérico. Como produto secundário da reação (entre 20% e 30%), obtém-se o gel C-S-H. A concentração elevada de hidroxila impede a dissolução do hidróxido de cálcio, a concentrações pequenas de $Ca^{2+,}$ sendo os silicatos dissolvidos, fixados como alumino silicato de sódio. Quando a concentração de OH- não é tão elevada, ocorre o aumento da solução de Ca^{2+}, precipitando-se em forma de silicato de cálcio hidratado.

Mazza et al. (2014) analisaram a hidratação de pastas de cimento Portland (CP V-ARI) com adição de lama de cal (resultante do processo da indústria de papel e celulose) e cinzas volantes (resultante de termoelétrica que utiliza o carvão mineral no processo de geração de energia). O ensaio de calorimetria isotérmica foi adotado com objetivo de acompanhar a evolução das reações de hidratação e a quantidade de energia liberada nas reações químicas das misturas de referência e, com diferentes teores de cimento, lama de cal e cinzas volantes, foram monitoradas até 96 horas. Os resultados obtidos indicam que a lama de cal e as cinzas volantes alteraram o processo de hidratação do cimento, interferindo nas diversas fases desse processo principalmente no período de indução e de aceleração.

A Figura 12 apresenta a curva calorimétrica das misturas de blenda de CPV com lama de cal.

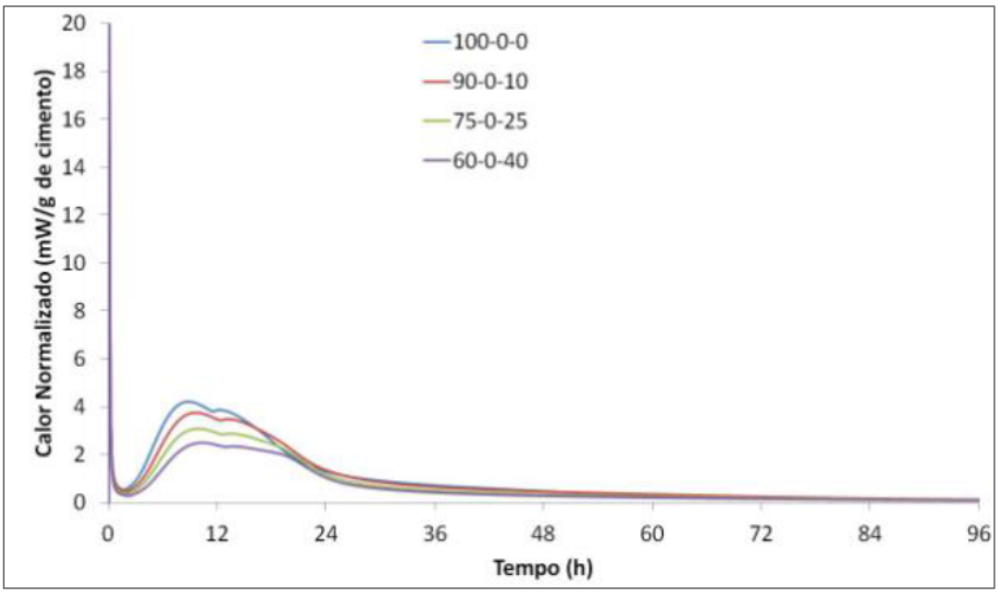
Figura 12 – Curva calorimétrica dos ensaios de hidratação da mistura de CPV com lama de cal.



Fonte: (MAZZA et al, 2014).

A Figura 13 apresenta a curva calorimétrica das misturas de CPV com cinza volante.

Figura 13 – Curva calorimétrica dos ensaios de hidratação da blenda de CPV com cinza volante



Fonte: (MAZZA et al, 2014).

Através da interpretação dos dados expostos nas Figuras 12 e 13, os autores concluem que as hidratações evidenciam que tanto a lama de cal como a cinza, nas proporções adicionadas, alteraram a velocidade de hidratação do cimento nos períodos de pré-indução, indução, aceleração e o de desaceleração. Influenciam também no calor acumulado total, evidenciando retardamento do período de aceleração e diminuição progressiva das respectivas taxas de reação.

5.1.4 Análise termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) permite determinar a variação da massa de uma amostra (ganho ou perda de massa) durante seu aquecimento no interior de um forno. Essas variações ocorrem devido às alterações na composição química em função do tempo ou da temperatura, auxiliando na identificação e quantificação de produtos de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Com a análise termogravimétrica é possível determinar ainda, a formação de compostos intermediários, como, por exemplo, a formação de um produto resultante da interação da adição mineral com o cimento.

A partir dos resultados obtidos com o ensaio, é possível traçar as curvas ou gráficos da variação contínua de massa versus temperatura. Os estudos de Gonçalves et al. (2006) analisaram pastas de cimento com teores de substituição de 10%, 20%, 30% e 40% de cimento por resíduo cerâmico, comparados a uma amostra de referência (CP II), com relação à água e aglomerante fixa de 0,4. O teor de água quimicamente combinada nos produtos hidratados foi avaliado em pastas com 28 dias de cura (temperatura de 21ºC) através de análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG). Os resultados indicaram uma redução do teor de água quimicamente combinada, referente ao hidróxido de cálcio, com o aumento do teor de substituição de cimento por resíduo cerâmico, sendo 10% de substituição o teor que apresentou maior quantidade de água quimicamente combinada.

Bougara et al (2010) analisaram três pastas de cimento: uma amostra de referência (OPC); 50% de OPC e 50% de escória da Argélia; 50% OPC e 50% de escória do Reino Unido, sendo adotada a relação de a/c de 0,4 e cura à 20ºC durante até 90 dias. Anjos et al. (2012) analisaram a hidratação de misturas de cimento

Portland com substituição de 50 e 70% da massa ligante por combinações de cinzas volantes e metacaulim. Também foram avaliadas duas pastas sem adição mineral e duas pastas com a adição de cal. Visando avaliar a cinética das reações de hidratação dos materiais cimentícios, ambos os trabalhos adotaram técnicas de TG/DTG e DRX, concluindo que a junção dessas duas técnicas é imprescindível para correta avaliação da hidratação em pastas com elevados teores de adições.

Rong e Sun (2015) analisaram amostras compostas de metacaulim (MK) e hidróxido de cálcio (CH) e outra contendo sílica ativa (SA) e CH, na relação 1:1, frente à substituição do cimento (CP-II) por teores de 0%, 6%, 10% e 14% de MK, com relação a/ag fixa de 0,17 ao longo de 3, 7, 28 e 56 dias de cura. Entre outros ensaios, analisaram a atividade pozolânica através da técnica de DRX. Como produto da reação do MK e CH, obtiveram o gel C-S-H e gelenita hidratada (C_2ASH_8). Já para a mistura de SA e CH, os autores verificaram apenas o gel C-S-H. Ao realizaram os ensaios de termogravimetria, as curvas TG-DTA nas amostras de MK e CH, indicaram perda de massa em quatro diferentes picos de temperatura, onde o primeiro pico se deu pela perda de água livre e desidratação parcial do C-S-H e C_2ASH_8. No segundo pico, foi verificada a desidratação do C_2ASH_8. O terceiro pico foi uma consequência da desidroxilação e da decomposição dos ânions entre as camadas de C_2ASH_8. Por fim, o quarto pico foi oriundo da decomposição do C_2ASH_8. Já para a mostra contendo SA e CH, foram identificados três picos de perdas de massa, sendo o primeiro pico correspondente ao processo de desidratação do gesso. O segundo pico foi atribuído à desidratação do CH e o terceiro pico é uma consequência da decomposição do $CaCO_3$. Como resultado da reatividade pozolânica, os autores concluíram que até os 3 diais de cura, o CH não reagiu com o MK e SA. A idade de 28 dias apresentou o maior índice da reatividade pozolânica tanto para o MK como para o SA, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado da reatividade pozolânica (massa %).

	Tempo de reação (dias)	Total de CH %	Índice da reatividade pozolânica
MK	3	38,41	23,2
	7	31,67	36,9
	28	2,89	94,3
	56	2,46	95,1
SA	3	39,84	20,3
	7	38,72	22,6
	28	14,16	71,7
	56	3,30	93,4

Fonte: Adaptação de Ron e Sun (2015).

5.1.5 Difração de Raios-X (DRX)

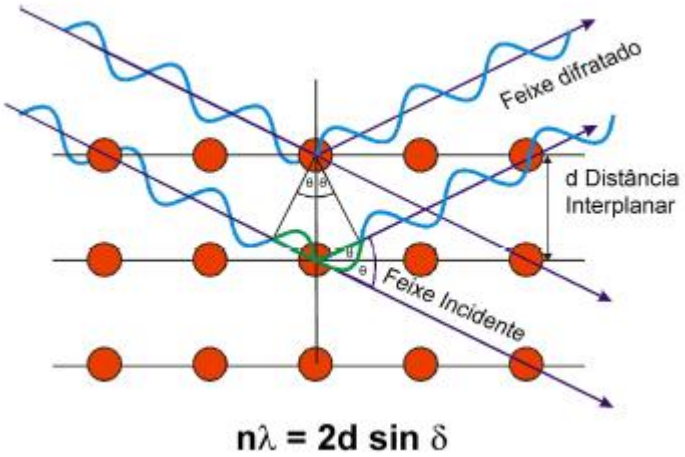
A difração de raios X (DRX) é uma técnica de grande importância para estudos de materiais pozolânicos. Este método consiste em incidir um feixe de raios X sobre uma amostra, propiciando que os elétrons dos seus átomos vibrem com a mesma frequência do feixe incidente. Dessa forma, raios X são emitidos para todas as direções e com frequências iguais às do feixe incidente (CULLITY, 1978). Com o auxílio de investigações de Difração de Raios-X foi possível compreender os arranjos atômicos e moleculares, o que é de fundamental importância para investigação e desenvolvimento de novos materiais.

De maneira geral, os raios X são formas de radiação eletromagnética a qual possui elevadas energias e curtos comprimentos de onda (comprimentos de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos). No momento que um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma parte desse feixe se espalha em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

O método de difração de raios-X baseia-se na lei de Bragg: $2.d.sen(ø) = n.\lambda$. Como d representa a distância interplanar entre dois planos equivales, segundo uma

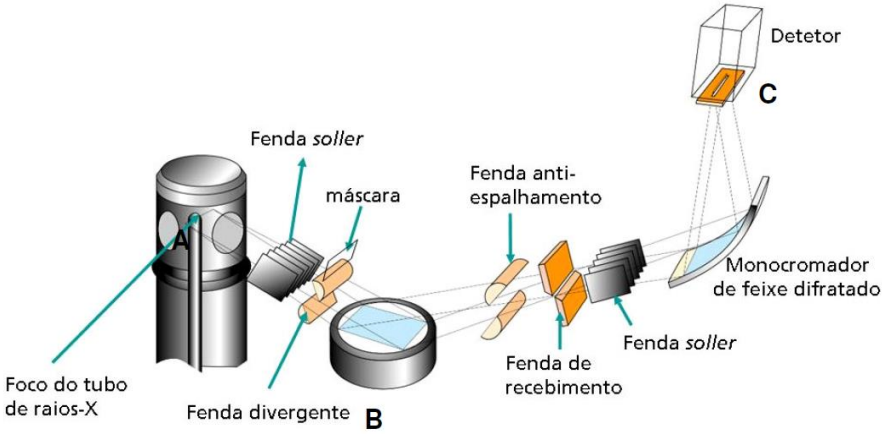
determinada direção, ø é o ângulo de difração ou de incidência de feixe monocromático, n é o número inteiro de comprimento de onda e λ é o comprimento de onda de feixe monocromático incidente.

Figura 14 – Esquema ilustrativo da Difração de Raio-X através da Lei de Bragg.



Na Figura 15 pode-se verificar uma representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do raios-X desde a saída do tubo até o detector.

Figura 15 – Representação esquemática do funcionamento do equipamento, mostrando a trajetória do feixe de raios-X desde a saída do tubo até o detector.



Fonte: (GOBBO, 2009).

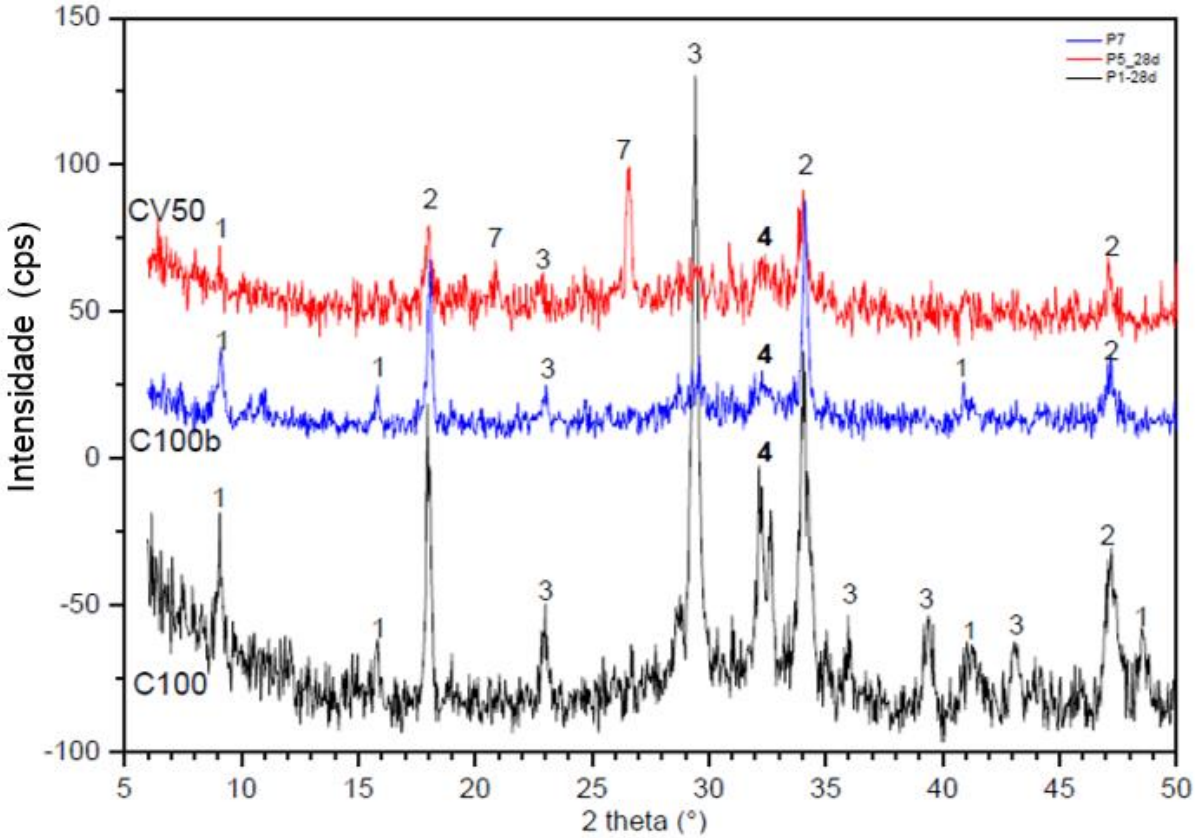
Basicamente, esta técnica é adotada para identificar as fases anidras C_3S e C_2S presentes nas pastas de cimento, que formam a fase C-S-H, bem como, o desaparecimento ou formação de fases hidratadas do cimento.

Adota-se a técnica de difração de raios X pelo método do pó para análise de materiais pozolânicos. Com o uso dessa técnica, possibilita-se que a radiação incidente na amostra (radiação monocromática), possa ter seu ângulo de incidência variado durante as avaliações. A realização desse ensaio é de suma importância para se analisar qualitativamente um material pozolânico, pois promove a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. A análise se dá pela avaliação dos picos presentes no difratograma e pela comparação com bancos de dados específicos, sendo possível determinar o quanto uma amostra é amorfa ou cristalina (MONTANHEIRO, et al. 2003; BEZERRA, 2010).

A técnica de difratometria de raios X foi adotada por Lima e Rossignolo (2009) a fim de avaliar a reatividade do hidróxido de cálcio pela cinza da casca da castanha de caju em pastas (CCCC), com teores de substituição entre 2,5 e 30,0%. Os difratogramas das pastas foram comparados com pastas confeccionadas com sílica ativa, executados sobre as mesmas condições de ensaio. Porém, os resultados mostraram a ausência de reatividade da CCCC com o hidróxido de cálcio (CH), indicando baixos teores de materiais pozolânicos potencialmente reativos, não sendo classificado como material pozolânico, além de favorecer a formação de etringita, calcita e carboaluminatos em teores acima de 15%.

Anjos et al. (2012) avaliaram a hidratação de misturas de cimento, com relação a/g de 0,30 (C100) e 0,70 (C100b) e substituições de 50% e 70% de cinzas volantes e metacaulim após 7 e 28 dias de cura. Os resultados de DRX indicaram picos de CH, ET, C, C-S-H, C2S, C3S e sílica. A amostra CV50 apresentou picos de portlandita menos intensos comparados às pastas C100 e C100b (Figura 16). A pasta CV50 apresenta picos de sílica (SiO2) proveniente das CV, o que indica que ainda há CV na pasta sem reagir. Os autores verificaram ainda que os picos dos compostos hidratados são mais intensos na pasta C100 do que nas pastas C100b e CV50, o que indica maior hidratação da mesma.

Figura 16 – DRX das pastas C100, C100b e CV50 após 28 dias de cura.

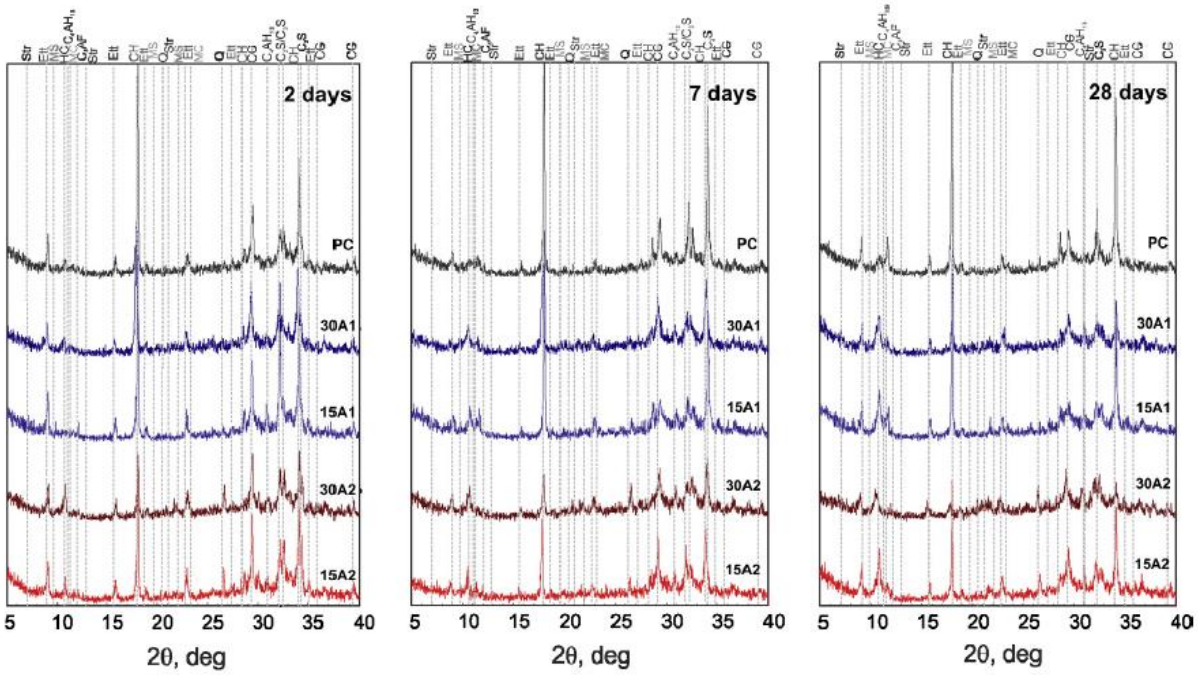


1-Etringita; 2- Portlandita; 3- Calcita; 4- C-S-H; 5- C_2S; 6- C_3S; 7-sílica.

Fonte: (ANJOS et al, 2012).

Tironi et al. (2014) analisaram o uso de duas argilas calcinadas como forma de substituição parcial do cimento Portland, em teores de substituição de 15% (15A1) e 30% (30A2) ao longo de 3, 7 e 28 dias de cura. Através de ensaios de DRX, os autores descobriram que a reação pozolânica entre o metacaulim e CH, produz o C-S-H e algumas fases de aluminato hidratado que dependem da quantidade de CH disponível. Em comparação ao traço de referência, ambas as amostras analisadas apresentaram picos de CH bem definidos. Conforme Figura 17, a intensidade dos picos de CH diminuiu com o avanço da idade, devido ao aumento da reação pozolânica.

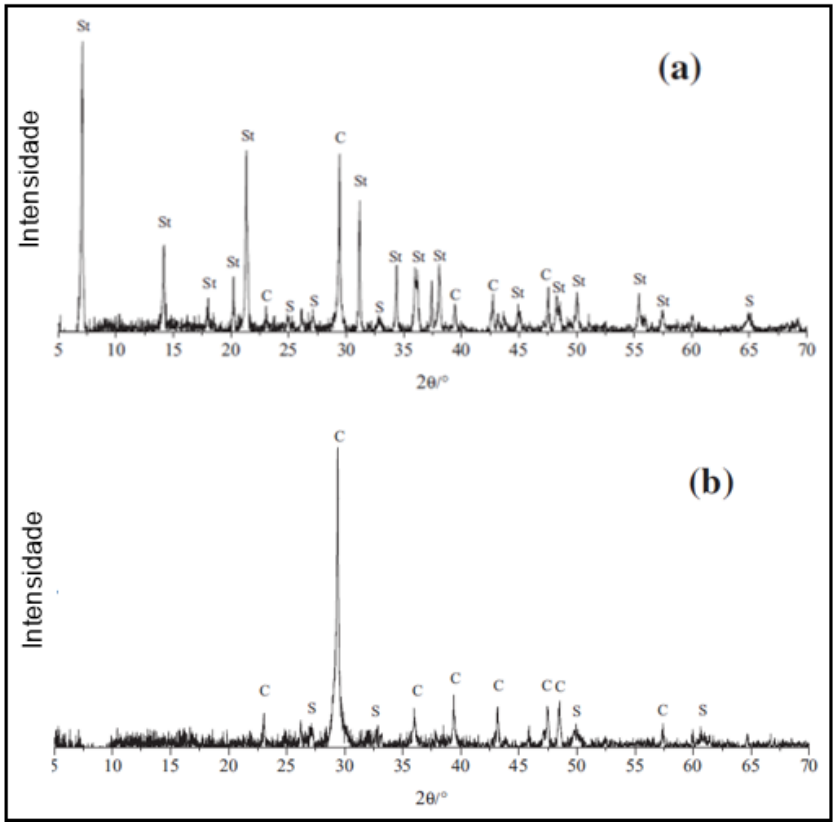
Figura 17 – DRX das pastas compostas por argila calcinada em diferentes tempos de cura.



Fonte: (TIRONI et al, 2014).

Rong e Sun (2015) analisaram o uso do metacaulim (MK) frente às propriedades mecânicas, estrutura dos poros e calor de hidratação na substituição do cimento em teores de 0%, 6%, 10% e 14% e relação a/ag fixa de 0,17 em comparação à sílica ativa (SA). Os difratogramas de DRX aos 56 dias (Figura 18), indicaram que os produtos da reação do MK com CH foram principalmente o C-S-H e o silicato bi cálcico de alumínio hidratado (C_2ASH_8), e o produto da reação da SA foi o C-S-H. Os autores concluíram que o índice de reatividade pozolânica do MK foi 22,6 mais elevado do que o da sílica ativa.

Figura 18 – Difratogramas de DRX dos produtos da reação com o CH aos 56 dias: (a) MK e (b) SA.



St-C_2ASH_8; C- Calcita; S- C-S-H.

Fonte: Adaptação de Rong e Sun (2015).

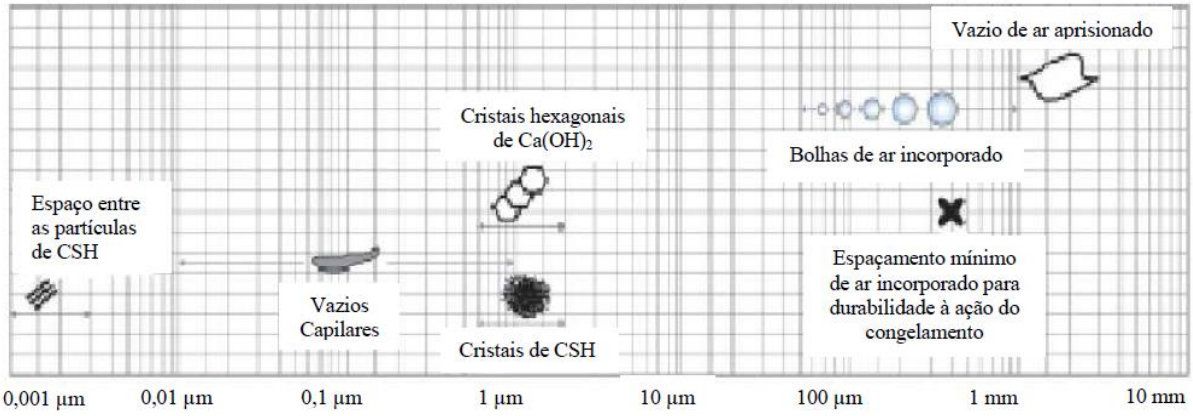
5.1.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi proposta por Washburn em 1921 e sugere ser possível obter uma distribuição de diâmetros de poros a partir dos dados pressão e volume, durante a penetração de um material poroso por meio do mercúrio. A resistência mecânica da pasta de cimento está diretamente associada à quantidade e à distribuição de tamanho dos poros existentes considerando que a porosidade relaciona-se com os vazios entre as camadas de C-S-H, podendo estes apresentarem largura que pode variar de 50 a 250 nm (não influenciando na resistência da pasta); menores que 50 nm, caracterizados como vazios capilares gerados pelo não preenchimento dos espaços vazios pelos componentes do cimento de acordo com Khatib (1996) e Mehta e Monteiro (2014).

Mehta e Monteiro (2014) comentam ainda que tais tamanhos se tornam prejudiciais à resistência mecânica da pasta, pois aumentam a permeabilidade do material sólido à passagem de líquidos e gases pelos poros conectados. Os poros micrômetros (μm) e nanômetros (nm), contendo ar, normalmente com forma esférica, são resultantes da deficiência no processo de vibração.

Na Figura 19, apresenta-se os tipos de poros da pasta de cimento. No estado fresco, suas dimensões exercem influências na permeabilidade, absorção capilar, difusão iônica, quantidade de ar incorporado e na retração. Já no estado endurecido, interfere na resistência mecânica, módulo de deformação e durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Figura 19 – Porosidade da pasta de cimento.



Fonte: (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Porém, cabe ressaltar que a técnica PIM possui algumas limitações (CHEN e WU, 2013). A equação Washburn foi derivada com base na suposição de que os poros intrudidos são cilíndricos. Um segundo problema é conhecido como o efeito "tinteiro", no qual um poro maior é precedido por um poro menor, provocando curvas de distribuição de tamanho de poros com altos volumes de poros menores e pequenos volumes de poros maiores.

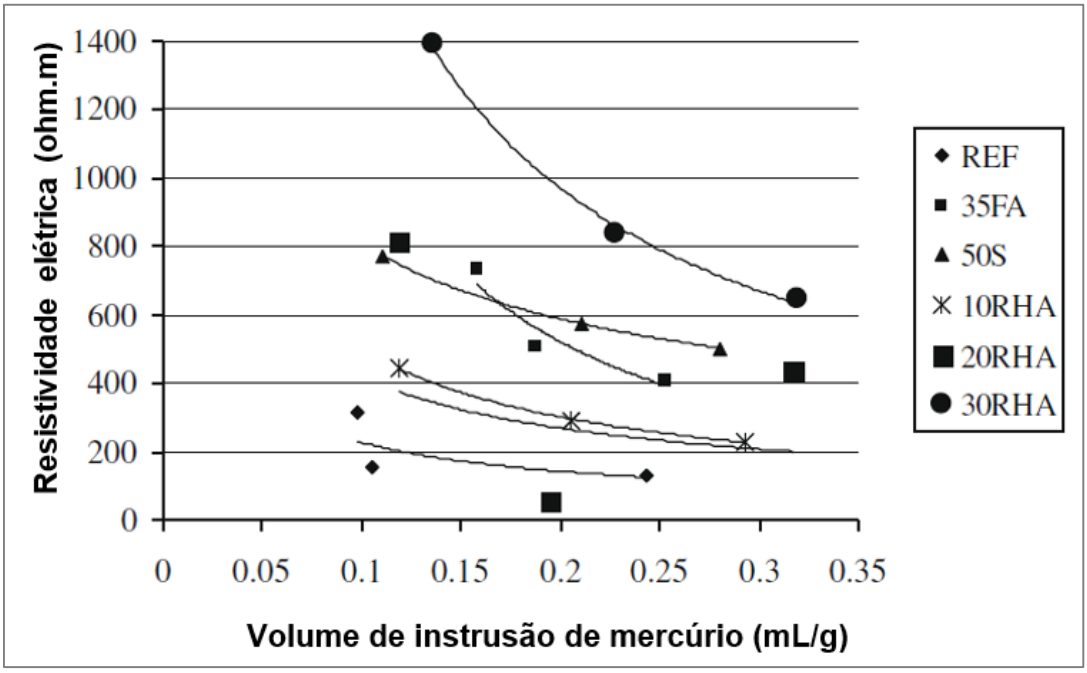
As técnicas de análise de imagem têm sido utilizadas com PIM, a fim de investigar as estruturas em materiais porosos e sua relação com as propriedades dos materiais. Especificamente em materiais à base de cimento, existe um grande número de poros finos, porém, estes não podem ser observados por análise de imagem,

devido ao pequeno tamanho dos poros (espaços vazios), dificultando a análise por porosimetria de mercúrio. Assim, a sobreposição em toda a gama pode não ser possível. Por outro lado, os tamanhos das entradas dos poros que são determinadas pela PIM podem ser razoavelmente considerados como um fator dominante para controlar a permeação de fluido. Medições PIM podem servir como índices comparativos para a conectividade e a capacidade do sistema de poros em materiais cimentícios hidratados (ABELL et al., 1999; CHEN e WU, 2013).

Apesar dessas limitações, a técnica da porosimetria por intrusão de mercúrio ainda é considerada uma ferramenta inestimável e um método adequado para a comparação da estrutura dos poros e rede de poros características de diferentes tipos de materiais à base de cimento (CHEN e WU, 2013).

Gastaldini et al. (2009) mostraram que, ao substituir-se o cimento por adições minerais, ocorre o refinamento do tamanho dos poros. O aumento da relação a/ag resulta num maior volume de intrusão do mercúrio, concentrado principalmente em poros com tamanhos menores que 50 nm. A Figura 20 mostra que não existe uma relação simples entre resistividade e porosimetria por intrusão de mercúrio, quando analisado em amostras aos 91 dias de cura.

Figura 20 – Relação entre resistividade elétrica e porosimetria por intrusão de mercúrio.



Fonte: (GASTALDINI et al, 2009).

Em todas as amostras, percebe-se que ocorreu uma redução da resistividade elétrica, conforme o volume total de intrusão de mercúrio e a/ag aumentou. Mesmo tendo volumes de intrusão de mercúrio semelhantes, é possível perceber diferenças nos valores de resistividade elétrica. Isso ocorre devido à distribuição, ao tamanho dos poros e à conectividade destes se darem de formas diferentes para cada amostra.

Chen e Wu (2013) analisaram, por meio do ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM), a estrutura dos poros de argamassas de cimento com a adoção de três relações a/c (0,4; 0,5 e 0.6) e diferentes idades de cura (14, 28, 180 dias). O grau de hidratação do cimento nas argamassas foi obtido por determinação do teor de água não-evaporável. Os resultados mostraram um aumento no grau de hidratação, conforme aumenta o tempo de cura e a relação a/c nas argamassas, variando entre 60% e 82% para relação de a/c 0,4 e 0,6 e idades variando entre 14 e 180 dias, proporcionando um aumento da porosidade.

Sokolovicz et al. (2014) estudaram o uso da casca de arroz (CCA) com adição mineral, através da investigação da microestrutura e propriedades mecânicas de concretos estruturais, com substituição parcial de cimento por cinza de casca de arroz residual e natural, sem beneficiamento prévio, com teores variando de 0%, 15% e 25%, e relação a/ag de 0,45; 0,55 e 0,65. Na idade de 540 dias, realizaram entre outros ensaios, a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), considerando que as misturas com CCA moída são as com maiores quantidades de poros de gel e mesoporos, observando-se o refinamento dos poros dos 91 dias para os 540 dias, consequentemente reduzindo a porosidade das misturas. Porém, conforme a elevação da relação a/ag, a porosidade aumenta, e os teores de 15% apresentam os melhores resultados.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Com o objetivo de avaliar a influência do emprego de CLETA em concretos de cimento Portland, foram realizados ensaios de tempos de pega, calorimetria de condução isotérmica, análise termogravimétrica, condutividade elétrica e potencial de Hidrogênio, difração de Raio X, água quimicamente combinada e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio na solução dos poros.

Os ensaios de laboratório foram conduzidos de forma a investigar como o teor de substituição CLETA, o período de cura e o teor de a/ag influenciaram na hidratação do cimento Portland.

As misturas avaliadas foram: de referência (REF), tendo como aglomerante apenas o cimento CPV-ARI, e misturas contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de CLETA em substituição ao cimento Portland. Foram adotadas três relações de a/ag, 0,35, 0,50 e 0,65.

6.2 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NO ESTUDO

Uma parcela dos ensaios foi realizada no laboratório de Materiais de Construção Civil, na Universidade Federal de Santa Maria – UFSM e outra parcela no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas e Tecnologias (IPT) do estado de SP.

As variáveis envolvidas no estudo são:

A. Variáveis independentes: estão ligadas diretamente com a constituição do cimento.
   - Relação água/aglomerante (a/ag);
   - Idade de Ensaio.

B. Variáveis intervenientes: podem alterar as propriedades do material cimentante.
   - Tipo de adição mineral: uso de cinza de lodo de estação de tratamento de água (CLETA);

- Teor de substituição.

C. Variáveis dependentes: dependem das demais variáveis:

Para a pasta:

- Tempos de início e fim de pega;
- Calorimetria;
- Análise termogravimétrica;
- Condutividade elétrica na solução dos poros;
- Potencial de Hidrogênio na solução dos poros;
- Difração de Raio X;
- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio;
- Água quimicamente combinada.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS AGLOMERANTES

Adotou-se no presente estudo, os seguintes materiais aglomerantes:

- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V – ARI) fabricado em indústria nacional, seguindo as prescrições da NBR 5733 (1991);
- Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA), procedente da Estação de Tratamento de água da cidade Venâncio Aires-RS, sendo a Companhia Riograndense de Abastecimento (Corsan) a responsável pela administração da ETA. Esta possui capacidade para tratar 140 litros por segundo;
- O LETA, inicialmente, foi calcinado durante 1 hora, após chegar na temperatura de 600ºC, e, em seguida, foi moído durante 2 horas. Este pó foi utilizado em diferentes teores e comparado a uma amostra padrão, CPV-ARI.

6.3.1 Características físico-químicas dos aglomerantes

O presente estudo é uma continuação dos trabalhos de Hengen (2014) e Amaral (2015). Hengen (2014) determinou a composição química do lodo por meio da análise quantitativa em amostra fundida com tetraborato de lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração de Rochas TBL,

em espectrômetro por fluorescência de raios X AxiosAdvanced, marca PANalytical. A perda ao fogo foi efetuada a 1050ºC por 1 hora.

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentadas as características físicas e a composição química do cimento, do lodo in natura (L) e do lodo calcinado a 600ºC (L600).

Tabela 4 – Características físicas do cimento e do LETA (in natura e calcinado)

Características físicas	CP V- ARI	L	L600
Massa específica (g/cm^3)	3,13	-	2,56
Finura #0,0075 mm	0,82	-	-
Área específica BET (m^2/g)	1,14	-	27,7

Fonte: (HENGEN, 2014).

Tabela 5 – Composição química do cimento e do LETA (in natura e calcinado)

(continua)

Composição Química	% dos materiais		
	CP V-ARI	L	L600
SiO_2	20,4	52,0	66,2
Al_2O_3	4,37	20,1	17,7
Fe_2O_3	2,64	9,95	8,76
CaO	62,9	0,63	0,57
MgO	2,7	1,13	0,96
SO_3	2,2	-	-
Na_2O	0,13	0,34	0,32
K_2O	0,95	1,05	1,16
MnO	< 0,10	0,15	0,13
TiO_2	0,29	0,99	0,86

(conclusão)

Composição Química	% dos materiais		
	CP V-ARI	L	L600
P_2O_5	< 0,10	0,38	0,33
Cal Livre	-	-	-
Resíduo insolúvel	-	-	-
Carbono grafítico	-	-	-
Perda ao fogo	-	13,2	3,37

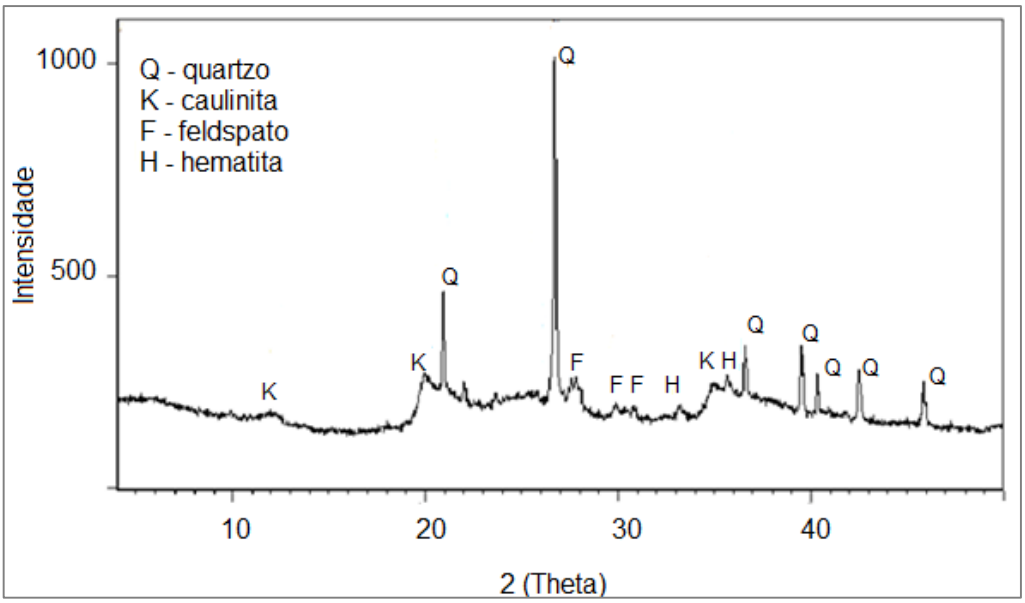
Fonte: (HENGEN, 2014).

Hengen (2014) comenta que a soma dos constituintes SiO_2+ Al_2O_3 + Fe_2O_3 para o lodo in natura representa 82,05% e 92,66% para o lodo calcinado (Tabela 5). Desta forma, o lodo atende o exigido pela norma NBR 12653 (ABNT, 2014), a qual especifica um valor de, no mínimo, 70% para a soma do SiO_2+ Al_2O_3 + Fe_2O_3.

Em se tratando de perda ao fogo, o lodo in natura apresenta valor de 13,2% e teor de álcalis disponíveis de 1,39%. Já para o lodo calcinado, tem-se 3,37% e 1,48% respectivamente. Logo, o lodo calcinado atende a NBR 12653 (ABNT, 2014) que especifica um teor de perda ao fogo ≤10% e um teor de álcalis disponíveis ≤ 1,5%.

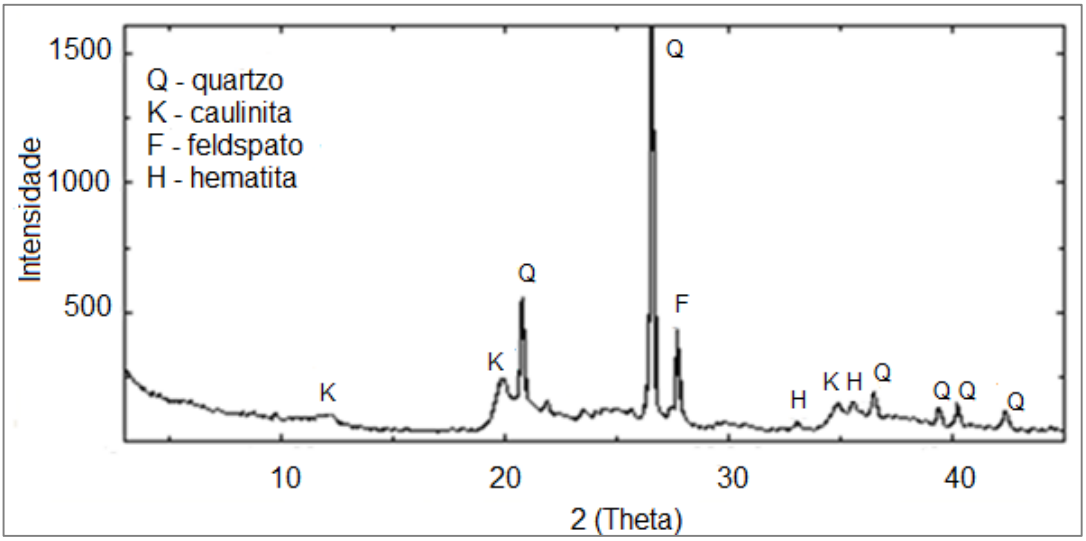
Os difratogramas do lodo in natura e após calcinação a 600ºC são apresentados nas Figuras 21 e 22. Da análise desses difratogramas, observa-se que o lodo in natura é composto pelos minerais quartzo (SiO_2), caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), hematita (Fe_2O_3), anordita ($CaAl_2Si_2O_8$) e sanidina ($KAlSi_3O_8$). Já o lodo calcinado, compõem-se, além dos minerais quartzo e hematita, por ortoclásio (KSi_3AlO_8), albita ($Na(AlSi_3O_8)$ e muscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$). Porém, não é observada a presença do mineral caulinita.

Figura 21 – Difratograma de raios-X da amostra de lodo in natura



Fonte: (HENGEN, 2014).

Figura 22 – Difratograma de raios-X da amostra de lodo calcinado



Fonte: (HENGEN, 2014).

As análises termodiferencial e termogravimétrica (Tabela 6) foram realizadas pela ABCP, com o intuito de determinar quais as reações ocorrem em diferentes temperaturas (até 1000ºC, a taxa de 10º C/mim) das amostras comparadas com um padrão.

Tabela 6 – Análise termodiferencial e termogravimétrica do lodo calcinado

Temperatura do pico (ºC)	Natureza da reação	Interpretação
60	Endotérmica	Perda de água livre
320	Exotermica	Decomposição de matéria orgânica
470 – 510	Endotérmica	Desidroxilação dos argilominerais
575	Endotérmica	Transformação do quartzo α em quartzo β

Fonte: (HENGEN, 2014).

Através das curvas termogravimétricas, determinou-se que a perda de massa ficou entre 200 e 400ºC, associada a um pico exotérmico correspondente à decomposição de matéria orgânica. A amostra de lodo é composta, em sua maior proporção, pelos minerais quartzo e caulinita e, de forma secundária, por feldspato e hematita.

Amaral (2015), entre outros ensaios, analisou a resistência à compressão axial de amostras compostas com CLETA em comparação a uma amostra de Ref. A tabela com o consumo de materiais por metro cúbico de concreto segue apresentada no anexo A. O autor constou que, em sua maioria, as misturas com adições minerais apresentaram valores superiores de resistência à compressão axial em relação à mistura referência, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados do ensaio de resistência à compressão axial aos 7 dias de cura úmida

(continua)

Mistura	Resistência à compressão axial (MPa)	
	Relação a/ag	7 dias de cura úmida
REF	0,35	54,7
	0,50	40,7
	0,65	28,7
5% CLETA	0,35	56,5
	0,50	43,5
	0,65	34,5
10% CLETA	0,35	66,5
	0,50	44
	0,65	36

(conclusão)

Mistura	Resistência à compressão axial (MPa)	
	Relação a/ag	7 dias de cura úmida
15% CLETA	0,35	67
	0,50	48,5
	0,65	35,5
20% CLETA	0,35	69
	0,50	45,6
	0,65	32,2

Fonte: Adaptação de Amaral (2015).

6.3.2 Água

A água utilizada nas moldagens em pasta é proveniente dos reservatórios da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), sendo estes, alimentados por poços artesianos.

Na realização dos ensaios, utilizou-se água destilada e deionizada para limpeza das vidrarias e ensaios propriamente ditos.

6.3.3 Aditivos

Para os ensaios de tempo de início e fim de pega e calorimetria, foi utilizado um aditivo químico plastificante de pega normal, com dosagem recomendada pelo fabricante de 0,2% a 1,0% da massa de aglomerante.

6.4 MOLDAGENS

6.4.1 Pasta

Os ensaios foram executados em pasta, com três relações água/aglomerante (0,35 – 0,50 – 0,65) e teores de substituição de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de CLETA, e comparados com uma amostra padrão, contendo apenas cimento CPV-ARI.

Inicialmente, os materiais foram pesados e misturados. Tal medida foi adotada para ocorrer a total homogeneização do cimento CPV-ARI com a CLETA.

Buscou-se auxílio de um agitador mecânico, marca Ika, modelo RW20 digital, por tempo total de três minutos, sendo: um minuto de agitação a baixa rotação (E

500rpm) com pulverização simultânea da mistura seca sobre a água de amassamento e, em seguida, dois minutos de agitação com rotação mais elevada (E1000rpm). O ensaio foi em um sistema fechado de forma a não permitir trocas de calor com o meio externo.

Para o preenchimento dos corpos de prova, adotou-se uma mesa vibratória, sendo preenchida metade do corpo de prova (com 30 segundos de vibração) e, em seguida, foi preenchido o restante do corpo de prova (mais 30 segundos de vibração). Terminadas as moldagens, os corpos de prova foram tampados com auxílio de vidro, para não perderem água com o meio externo e permaneceram em câmera úmida por 24 horas.

Após, os corpos de prova foram desmoldados, identificados e armazenados, submersos em água saturada com cal até as datas de ensaio. Nas devidas datas, as amostras foram lavadas e escovadas, em água corrente, a fim de retirar a cal na superfície dos mesmos.

A Tabela 8 apresenta o consumo de material utilizado no presente estudo.

Tabela 8 – Consumo de materiais adotados

(continua)

Mistura	Rel. a/ag	Cimento (g)	CLETA (g)	Água (ml)
REF	0,35	2.160	0	760
	0,50	2.160	0	1.080
	0,65	2.160	0	1.400
5% Lodo	0,35	2.052	108	760
	0,50	2.052	108	1.080
	0,65	2.052	108	1.400
10% Lodo	0,35	1.944	216	760
	0,50	1.944	216	1.080
	0,65	1.944	216	1.400
15% Lodo	0,35	1.836	324	760
	0,50	1.836	324	1.080
	0,65	1.836	324	1.400
20% Lodo	0,35	1.728	432	760
	0,50	1.728	432	1.080
	0,65	1.728	432	1.400
25% Lodo	0,35	1.620	540	760
	0,50	1.620	540	1.080
	0,65	1.620	540	1.400
30% Lodo	0,35	1.512	648	760
	0,50	1.512	648	1.080

Mistura	Rel. a/ag	Cimento (g)	CLETA (g)	Água (ml)
	0,65	1.512	648	1.400

6.5 ENSAIOS EM PASTA

6.5.1 Tempo de início e fim de pega

O ensaio de Tempo de Pega foi realizado de acordo com a norma NBR NM 65 (ABNT, 2003), adotando-se, entretanto, uma relação água/aglomerante fixa de 0,5.

A determinação dos tempos de pega está associada à densificação da pasta, que, paulatinamente, torna-se menos viscosa perdendo a capacidade de deformação com a passagem do estado fresco para o estado endurecido.

A Tabela 9 apresenta o consumo dos materiais para o ensaio propriamente dito.

Tabela 9 – Consumo de materiais para o ensaio de tempo de pega

Mistura	Cimento (g)	CLETA (g)	Água (ml)	Plastificante (g)
Referência	500	-	250	-
5%	475	25	250	-
10%	450	50	250	-
15%	425	75	250	0,5
20%	400	100	249,1	1,5
25%	375	125	248,8	2,0
30%	350	150	247,3	4,5

Fonte: do Autor.

Adotou-se relação fixa de a/ag 0,50 para todas as misturas, ou seja, não foi determinado o teor de água para uma pasta de consistência normal, sendo necessário o uso de aditivo plastificante.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

6.5.2 Calorimetria de condução

O perfil de liberação de calor na hidratação do cimento e das misturas de cimento com CLETA foi monitorado durante 24 horas de hidratação, em calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR de oito canais. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

O ensaio foi realizado com uma proporção de 15 gramas da pasta, em temperatura constante de 25ºC durante todo o período de aquisição de dados. O calor foi medido para as pastas com diferentes teores de CLETA (5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) e comparado com uma amostra padrão (100% CPV ARI), com relação a/ag fixa de 0,5.

6.5.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Nas idades de 28 dias, com auxílio de uma furadeira de bancada e moagem no almofariz, extraiu-se o pó dos corpos de prova (corpos de prova cilíndricos de Ø4x8 cm). O material foi peneirado em peneira de malha ≠100. Em seguida, o material passante permaneceu em estufa a 38ºC por 48 horas, e foi armazenado em frascos hermeticamente fechados para realização dos ensaios. A técnica foi selecionada objetivando determinar o teor de portlandita e de água quimicamente combinada. Temperaturas acima de 50ºC fazem com que ocorra a decomposição parcial do C-S-H. Não foi optado pelo uso de solvente orgânico para parar a hidratação do cimento, pois este pode interferir nos resultados de termogravimetria (TAYLOR, 1998).

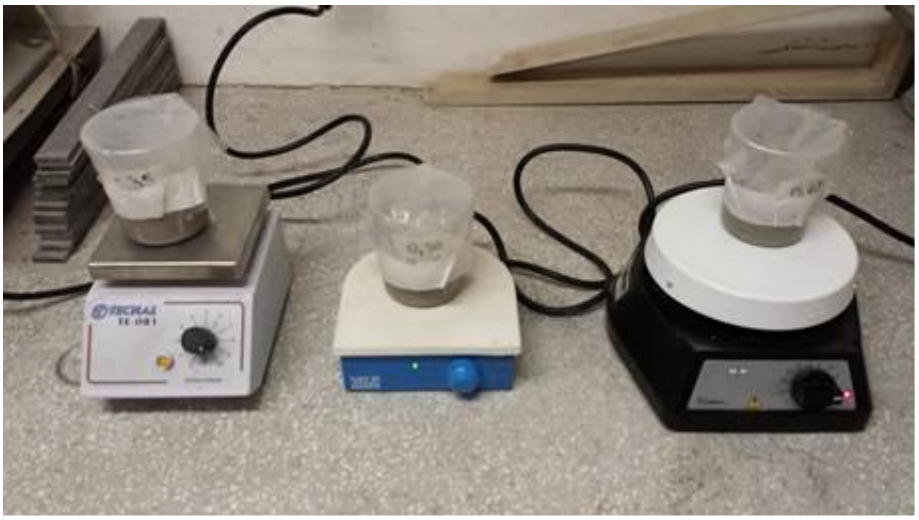
6.5.4 Condutividade elétrica e pH da solução dos poros

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de Ø4x8 cm de pastas. Nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias de ensaio, os corpos de prova foram retirados da água com cal, lavados e escovados com água corrente. Os ensaios foram realizados para as três relações a/ag, sendo analisados os teores variando de 5 a 30% de substituição do cimento por CLETA e uma amostra de referência.

Para medição do pH e da condutividade, o mesmo foi realizado no extrato aquoso. Inicialmente, extraiu-se o pó, com auxílio de uma furadeira de bancada de baixa rotação, e peneirou-se em peneira de malha ≠100.

A fração passante foi misturada em igual quantidade em massa de água destilada deionizada (proporção 1:1) e agitada em um agitador magnético por uma hora, tempo necessário para a estabilização do pH. A mistura permaneceu coberta com plástico, para evitar a carbonatação da pasta e contaminações com o meio externo, conforme Figura 23.

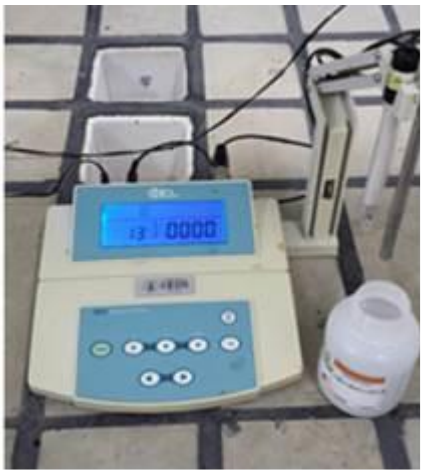
Figura 23 – Ensaio de pH e condutividade elétrica



Fonte: Acervo do autor.

Posteriormente, a mistura foi filtrada, permanecendo coberta com plástico, para obtenção do extrato aquoso. Para determinação da condutividade elétrica e pH da solução dos poros, adotou-se um equipamento portátil modelo W120 Conductivity Meter (Figura 24), sendo o ensaio realizado no Laboratório de Análises Resíduos de Pesticidas (LARP) do Departamento de Química, do Centro de Ciências Naturais e Exatas da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

Figura 24 – Medidor de condutividade elétrica



Fonte: Acervo do autor.

6.5.5 Difração de Raio X

Realizou-se os ensaios no equipamento marca Rigaku (Figura 25), operando a 40kV e 40mA, com radiação de CuKα, ângulo de varredura de 5° a 50° 2θ, passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,5s por passo, ou seja, 2°/min. Este ensaio foi realizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

Figura 25 – Equipamento utilizado para determinação da DRX

Fonte: Acervo do autor.

Na idade de 28 dias, as amostras de pastas foram moídas e peneiradas em peneira malha ≠100. Porém, estas foram lavadas com álcool isopropílico para paralisação da hidratação. Após, foram secas em estufa a 50ºC por 24 h.

Os ensaios foram realizados para as três relações a/ag, sendo analisados os teores variando de 5 a 20% de substituição do cimento por CLETA e uma amostra de referência (100% de CP V- ARI).

6.5.6 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Para a realização dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, adotou-se o procedimento proposto por Chen e Wu (2013). Inicialmente foram moldados corpos de prova de Ø4x8 cm e conservados em água com cal. Na idade de ensaio (28 dias), foram cortados, com auxílio de um cinzel, cubos com dimensões de aresta de 3 - 6mm. Estes foram imersos em álcool isopropílico para paralisação da hidratação e, posteriormente, secos em estufa a 105°C por 3 horas. Tal ensaio visou a determinação do volume e distribuição do diâmetro médio dos poros na pasta de cimento.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado em um porosímetro, da marca Micromeritics, modelo Autopore II 9220, com pressão de 414 Mpa, em amostras de pasta, no Laboratório de Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

Os ensaios foram realizados para as três relações a/ag, sendo analisados os teores, variando de 5 a 20% de substituição do cimento por CLETA, e uma amostra de referência (100% de CP V- ARI).

6.5.7 Água quimicamente combinada

Com auxílio de uma furadeira de bancada, extraiu-se o pó dos corpos de prova e peneirou-se-o em peneira de malha ≠100. O material passante foi colocado em estufa, a 105ºC, por 6 horas, conforme procedimento adotado por Chen e Wu (2013).

A análise do teor de água combinada foi determinado através da diferença de massa da amostra aos 105º (P105) e 1050ºC (P1050), permanecendo nesta temperatura durante 3 horas, denominada de água não evaporável. Segundo Sanish et al (2013), o teor de água combinada é dado por:

$$Wn = [(W105 - W1050)] / W1050 \quad (3)$$

Onde:

- O valor W105 foi determinado pesando 6g de amostra, permanecendo em estufa a 105ºC, por 6 horas.
- O valor W1050 foi determinado após as amostras permanecerem em estufa a 1050ºC, durante 3 horas. Em seguida, permaneceram em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E PH DA SOLUÇÃO DOS POROS

A condutividade elétrica é um parâmetro eficaz para monitorar as características microestruturais dos materiais cimentícios. Com os resultados obtidos, é possível analisar a condutividade da solução dos poros, os quais são significativos em ditar a durabilidade do material. Os valores das condutividades obtidos para as misturas investigadas são dados na Tabela 10.

Tabela 10 – Condutividade elétrica específica obtida na solução dos poros

Traço	**a/ag**	**Condutividade elétrica específica (µS.cm)**		
		Idades		
		3 dias	**28 dias**	**91 dias**
REF	0,35	849	1643	2093
	0,50	788	1494	1644
	0,65	225	998	1089
5% CLETA	0,35	1764	1420	1403
	0,50	1442	1286	1298
	0,65	1212	1180	985
10% CLETA	0,35	1820	1627	1319
	0,50	1626	1333	1122
	0,65	1221	1108	1111
15% CLETA	0,35	1763	1800	1271
	0,50	1483	1278	1216
	0,65	1289	1127	1201
20% CLETA	0,35	1494	1470	1194
	0,50	1258	1172	1089
	0,65	1164	1099	883
25% CLETA	0,35	1410	919	839
	0,50	1314	1204	834
	0,65	1031	927	829
30% CLETA	0,35	1312	984	842
	0,50	1280	990	777
	0,65	1000	973	716

Percebe-se que a maioria das misturas compostas com CLETA, apresentaram menores valores de condutividade elétrica do que a mistura de referência, para as idades de 28 (para relação a/ag de 0,35 e 0,50) e 91 dias. Este comportamento também foi verificado por outros pesquisadores que estudaram concretos com o uso de adições minerais. (SHI, STEGEMANN e CALDWELL, 1998; WEE et al, 2000; DAL RI, 2002; SHI, 2004; HOPPE, 2005; PEDROZO, 2008; GASTALDINI et al, 2009).

Pelos dados apresentados na Tabela 10, verificou-se que o avanço da idade de cura resultou em um decréscimo da condutividade elétrica das soluções com adição de CLETA. O efeito contrário foi observado na mistura de referência, onde a condutividade apresentou um aumento com o avanço da idade.

No caso da influência que as diferentes relações a/ag exerceram na condutividade, observa-se que, à medida que a relação a/ag aumentou, houve também, uma diminuição na condutividade elétrica específica.

Porém, ao analisar-se o tempo de cura de 3 dias, isoladamente, todas as amostras contendo CLETA apresentaram valores mais elevados comparados com a amostra padrão. Os teores de 5%, 10% e 15% de CLETA apresentaram os maiores resultados, para as diferentes relações a/ag.

Figura 26 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,35

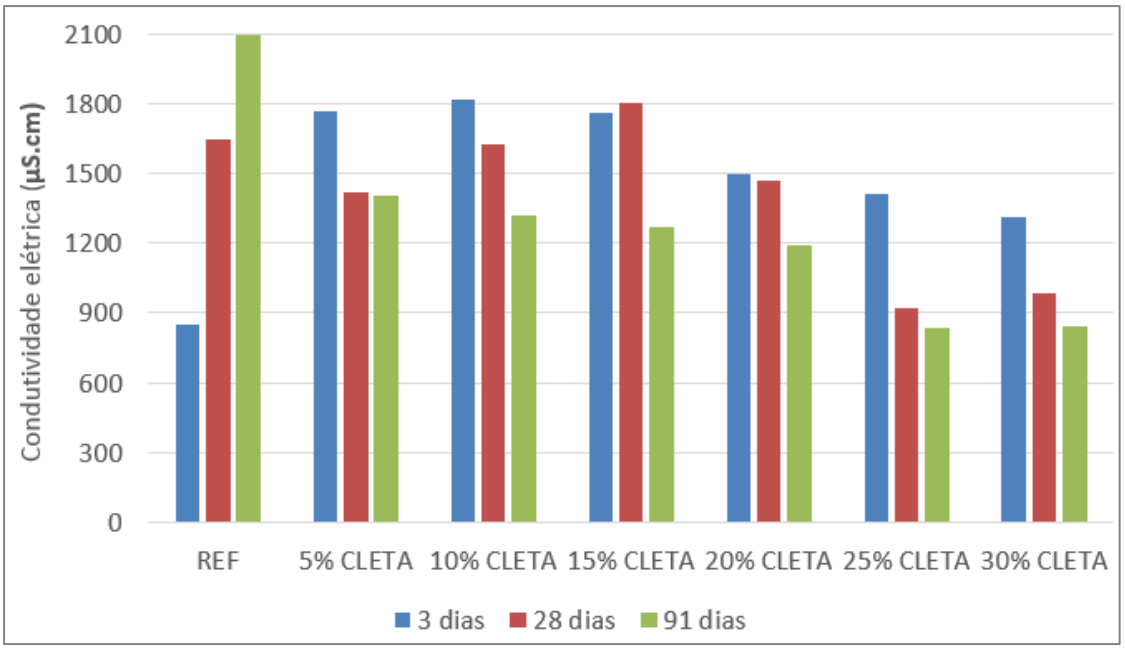


Figura 27 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,50

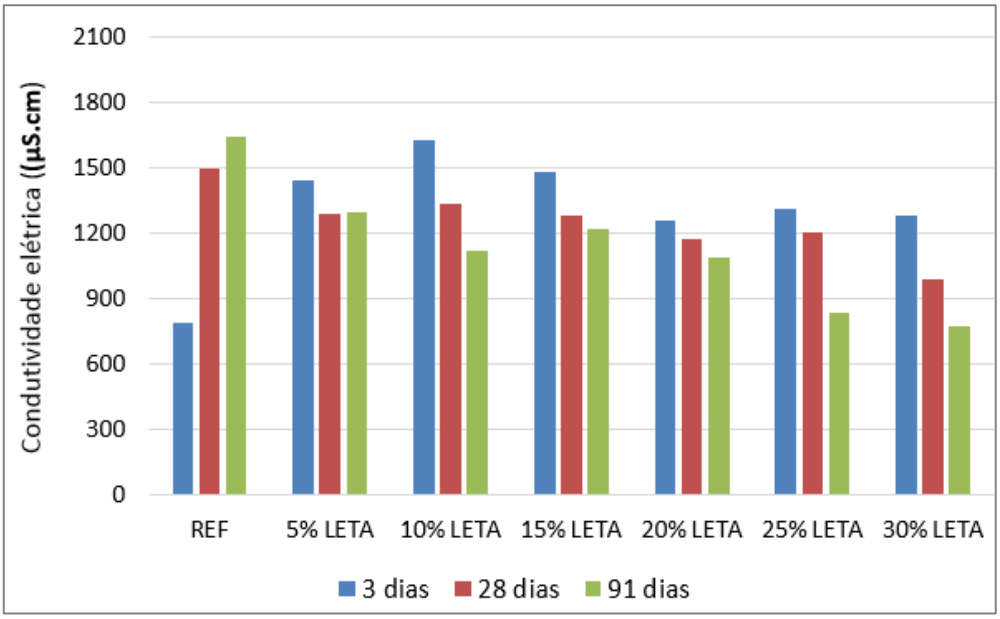
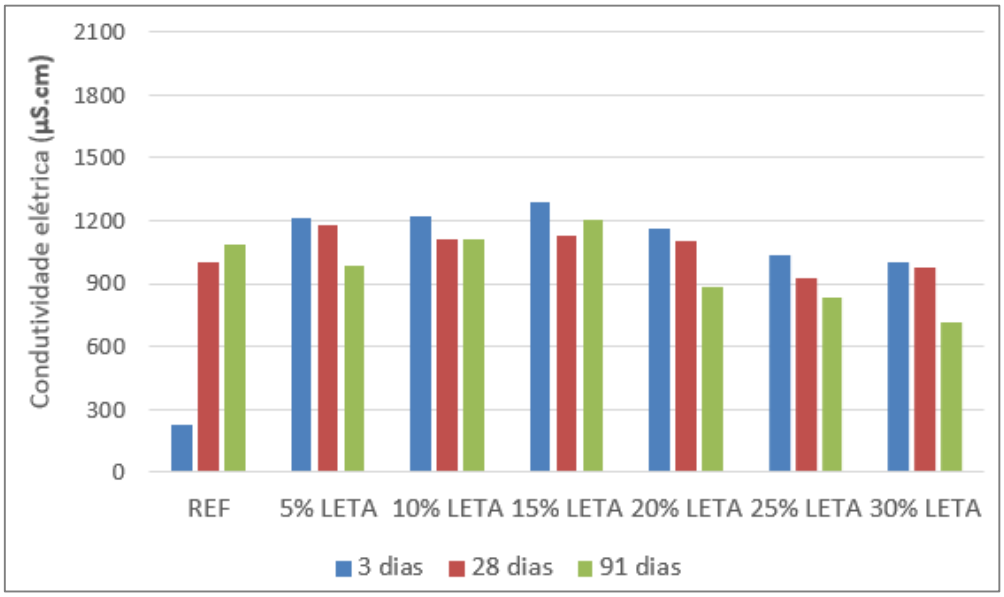


Figura 28 – Condutividade elétrica com relação a/ag de 0,65



A substituição parcial do cimento CPV-ARI por CLETA resultou em uma diminuição da condutividade elétrica, conforme o tempo de cura aumentou, fato explicado pelas alterações na solução dos poros.

Ao substituir-se parte do cimento por uma adição mineral, segundo Wee et al (2000), os quais realizaram ensaios com escória de alto forno, ocorre reação do CH e da sílica amorfa, formando o C-S-H secundário, apresentando uma menor densidade em comparação ao C-S-H primário, formado na hidratação do cimento, logo, os íons presentes na solução dos poros (Na+, K+, Ca2+ e OH-) diminuem, reduzindo a condutividade elétrica.

Shi (2004) obteve resultados semelhantes à presente pesquisa, ao analisar a condutividade elétrica de concretos e argamassas, utilizando como adição mineral a sílica ativa, cinza volante e escória de alto forno com substituição do cimento por diferentes teores. O autor concluiu que o índice de alcalinidade dos materiais cimentícios complementares depende diretamente do nível de substituição destes e da idade de cura. Conforme observado, à medida que o teor de adições minerais aumentou, a condutividade elétrica nos concretos analisados diminuiu, devido ao efeito de diluição de íons condutores na solução dos poros.

O autor ressalta ainda, que a permeabilidade dos concretos analisados depende diretamente da estrutura dos poros destes, enquanto a condutividade ou resistividade do concreto é determinada tanto pela estrutura dos poros como pela composição química destes. O transporte de cloretos possui grandes efeitos na condutividade elétrica do concreto. Assim, a condutividade elétrica não pode ser usada como uma indicação de sua permeabilidade. No entanto, ele pode ser usado como um indicador de controle quando os concretos têm os mesmos componentes e proporções de mistura.

Conforme a relação a/ag aumenta, ocorre redução da condutividade elétrica. As mesmas análises foram observadas nos estudos de Rosa (2005) e Lubeck (2008), descrevendo que maiores relações a/ag acabam reduzindo a concentração de íons, devido ao efeito de diluição, causando, portanto, uma diminuição da condutividade elétrica da solução dos poros

Ao estudar a resistividade elétrica de concretos e argamassas, Hunkeler (1996) concluiu que as interações físico-químicas da água livre com a pasta de cimento, bem como o calor de hidratação na estrutura dos poros, são primordiais para análise da resistividade. Mas, o teor de umidade é muito mais importante, uma vez que nem toda água é condutora. Teores de água remanescente abaixo de 40%, considerada como água do gel, presente no interior dos poros, por estar fortemente aderida às paredes dos capilares, não se torna condutora.

Porém, em se tratando de concretos, o teor de cimento adotado interfere no volume da pasta de cimento, o que provoca alterações na resistividade elétrica deste.

Whiting (2003) ressalta que os componentes químicos, tais quais, tipo de cimento, o teor de C_3A e o quantidade de álcalis, interferem diretamente na resistividade do concreto.

Com o uso de adições minerais, ocorre o refinamento dos poros, acarretando em uma melhor redistribuição do tamanho dos poros nos concretos. Sendo assim, tem-se uma diminuição da intercomunicação entre estes (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Em se tratando do potencial de Hidrogênio (pH), os valores das misturas investigadas são dados na Tabela 11.

Tabela 11 – pH da solução aquosa

Traço	**a/ag**	**Potencial de Hidrogênio (pH)**		
		Idades		
		3 dias	**28 dias**	**91 dias**
REF	0,35	12,46	12,59	12,48
	0,50	12,38	12,42	12,46
	0,65	12,03	12,34	12,31
5% CLETA	0,35	12,76	12,49	12,40
	0,50	12,74	12,39	12,36
	0,65	12,77	12,36	12,29
10% CLETA	0,35	12,89	12,54	12,47
	0,50	12,79	12,34	12,38
	0,65	12,69	12,34	12,31
15% CLETA	0,35	12,81	12,42	12,48
	0,50	12,76	12,35	12,37
	0,65	12,55	12,31	12,33
20% CLETA	0,35	12,75	12,41	12,35
	0,50	12,68	12,32	12,33
	0,65	12,52	12,30	12,31
25% CLETA	0,35	12,66	12,21	12,19
	0,50	12,68	12,26	12,33
	0,65	12,51	12,17	12,20
30% CLETA	0,35	12,69	12,23	12,26
	0,50	12,52	12,16	12,25
	0,65	12,28	12,13	12,18

Como esperado, os resultados foram semelhantes ao ensaio de condutividade elétrica. Para idade de cura de 28 dias, o pH reduziu conforme o teor de CLETA foi

aumentando. Da mesma forma, à medida em que a relação a/ag aumentou, os valores de pH diminuíram.

Ao comparar a idade de cura de 28 para 91 dias, os valores de pH reduziram em praticamente todos os traços com relação a/ag de 0,35. Já para a relação a/ag de 0,50 e 0,65, isoladamente, ocorre aumento do pH nas idades de 28 para 91 dias, com exceção dos traços de Ref e 5CLETA (relação a/ag 0,50) e Ref, 5CLETA e 10CLETA (relação a/ag 0,65).

Analisando-se o tempo de cura de 3 dias, isoladamente, percebe-se que, todas as amostras contendo CLETA, apresentaram valores mais elevados comparados com a amostra padrão.

A mesma explicação atribuída para os resultados de condutividade elétrica, pode ser adotada para o pH. A substituição parcial do cimento CPV-ARI, por CLETA, acarreta no consumo parcial do CH para formação do C-S-H secundário, logo, os íons presentes na solução dos poros (Na^+, K^+, Ca^{2+} e OH^-) diminuem, reduzindo o valor do pH. Este fato pode ser observado, de forma mais clara, nos gráficos a seguir.

Figura 29 – pH com relação a/ag de 0,35

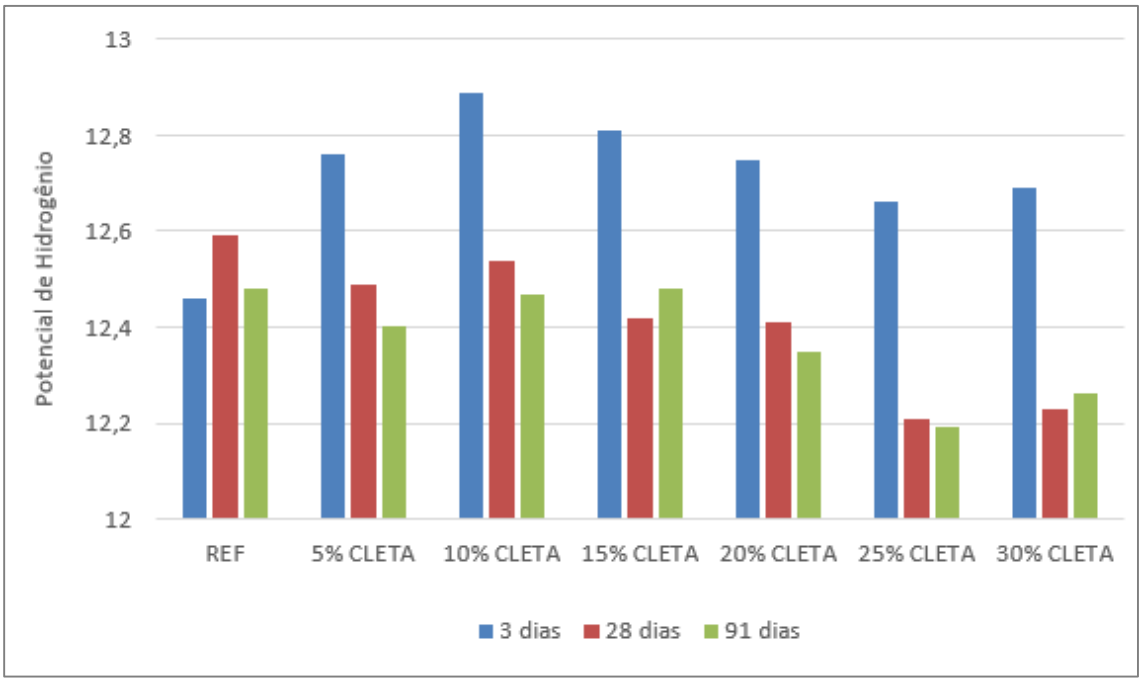


Figura 30 – pH com relação a/ag de 0,50

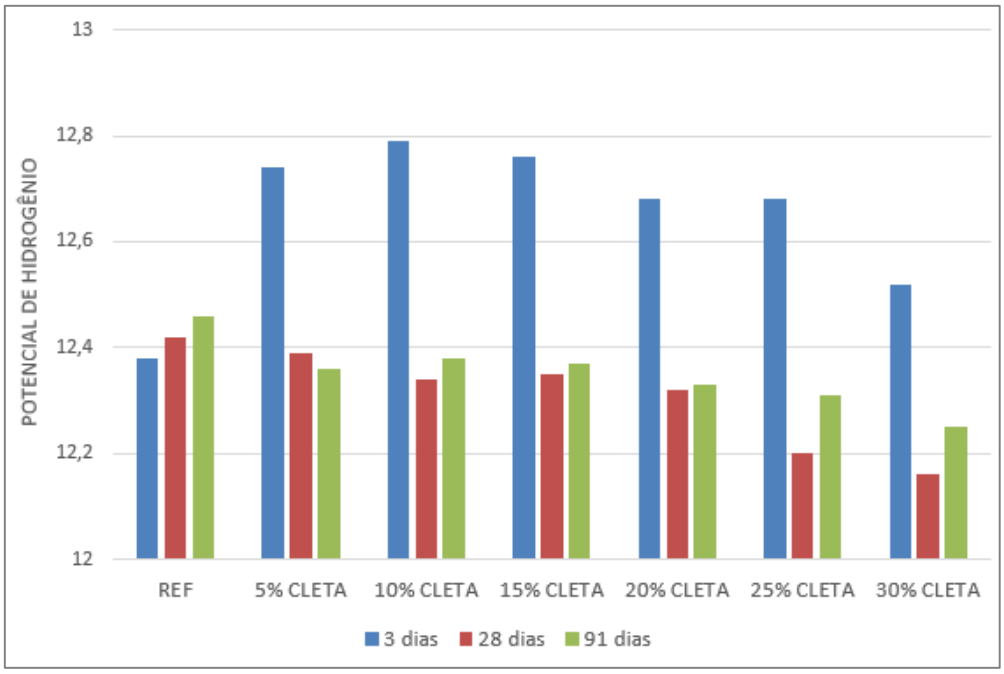
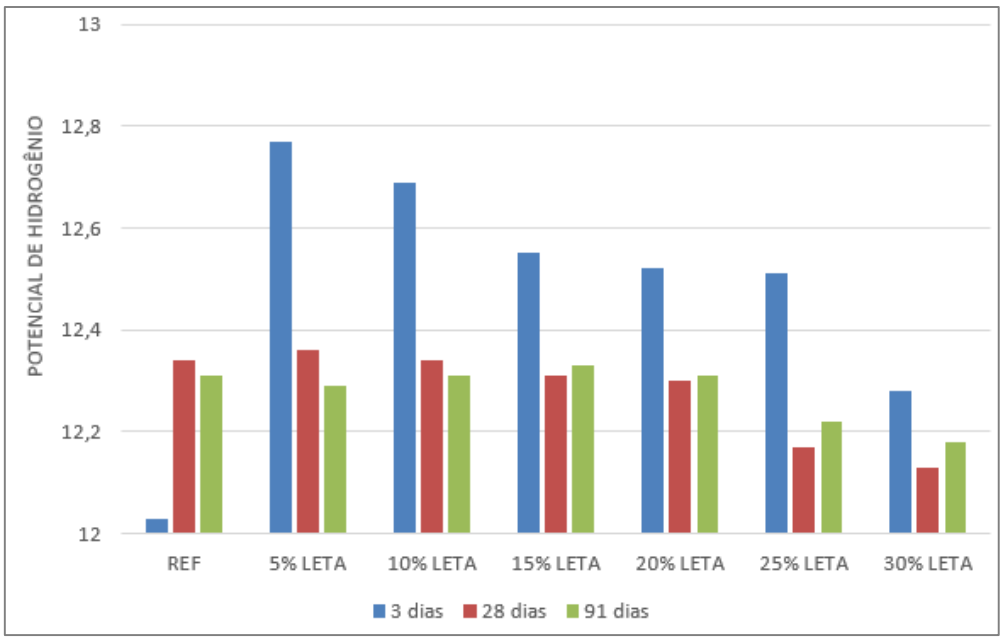


Figura 31 – pH com relação a/ag de 0,65



Gao et al (2013) analisaram a substituição do cimento por cinza volante in natura, cinza volante moída, escória de alto forno e escória de aciaria, como agregado

miúdo contendo adições minerais para concretos. Os resultados mostram que, para todas as amostras com adições minerais, o pH apresentou valores menores comparados à amostra padrão.

O aumento da concentração de OH^-, liberado nas reações pozolânicas, influencia os valores de pH da solução aquosa dos poros na carga passante, devido ao aumento na intensidade da corrente medida, favorecendo o processo de migração dos íons.

7.2 CALORIMETRIA

Com o ensaio de calorimetria, o qual mostra a taxa de calor liberado *versus* tempo, é possível distinguir vários parâmetros do processo, como, o período pré-indução e indução, o calor liberado em um determinado período de hidratação, o período de aceleração e o período de desaceleração.

Através dos resultados registrados no calorímetro, é possível traçar as curvas de calor liberado em função do tempo de hidratação, verificando se as adições minerais favorecem ou não as reações de hidratação.

Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as curvas calorimétricas nas primeiras 24h e 168h (7 dias), respectivamente, da mistura de referência e daquelas compostas com CLETA. Conforme descrito por Filho (2008) e Mazza et al. (2014), o calor liberado, inicialmente, no processo de hidratação das amostras, é devido a molhagem e hidratação dos grãos de cimento, da dissolução dos aluminatos e sulfatos e da reação inicial de precipitação da etringita.

Posteriormente, há uma queda no desprendimento de calor para um valor mínimo de 1,10 W/kg para a amostra de referência e de 1,08 W/kg, 1,07 W/kg, 0,89 W/kg, 0,70 W/kg, 0,50 W/kg e 0,29 W/kg para as amostras constituídas com 5%, 10%, 15%, 20% 25% e 30% de CLETA ocorrendo após 1:19h para a amostra de referência e 1:26h, 1:49h, 2:17h, 3:35h, 4:02h e 6:19h para as amostras com CLETA em teores de 5% a 3%, respectivamente.

A precipitação da etringita, e do silicato de cálcio em menor quantidade, faz com que os grãos de cimento fiquem envoltos por um gel que diminui a solubilização das fases anidras, gerando, como consequência, a redução da taxa de calor liberado, passando o sistema a entrar no período chamado de indução, envolvendo aceleração

das reações de hidratação e precipitação dos produtos de reação, principalmente, gel de C-S-H.

Figura 32 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 24 horas

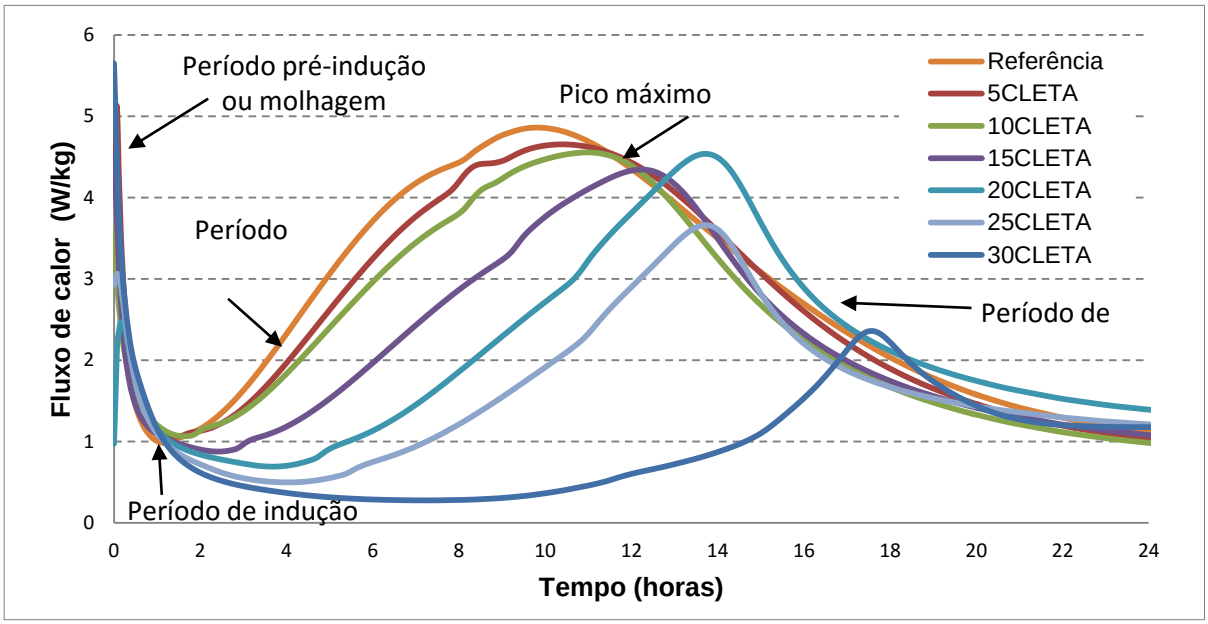
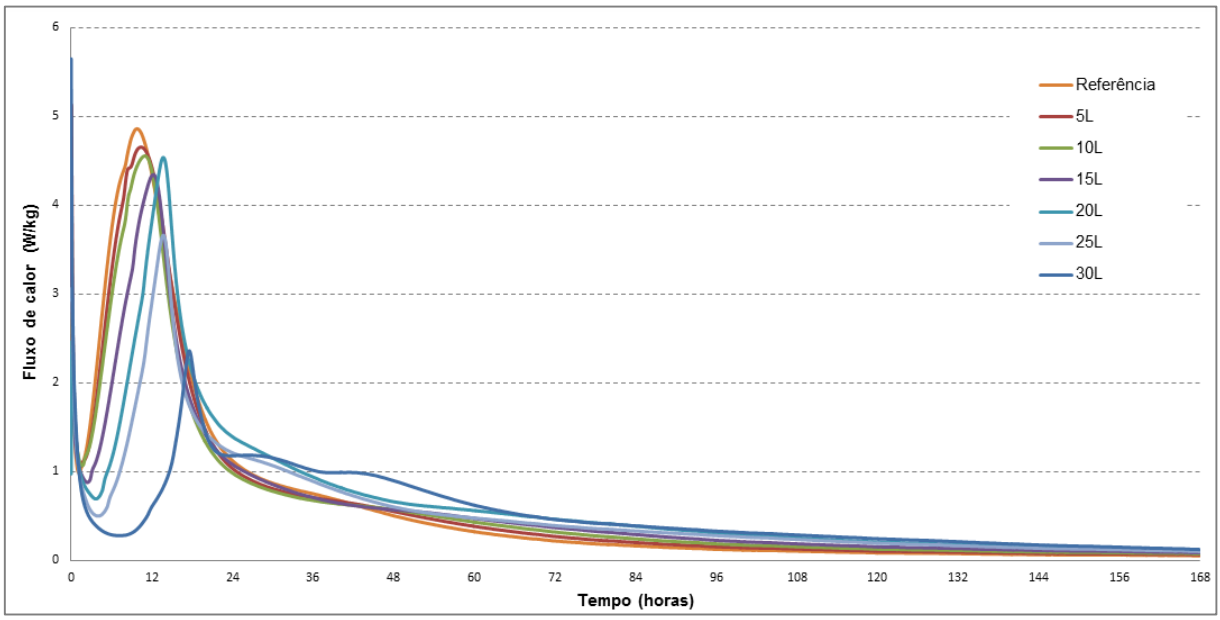


Figura 33 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas após 168 horas



Essas reações se sobrepõem (antecedem) àquela que converte a fase Aft (Trissulfoaluminato de cálcio hidratado) para Afm (Monossulfoaluminato de cálcio hidratado) devido à diminuição da relação molar SO_3/Al_2O_3 (RAHHAL e TALERO, 2009). A intensidade para todas as amostras com CLETA é inferior à da mistura de referência neste segundo pico, com diferenças expressivas na posição destes, indicando uma retardação do processo de hidratação causada pela cinza de lodo de ETA. Este fato é tão mais acentuado quanto maior o teor de substituição e pode ser explicado devido ao efeito de diluição.

A largura deste pico é menor nas misturas com CLETA, segundo Alonso e Palomo (2001), indicativo da pouca quantidade de C-S-H, oriundo da hidratação da alita (C_3S) formada, ficando mais evidente na Figura 33. A taxa de liberação de calor alcança valores de 4,86 W/kg, 4,65 W/kg, 4,55W/kg, 4,33 W/kg, 4,51 W/kg, 3,64 W/kg e 2,26 W/kg para as misturas com 5%, 10%, 15%, 20% 25% e 30% de CLETA nesta mesma ordem e ocorrem a 9:30h, 10:22h, 11:06h: 12:38h, 13:47h, 13:55h e 17:23h, respectivamente. Embora as reações de hidratação continuem após este pico final, a taxa de liberação de calor declina substancialmente.

Nas Figuras 34 e 35 são apresentadas as curvas de calor total acumulado nas primeiras 24 horas e 168 horas. Na Tabela 12 são apresentados os dados de hidratação e calor acumulado das pastas investigadas.

Figura 34 – Curva de calor total de hidratação acumulado das pastas nas primeiras 24 horas

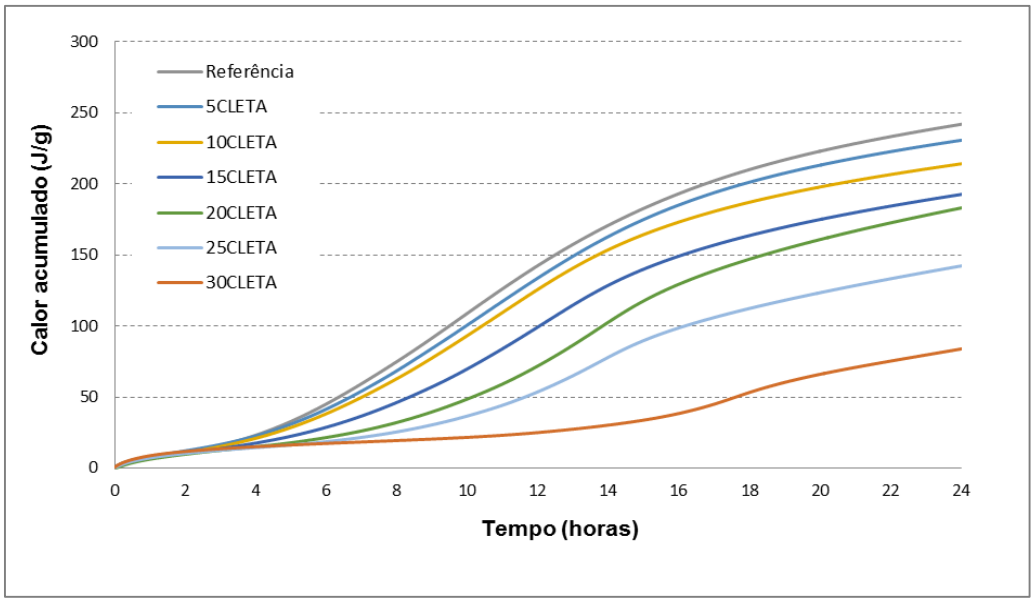
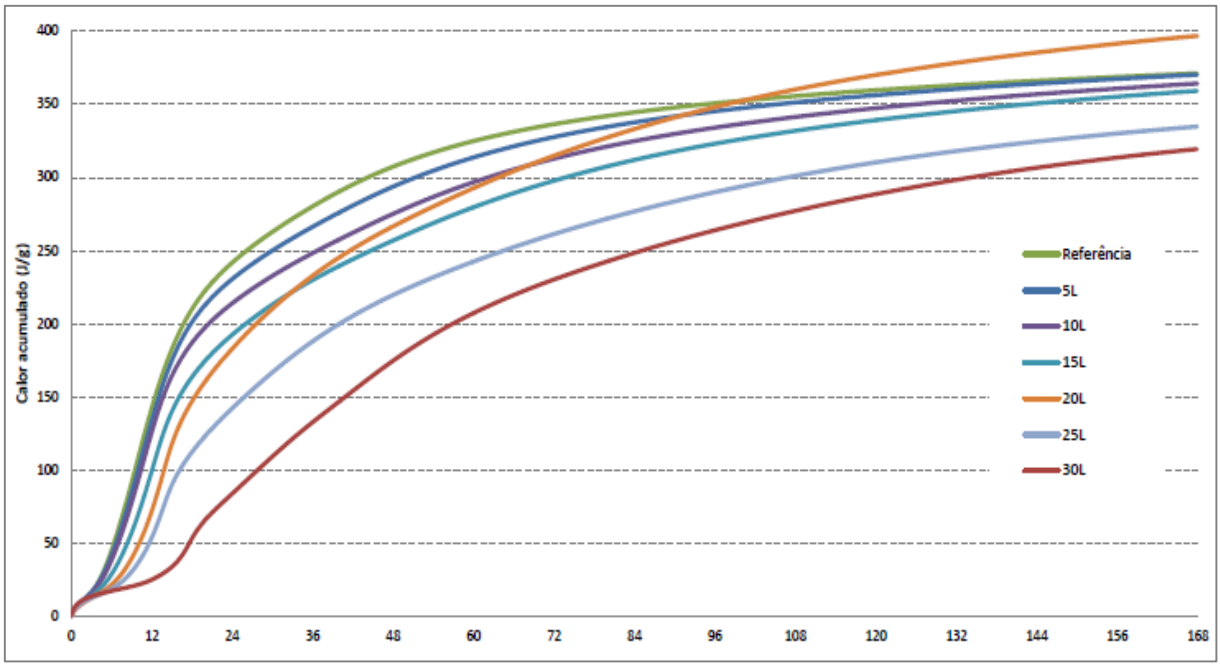


Figura 35 – Curva de calor total de hidratação acumulado das pastas após 7 dias



Da análise dessas curvas é possível observar que a amostra de referência apresenta um calor total acumulado superior às misturas com CLETA. Nestas, o aumento no teor de substituição resultou em menor calor total acumulado. As curvas de hidratação evidenciam que a cinza de lodo de ETA modificou a velocidade de hidratação do cimento. Da análise da Tabela 12 observa-se que a cinza de lodo de ETA alterou os períodos de hidratação: aumentou o período de indução e o de aceleração, exceto a mistura com 30% de CLETA, que reduziu quase pela metade o período de aceleração, quando comparado à mistura de referência; houve discreta redução no período de desaceleração quando comparado à mistura de referência (5% a 25%) e mais pronunciada para o teor de 30%. Houve influência nos respectivos valores de calor acumulado total, calculados nos diferentes períodos da hidratação.

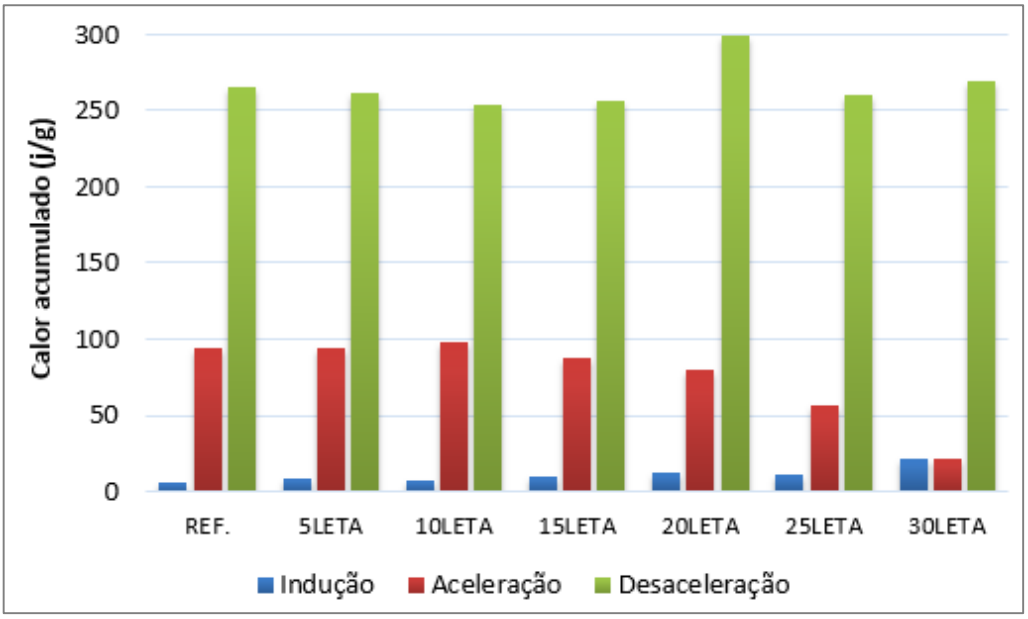
Tabela 12 – Períodos de Hidratação e calor acumulado das pastas.

Amostras	Período de Indução			Período de aceleração			Período de desaceleração			Calor acumulado total em 168h (J/g)
	Período (h:min:seg)		Calor acumulado (J/g)	Período (h:min:seg)		Calor acumulado (J/g)	Período (h:min:seg)		Calor acumulado (J/g)	
	Início	Fim		Início	Fim		Início	Fim		
REF.	00:29:24	02:00:00	5,89	02:00:00	09:47:24	94,13	09:47:24	168:00:00	265,94	371,26
5CLETA	00:28:48	02:30:36	8,76	02:30:36	10:29:24	94,59	10:29:24	168:00:00	261,38	370,33
10CLETA	00:31:48	02:22:12	7,82	02:22:12	11:03:36	98,14	11:03:36	168:00:00	253,78	364,32
15CLETA	00:30:36	03:15:00	9,81	03:15:00	12:13:48	88,23	12:13:48	168:00:00	256,37	359,28
20CLETA	01:03:36	05:09:36	11,86	05:09:36	13:42:36	79,52	13:42:36	168:00:00	298,93	396,88
25CLETA	01:03:00	05:47:24	10,66	05:47:24	13:42:00	56,06	13:42:00	168:00:00	260,71	334,86
30CLETA	00:31:12	13:16:12	21,92	13:16:12	17:36:36	21,87	17:36:36	168:00:00	269,44	319,47

Através da interpretação dos dados expostos na Tabela 12, observa-se modificações no início e fim de pega para cada período de hidratação das amostras com CLETA em comparação à amostra de Ref.

A Figura 36 representa os perfis de evolução do calor de hidratação acumulado e o calor liberado em cada período de hidratação.

Figura 36 – Calor de hidratação acumulado nos diferentes períodos de hidratação das pastas.



Resultados semelhantes também foram observados por Mazza et al (2014), ao substituir parte do CPV ARI por lodo de cal e cinzas volantes, onde estas adições minerais diminuíram a energia gerada na reação de hidratação ao longo do tempo (24h, 48h, 96h) nas diferentes proporções de substituição. Porém, com o aumento dessas substituições (10%, 25%, 40%), a energia acumulada também diminuiu.

Dal Molin (2005) e Rahhal e Talero (2009) comentam que devido à redução do calor de hidratação, o uso de adições minerais permite a produção de materiais cimentícios com melhores características técnicas, como a redução na porosidade capilar do concreto – responsável pelas trocas de umidade, íons e gases com o meio – e a diminuição das fissuras de origem térmica.

Rahhal e Talero (2009), ao analisarem o uso de três diferentes sílicas ativas como adição mineral, em comparação a dois diferentes tipos de cimento Portland com composições mineralógicas distintas, sendo um com 14,11% de C_3A e outro com um teor mínimo de C_3A <1%, verificaram que o tamanho, a morfologia e o estado cristalino e vítreo das sílicas analisadas, afetaram diretamente a pozolanicidade e, consequentemente, as reações de hidratação do cimento Portland.

7.3 TEMPO DE INÍCIO E FIM DE PEGA

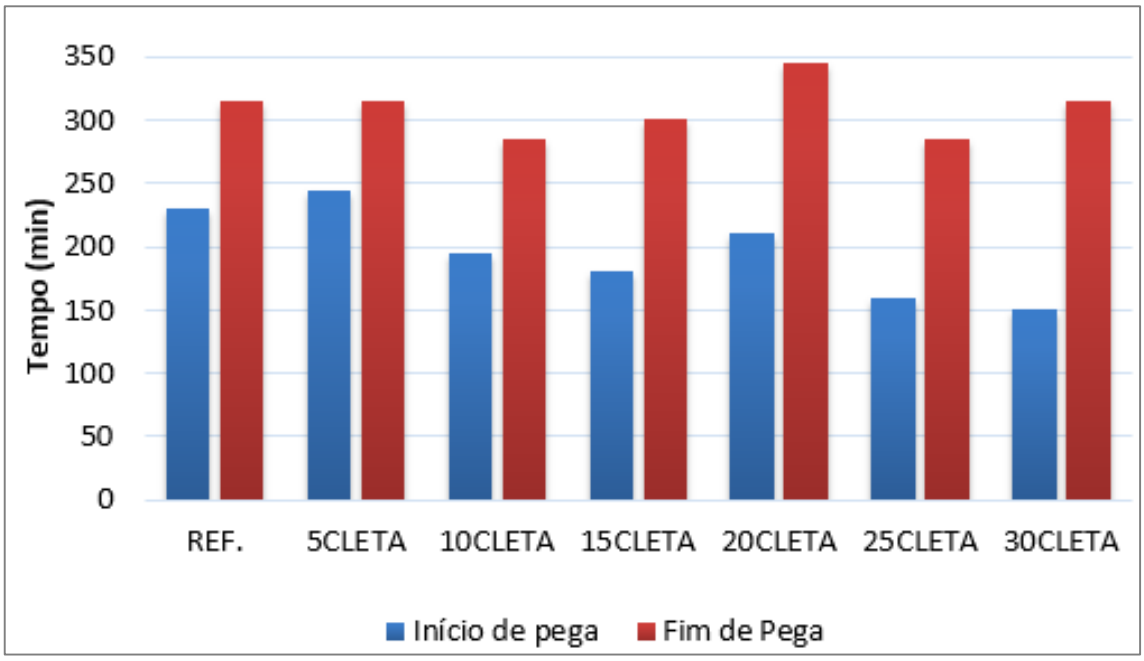
A determinação do tempo de início e fim de pega foi realizada adotando uma relação a/agl fixa de 0,50, para todas as misturas, ou seja, não foi determinado o teor de água para uma pasta de consistência normal. Dessa forma, foi utilizado um aditivo para a obtenção de pastas de mesma consistência. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados do tempo de pega das pastas analisadas

Pastas	**Tempos de pega**		
	Início	**Fim**	**Intervalo**
Referência	03h 50min	05h 15min	01h 25min
5%	04h 05min	05h 15min	01h 10min
10%	03h 15min	04h 45min	01h 30min
15%	03h 00min	05h 00min	02h
20%	03h 30min	05h 45min	02h 12min
25%	02h 40min	04h 45min	02h 5min
30%	02h 30min	05h 15min	02h 45min

Da análise da Tabela 13 e Figura 37, percebe-se que, à medida que o teor de substituição do cimento por CLETA aumenta, ocorre o aumento do intervalo do tempo de início e fim de pega.

Figura 37 – Tempo de pega para os traços a/ag de 0,5

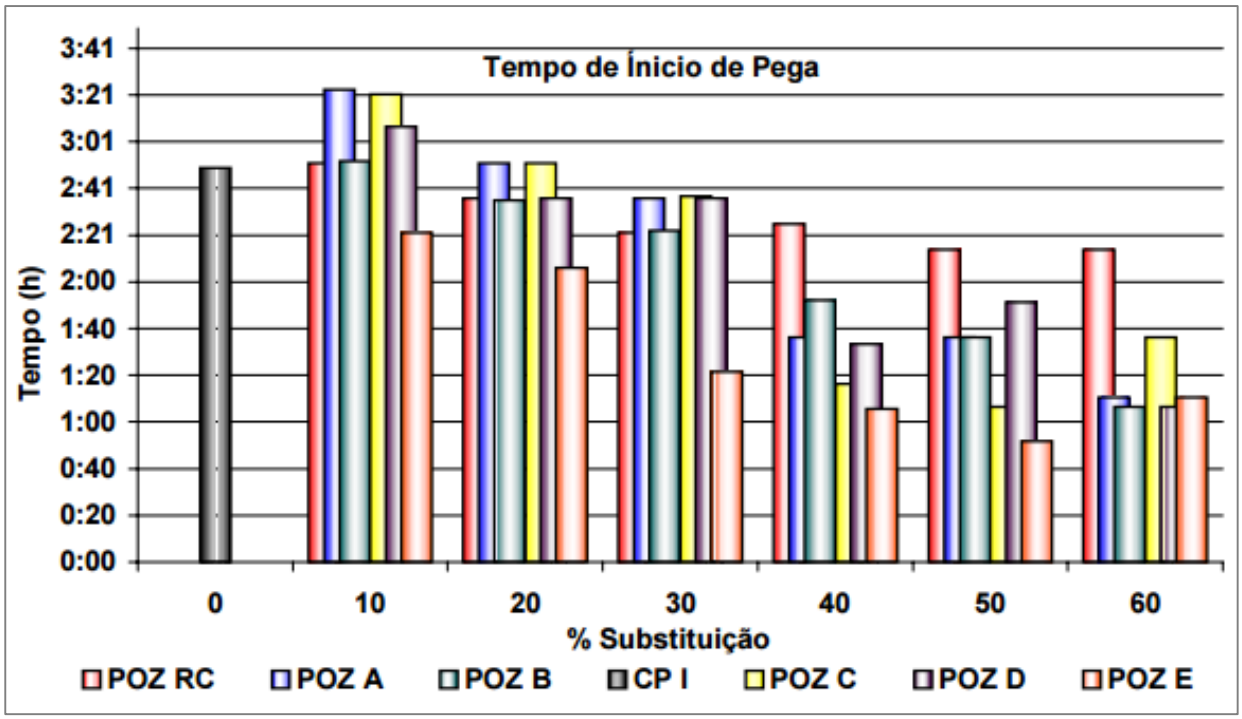


A substituição do cimento por adição mineral resulta no retardo do tempo de início e fim de pega, em parte devido ao efeito de diluição do cimento Portland (sendo este o elemento mais ativo), e, por outro lado, em função da maior necessidade de água na pasta de cimento para se atingir uma consistência normal (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Lima (2004) encontrou resultados semelhantes ao estudar o uso de pozolanas, compostas de misturas de resíduos caulinítico com calcário em teores que variaram entre 10 e 60%. Em se tratando do tempo de início de pega, à medida que a porcentagem de substituição do cimento por pozolana cresceu, ocasionou uma redução dos tempos, como pode ser observado na Figura 38.

Através de análises químicas e mineralógicas, Bonavetti et al (2003) e Lima (2004) constataram que as pozolanas, compostas por misturas de resíduos cauliníticos com calcário, são constituídas por metacaulinita e $CaCO_3$, as quais favorecem a dispersão dos grãos de cimento, auxiliando a precipitação de $Ca(OH)_2$. Devido à superposição do efeito acelerador de ambas, somado à redução do diâmetro médio das partículas, o tempo de início de pega foi acelerado.

Figura 38 – Tempo de início de pega dos cimentos contendo pozolanas em comparação ao cimento de referência



Fonte: (LIMA, 2004).

A presença de adições nas idades iniciais da hidratação do cimento tem dois efeitos determinados pelo calor liberado: um é o de desaglomeração das partículas de cimento e, o outro, é de constituir pontos de nucleação para a precipitação do C-S-H, ambos acelerando as reações de hidratação do cimento.

Os dados encontrados na Tabela 13 vão ao encontro dos resultados apresentados por Tiboni (2007), o qual concluiu que o início de pega é postergado à medida que o teor de CCA, como adição mineral, aumenta. O concreto composto com 15% de cinza apresentou um atraso de 1,15 horas em comparação ao concreto de referência. Brandstetr et al (2001) ressalta que as medidas calorimétricas possibilitam a estimativa do tempo de início de pega, conforme apresentado na Tabela 12.

Em se tratando do teor de aditivo utilizado, este variou até 1% da massa de aglomerante. Porém é possível perceber pela Tabela 13, que o mesmo não apresentou efeito retardador expressivo.

7.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Para facilitar a interpretação dos picos apresentados nos difratogramas de DRX, todos os traços foram agrupados com a mesma relação a/ag. As amostras foram analisadas aos 28 e 91 dias de idade de cura.

O principal objetivo da realização do ensaio de DRX foi observar as variações dos picos de CH e C-S-H para os diferentes traços investigados e diferentes relações a/ag, os quais ocorreram para o hidróxido de cálcio [CH] (2θ = 18°, 34º e 47°) e C-S-H (2θ = 29°, 35º e 48º), bem como a etringita [ET] (2θ = 9° e 22°).

- **Relação a/ag 0,35**

Nos difratogramas, os picos de CH foram menores em praticamente todas as amostras contendo CLETA em comparação ao traço de Ref., fato explicado devido às reações pozolânicas com a sílica presente em maior quantidade no LETA, formando o C_3S e o C_2S e, em seguida, serem consumidos para a formação de C-S-H.

Percebe-se, pelas Figuras 39 e 40, que à medida que o teor de CLETA foi aumentando, ocorreu um decréscimo nos picos de CH (2θ = 34°), para ambos os tempos de cura. Isto se deve, ao fato do hidróxido de cálcio ser consumido para formação do silicato de cálcio hidratado.

Para os picos da fase anidra, os traços com CLETA apresentaram um pico a mais, na medida que o teor de adição mineral foi aumentando, em comparação com o traço de referência aos 2θ igual a 27°, tanto aos 28 como 91 dias de cura. Este efeito ocorre pela baixa taxa de hidratação do cimento, pois maiores relações a/ag favorecem a hidratação. Anjos et al. (2012) descrevem que no ensaio de DRX, a hidratação do cimento está relacionada com a ausência de picos de C_2S e C_3S.

Figura 39 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,35 na idade de 28 dias

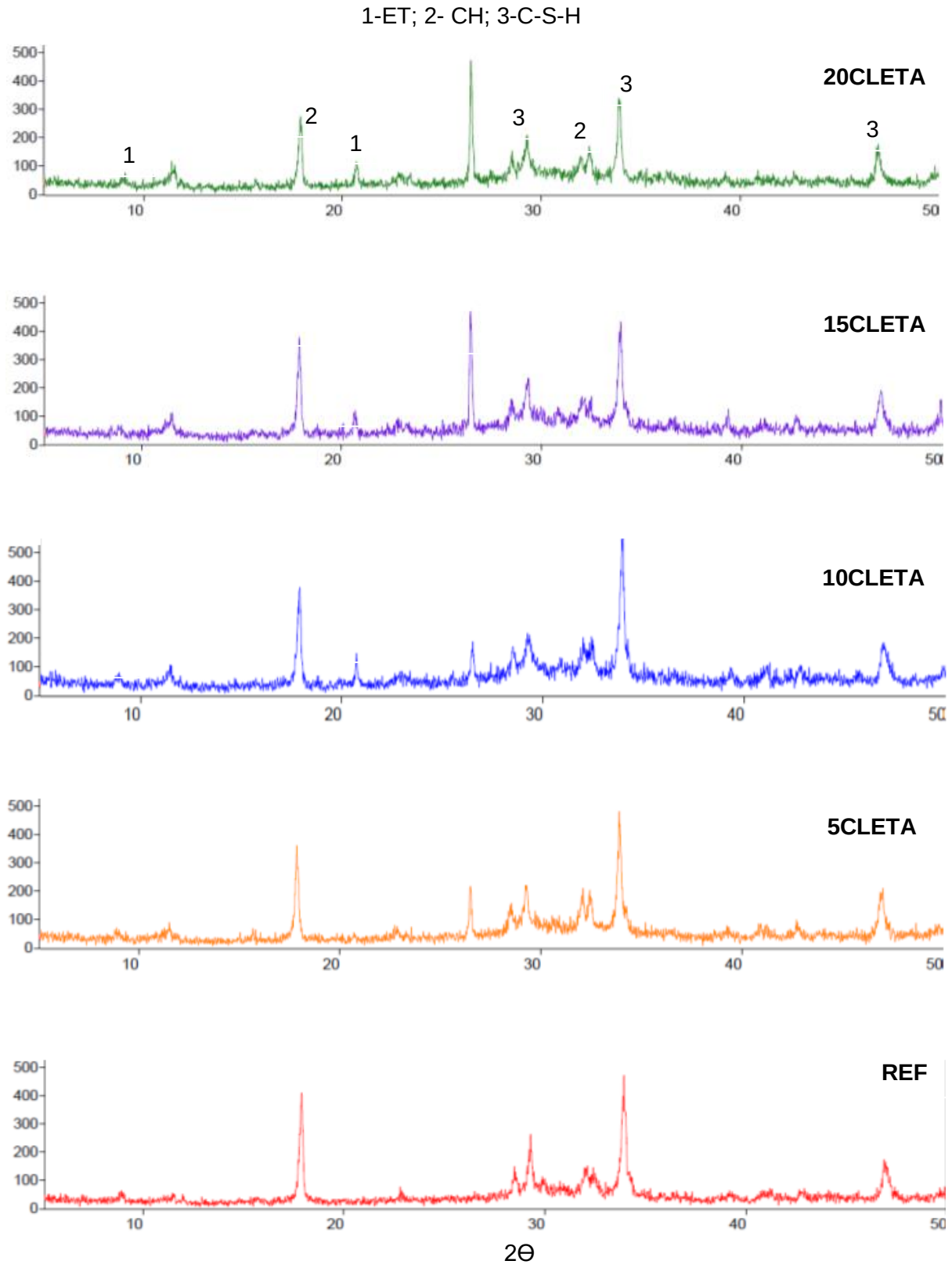
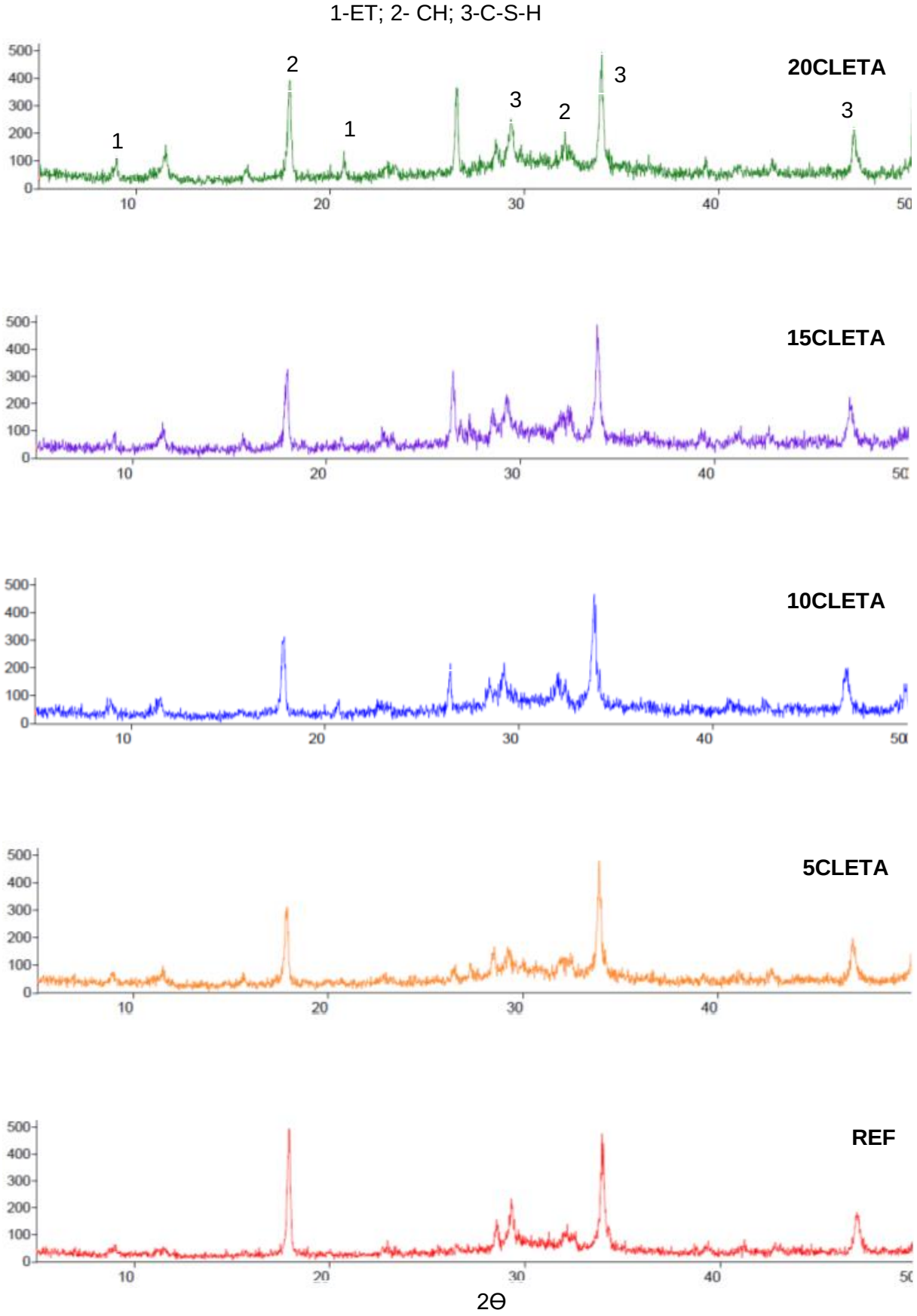


Figura 40 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,35 na idade de 91 dias



- **Relação a/ag 0,50**

Com o aumento da adição de a/ag de 0,35 para 0,50, o principal pico de CH, 2θ igual a 18°, apresentou, para o traço de REF, um pequeno aumento comparado com a relação a/ag de 0,35, como observado nas Figuras 41 e 42. À medida que o teor de CLETA foi aumentando, este valor foi reduzindo.

Assim como a relação a/ag de 0,35, a relação 0,50 apresentou picos de C_3S mais altos aos 2θ igual a 27°, tanto aos 28 como 91 dias de cura, na medida que o teor de adição mineral foi aumentando. Porém, estes apresentaram uma pequena diminuição aos 28 dias, em comparação com a relação 0,35, à medida que o teor de CLETA foi aumentando, o que está coerente, pois maiores relações de a/ag resultam em uma maior porosidade da pasta, havendo menor formação de cristais de C-S-H, devido ao menor teor de cimento.

Para a idade de 91 dias, é possível verificar picos mais altos de C_3S aos 2θ igual a 27° para os traços de 5CLETA e 10 CLETA em comparação ao traço de Ref. e em comparação aos mesmos teores aos 28 dias de cura. Para os traços de 15CLETA e 20 CLETA, estes picos foram mais altos, sugerindo um menor grau de hidratação, uma vez que o C_3S reage formando a portlandita, dados coerentes com a pesquisa de Tavares et al (2010) e Yen et al (2011).

Figura 41 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,50 na idade de 28 dias

1-ET; 2- CH; 3-C-S-H

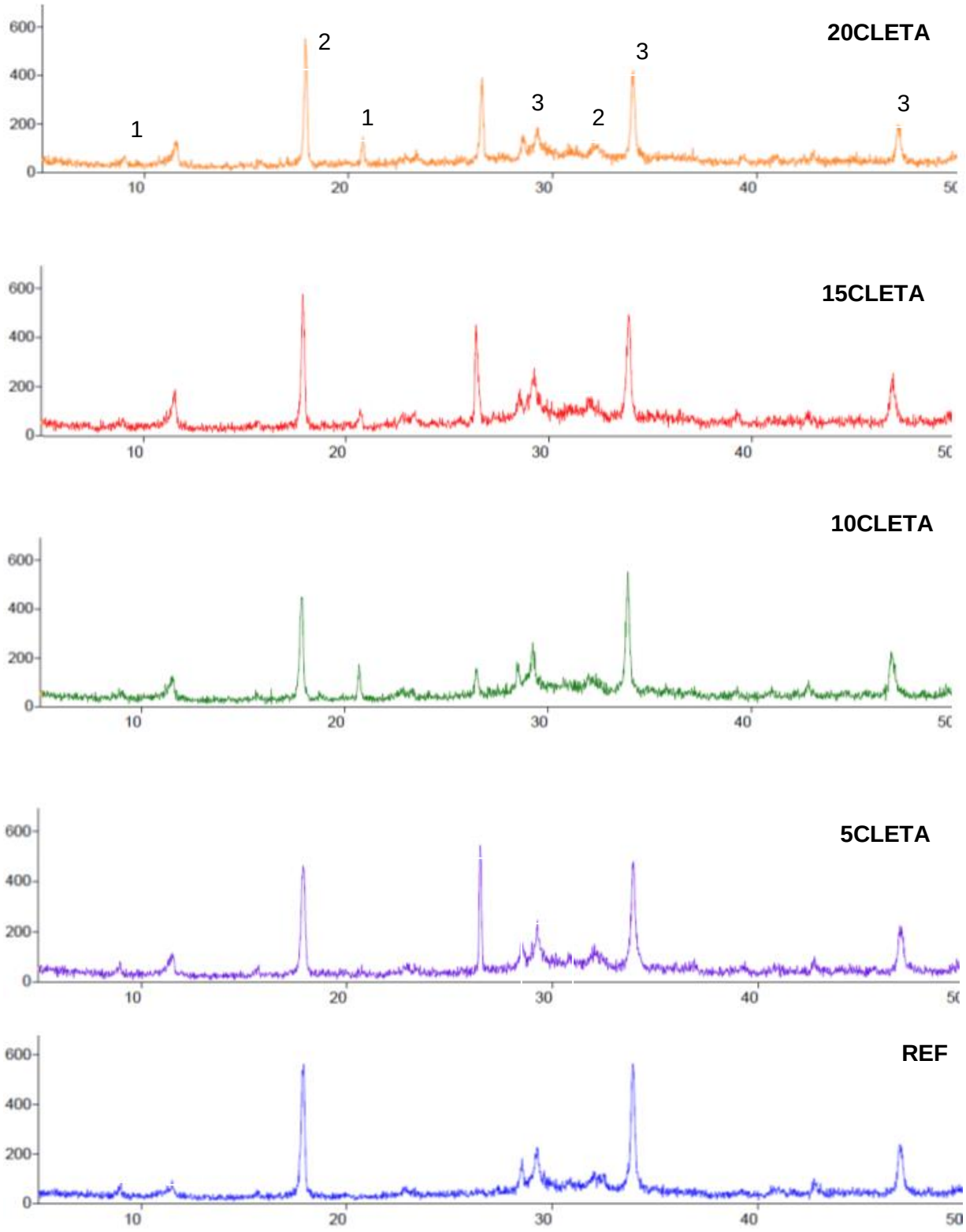
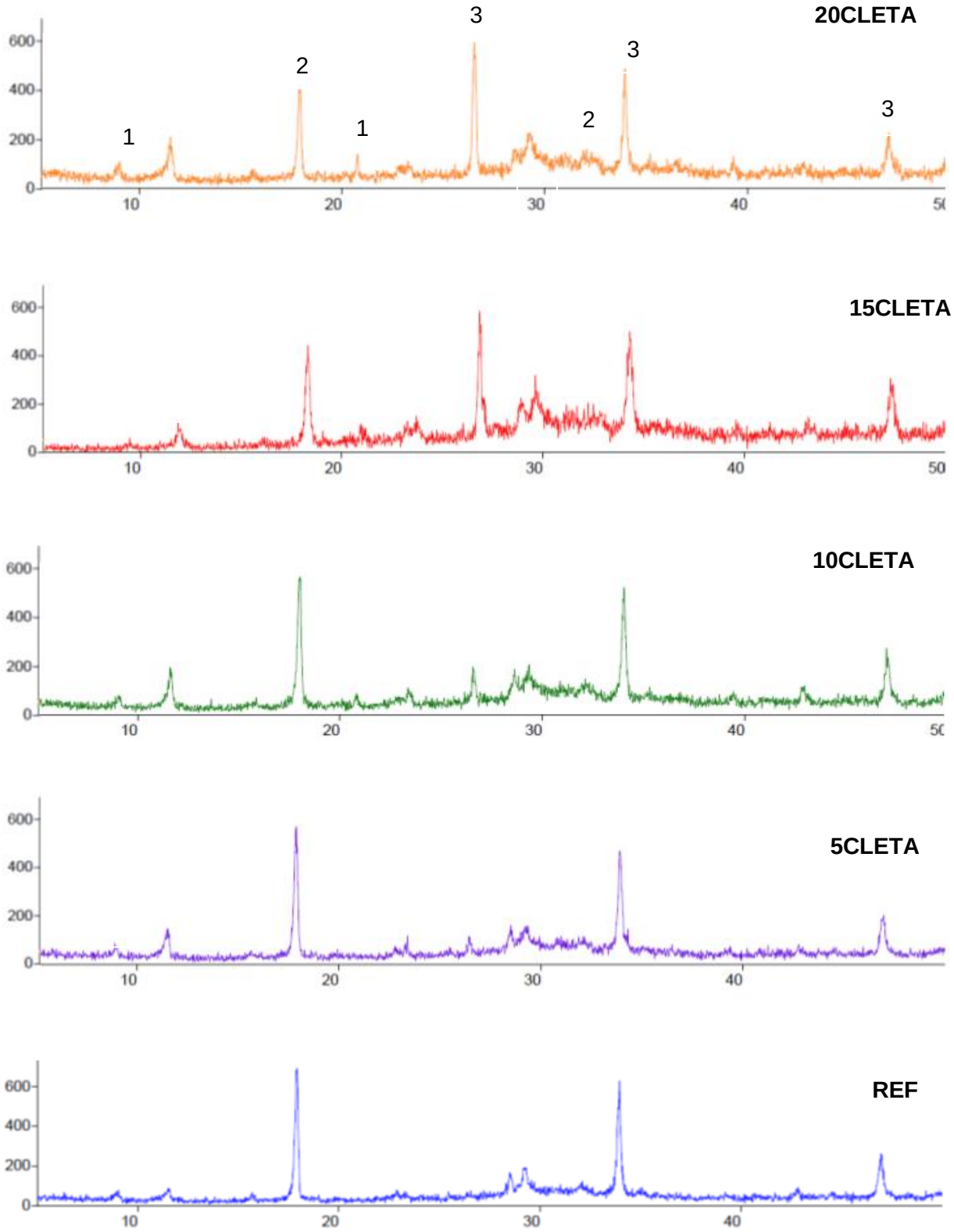


Figura 42 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,50 na idade de 91 dias

1- ET; 2- CH; 3-C-S-H



- **Relação a/ag 0,65**

Conforme a relação a/ag foi aumentando, o pico de alita [C_3S] (2θ = 34°) apresentou decréscimo em comparação às demais relações a/ag, como pode ser observado nas Figuras 43 e 44.

Teores mais elevados de CLETA, como adições minerais, favoreceram a diminuição do pico de CH (2θ = 18°), uma vez que este se combina com a sílica presente em grande quantidade no lodo de ETA, favorecendo as reações pozolânicas. Sendo assim, tem-se uma maior produção de C-S-H, mas cabe frisar que, este possui uma composição química diferenciada do C-S-H formado originalmente dos silicatos C_3S e C_2S e que, por sua vez, produzem silicatos hidratados quimicamente diferentes, dados coerentes, com os estudos de Duart (2008).

Quanto maior a relação a/ag, maior a quantidade de espaços livres nas pastas, consequentemente, ocorre um maior grau de hidratação, acarretando em maiores teores de C-S-H. Entretanto, o teor de cimento é menor, logo, a porcentagem de C-S-H também será menor, enquanto o índice de vazios aumenta consideravelmente.

Figura 43 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,65 na idade de 28 dias

1- ET; 2- CH; 3-C-S-H

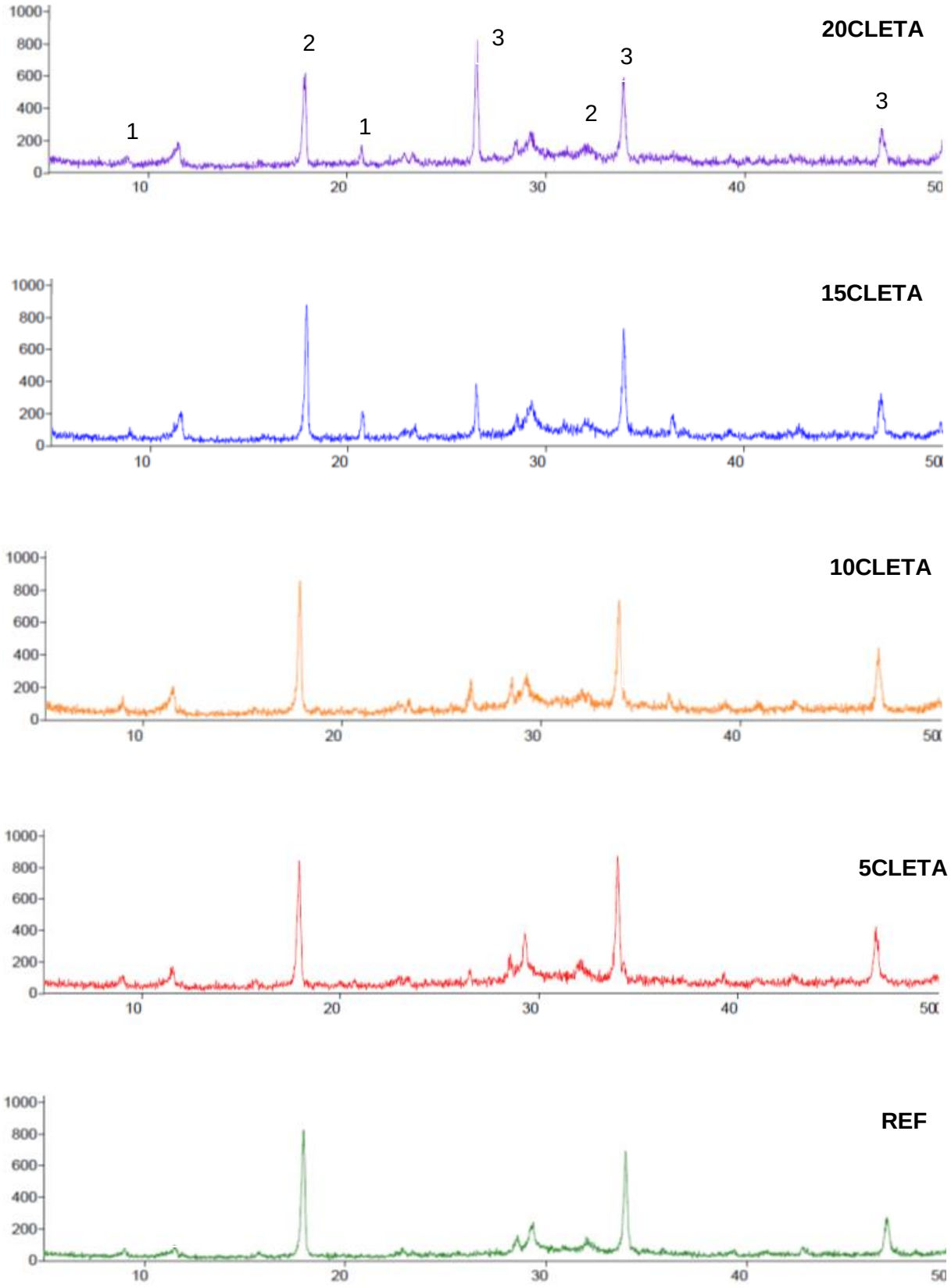
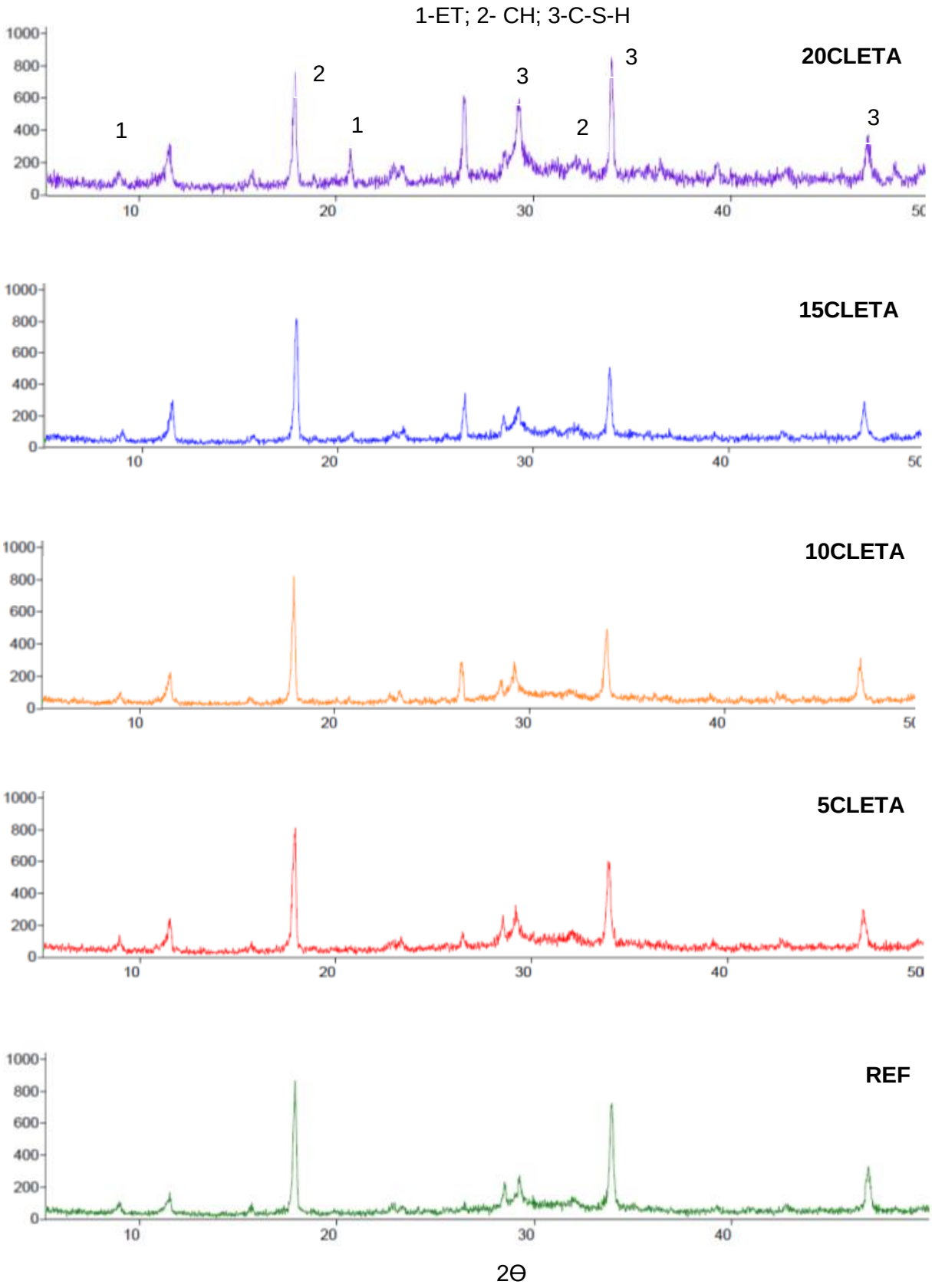


Figura 44 – Difração de Raio X com relação a/ag de 0,65 na idade de 91 dias



Duart (2008), ao analisar a microestrutura de concretos dosados com cinza de casca de arroz residual, sem controle de queima e sem moagem, em substituição ao cimento, verificou a diminuição do teor hidróxido de cálcio, devido à sua combinação com a sílica presente em grande quantidade na CCA, ocorrendo assim, uma reação pozolânica, a qual produz mais C-S-H.

Resultados semelhantes foram encontrados por Veiga (2011), ao substituir o CPB por teores de escória de alto-forno de 50% e 70% e o CPV-ARI por escória de alto-forno em 50%. Tanto para as amostras de cimento branco quanto cinza, ocorreu decréscimo nos picos de hidróxido de cálcio com o aumento do teor de escória.

Anjos et al. (2012) avaliaram a hidratação de misturas de cimento, com relação a/g de 0,30 (C100) e 0,70 (C100b) e substituições de 50% e 70% de cinzas volantes e metacaulim após 7 e 28 dias de cura. Os resultados de DRX indicaram picos de CH, ET, C, C-S-H, C_2S, C_3S e sílica. A amostra CV50 apresentou picos de portlandita menos intensos comparados às pastas C100 e C100b. A pasta CV50 apresenta picos de sílica (SiO_2) proveniente das CV, o que indica que ainda há CV na pasta sem reagir. Os autores verificaram, ainda, que os picos dos compostos hidratados são mais intensos na pasta C100 do que nas pastas C100b e CV50, o que indica maior hidratação da mesma.

Tironi et al (2014) analisaram o uso de duas argilas calcinadas como forma de substituição parcial do cimento Portland, em teores de substituição de 15% (15A1) e 30% (30A2), ao longo de 3, 7 e 28 dias de cura. Através de ensaios de DRX, os autores descobriram que a reação pozolânica entre o metacaulim e CH produz o C-S-H e algumas fases de aluminato hidratado, que dependem da quantidade de CH disponível. Em comparação ao traço de referência, ambas as amostras analisadas apresentaram picos de CH bem definidos. A intensidade dos picos de CH diminuiu com o avanço da idade, devido à reação pozolânica aumentar.

Rong e Sun (2015) analisaram o uso do metacaulim (MK) frente às propriedades mecânicas, estrutura dos poros e calor de hidratação na substituição do cimento em teores de 0%, 6%, 10% e 14% e relação a/ag fixa de 0,17 em comparação à sílica ativa (SA). Os difratogramas de DRX, aos 56 dias, indicaram que os produtos da reação do MK com CH foram, principalmente, o C-S-H e o silicato bi cálcico de alumínio hidratado (C_2ASH_8) e o produto da reação da SA foi o C-S-H. Os autores concluíram que o índice de reatividade pozolânica do MK foi 22,6% mais elevado do que a sílica ativa.

7.5 ÁGUA QUIMICAMENTE COMBINADA

Na Tabela 14 são apresentados os teores de água quimicamente combinada para as pastas investigadas com diferentes teores de CLETA e diferentes relações a/ag com tempo de cura de 28 e 91 dias.

Tabela 14 – Água combinada após 28 dias e 91 dias de cura

AMOSTRA	a/ag	28 dias (%)	91 dias (%)
REF	0,35	15,50	17,67
	0,50	15,83	19,84
	0,65	16,16	20,00
5% CLETA	0,35	14,83	17,33
	0,50	17,33	20,16
	0,65	17,66	20,50
10% CLETA	0,35	14,50	17,16
	0,50	17,83	19,16
	0,65	18,00	20,00
15% CLETA	0,35	14,16	17,00
	0,50	16,33	19,16
	0,65	17,66	19,83
20% CLETA	0,35	16,66	16,50
	0,50	17,00	19,50
	0,65	17,33	19,66
25% CLETA	0,35	16,16	17,83
	0,50	17,50	19,33
	0,65	18,00	19,50
30% CLETA	0,35	17,00	17,16
	0,50	18,16	19,16
	0,65	18,66	19,50

Nas Figuras 45 e 46, são apresentados os resultados, em forma gráfica, para água quimicamente combinada, com diferentes traços e relações a/ag aos 28 e 91 dias de cura.

Figura 45 – Água quimicamente combinada aos 28 dias para diferentes teores de CLETA e relações a/ag

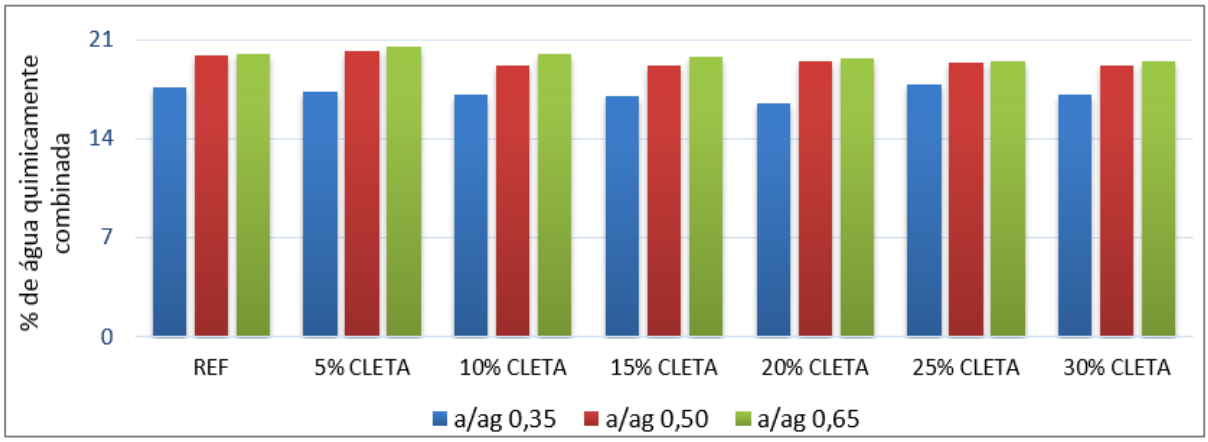
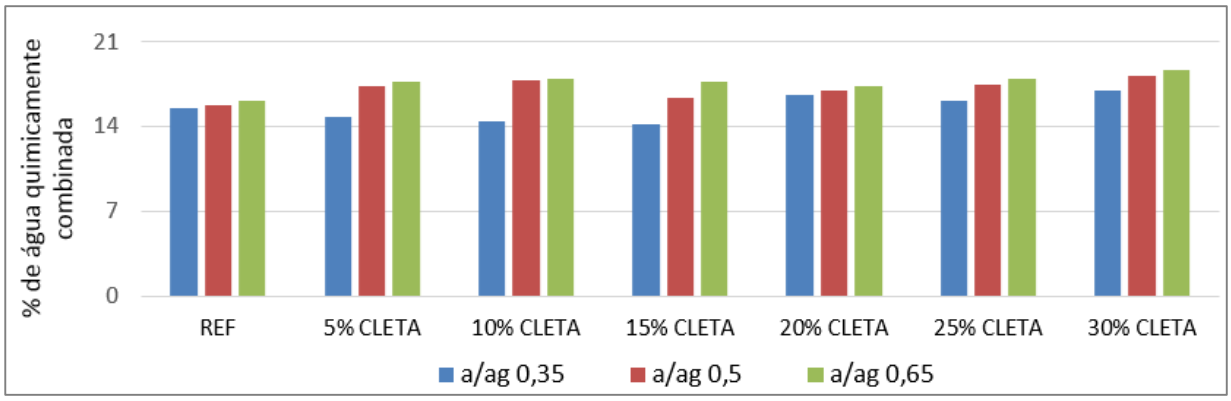


Figura 46 – Água quimicamente combinada aos 91 dias para diferentes teores de CLETA e relações a/ag



Constata-se, pela análise da Tabela 14, bem como das Figuras 45 e 46, que relações a/ag maiores proporcionam maior espaço livre entre as partículas, tanto aos 28 quanto aos 91 dias, o que proporciona maior porosidade e mais espaços para ocupação dos produtos hidratados, como é o caso do hidróxido de cálcio que, normalmente, forma-se em cristais de grandes dimensões (MEHTA e MONTEIRO, 2014). O contrário ocorre, quando se tem menores relações a/ag, pois os cristais hidratam-se em tamanhos menores, devido ao espaço livre ser menor – uma vez que

existe mais aglomerante – e, consequentemente, menor quantidade de água combinada, dados coerentes aos encontrados por Chen e Wu (2013).

Para a relação a/ag de 0,35, as amostras contendo CLETA (5%, 10% e 15% aos 28 dias e 5%, 10%, 15% e 20% aos 91 dias) apresentaram uma diminuição do teor de água combinada. Porém, para os teores de substituição de 20%, 25% e 30% aos 28 dias e (25% e 30%) aos 91 dias, apresentaram um aumento do teor de água combinada.

Para as relações a/ag de 0,50 e 0,65, aos 28 dias, todos os traços com CLETA apresentaram um aumento do teor de água combinada em relação ao traço de Ref. Já na idade dos 91 dias, um efeito contrário foi observado, ocorrendo uma diminuição (mesmo que pouco significativa) do teor de água combinada para ambas as relações, com exceção da amostra contendo 5% de CLETA como adição mineral, a qual apresentou um pequeno aumento.

7.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Com auxílio da termogravimetria, é possível quantificar os compostos hidratados nas pastas de cimento. À medida que ocorre um aumento contínuo da temperatura, reações típicas que ocorrem nas pastas de cimento são evidenciadas através das curvas TG/DTG. No anexo B, são apresentados, individualmente, todas as curvas TG/DTG das pastas hidratadas com 28 dias de idade de cura.

Quarcioni (2008), através das curvas TG/DTG, verificou eventos térmicos semelhantes para diferentes faixas de temperatura, uma vez que as temperaturas mínima e máxima são registradas, correspondendo ao início e fim do evento térmico para o mesmo conjunto de pastas de diferentes tempos de hidratação, e que variam para cada tipo de pasta.

O teor de água quimicamente combinada, refere-se à água de composição das fases hidratadas etringita, C-A-H e C-S-H. A perda do CH normalmente ocorre na faixa de 430-550ºC (BAERT et al, 2008). Tavares et al (2010) comentam que, entre 500 e 650ºC, ocorre a decomposição das fases carbonatos. A Tabela 15 apresenta os percentuais de perda de massa do $Ca(OH)_2$.

Tabela 15 – Perda da massa do $Ca(OH)_2$ aos 28 dias de idade

Mistura	**a/ag**	**$Ca(OH)_2$ %**
Ref	0,35	16,08
	0,50	19,88
	0,65	21,30
5% CLETA	0,35	15,04
	0,50	17,43
	0,65	18,66
10% CLETA	0,35	14,01
	0,50	16,40
	0,65	18,50
15% CLETA	0,35	12,39
	0,50	15,07
	0,65	15,97
20% CLETA	0,35	12,21
	0,50	14,01
	0,65	14,11

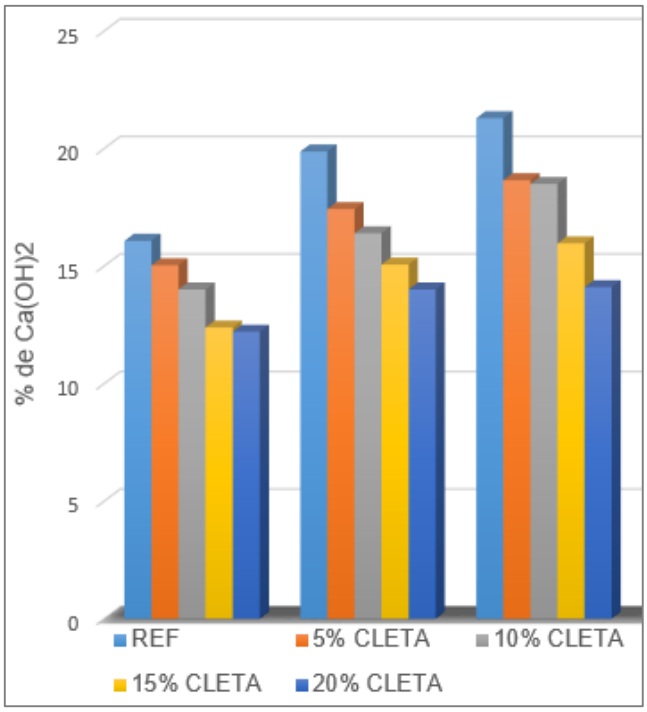
Analisando a Tabela 15, percebe-se que as amostras testadas apresentaram variações em relação à quantidade de cimento e o teor de adição nas pastas e da relação a/ag da mistura, ou seja, da quantidade de água disponível para a hidratação.

Através da Figura 47, é possível perceber que quanto maior a relação a/ag, maior a perda de massa de CH, bem como sua diminuição, à medida que o teor de CLETA aumenta.

Ao analisar os teores de CH, por meio de análise química e DRX, Isaia (1995) concluiu que ocorre aumento com a relação a/ag e diminuição com o aumento da idade de cura.

Esta perda de massa de CH e C-S-H pode estar relacionada com as reações pozolânicas e ao efeito diluição. Katsioti et al (2011) obtiveram resultados semelhantes, ressaltando que o consumo de portlandita, nas reações envolvendo a formação do sulfato de cálcio e etringita, podem provocar a perda de massa.

Figura 47 – Teor de $Ca(OH)_2$ livre nas pastas investigadas



Portanto, a eficiência da CLETA em relação à geração de produtos hidratados, está relacionada diretamente com a disponibilidade de hidróxido de cálcio na mistura (teor de substituição) e das características da pozolana (atividade pozolânica). Anjos et al (2012) ressaltam que esta eficiência influenciará as propriedades mecânicas, a estrutura de poros dos materiais cimentíceos e, consequentemente, a durabilidade desses materiais.

Gonçalves et al (2006) obtiveram resultados satisfatórios ao adotarem a técnica da análise térmica para avaliar o teor de água quimicamente combinada de hidratos, em pastas compostas por argila calcinada. Os autores concluíram que, a eficácia da argila calcinada em função dos produtos hidratados, varia de acordo com a disponibilidade de CH e da atividade pozolânica, as quais interferem nas propriedades mecânicas, estrutura dos poros dos materiais cimentícios e da durabilidade destes materiais. Conforme aumentou o teor de substituição, ocorreu uma redução do teor de água quimicamente combinada referente ao hidróxido de cálcio.

Tashima et al (2012) verificaram a influência do teor de substituição do cimento por CCA e SA. Os autores concluíram que, quanto maior o teor de substituição, maior a fixação de CH aos 14 e 28 dias de cura. Esta tendência não foi observada para

idades de cura menores (3 e 7 dias), fato explicado pelo efeito pozolânico e efeito partícula, fazendo com que haja valores aleatórios de fixação de cal. Aos 28 dias de cura, os autores verificaram que as pastas com adição da CCA apresentaram um maior consumo de CH em relação às pastas com SA, à medida que a porcentagem de pozolana aumenta.

Anjos et al (2012), através da avaliação dos perfis TG/DTG em amostras com substituição parcial (50 e 70%) do cimento por uma combinação de cinza volantes e metacaulim, verificaram reações típicas que ocorrem em pastas de cimento hidratadas, quando submetidas a um programa de aumento contínuo de temperatura. Na idade de cura aos 7 e 28 dias, ocorreram reações típicas semelhantes para os dois períodos, apresentando diferenças apenas no valor das perdas de massas verificadas para cada produto hidratado. Em se tratando do teor de água quimicamente combinada, as pastas com elevados teores de adições apresentaram um crescimento menor em comparação à pasta de referência, quando comparado aos 7 e aos 28 dias de cura, fato explicado pela pequena quantidade de cimento e elevada relação água-cimento existente nestas pastas, proporcionando menor quantidade de produtos hidratados e menores perdas de massa.

7.7 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

Os ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio foram realizados num equipamento da marca Micromeritics, modelo Autopore II 9220, à pressão de 414 MPa, permitindo a determinação de tamanho de poro de até 3nm.

Foi considerado um ângulo de contato de 130º e uma tensão superficial de mercúrio de $4{,}85 \times 10^{-1}$ N/m.

Os resultados dos ensaios de porosimetria de mercúrio são apresentados nas Figuras 48 a 50 e na Tabela 16. A partir destes resultados, foi possível determinar o diâmetro crítico, que é definido como a menor dimensão de poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra (Sato, 1998). O diâmetro crítico controla a transmissibilidade do material. O diâmetro crítico é aquele que, nos poros interconectados, permite a máxima percolação de espécies químicas através da pasta de cimento (ALIGIZAKI, 2006; WINLOW e DIAMOND, 1970 apud PIPILIKAKI e BEAZI-KATSIOTI, 2009).

Segundo Chen e Wu (2013), o diâmetro crítico diminui com o aumento da hidratação e aumenta com o aumento da relação a/agl. É assumido que o diâmetro crítico é, principalmente, controlado pelo espaçamento intergranular no momento da

pega. Portanto, uma alta relação a/agl gera um diâmetro crítico maior. Este espaçamento intergranular é reduzido ou subdividido durante a hidratação, provavelmente, pelo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), consequentemente, diminui o diâmetro crítico com o aumento da hidratação.

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 16, constata-se que, para todas as misturas, ocorreu um aumento nos valores de intrusão de mercúrio, porosidade, diâmetro médio, área de poro e diâmetro crítico com o aumento na relação a/ag. O aumento no teor de CLETA resultou em diminuição no valor do diâmetro crítico.

Figura 48 – Distribuição de tamanho de poros da mistura de Ref. e 5% de CLETA nas diferentes relações a/ag

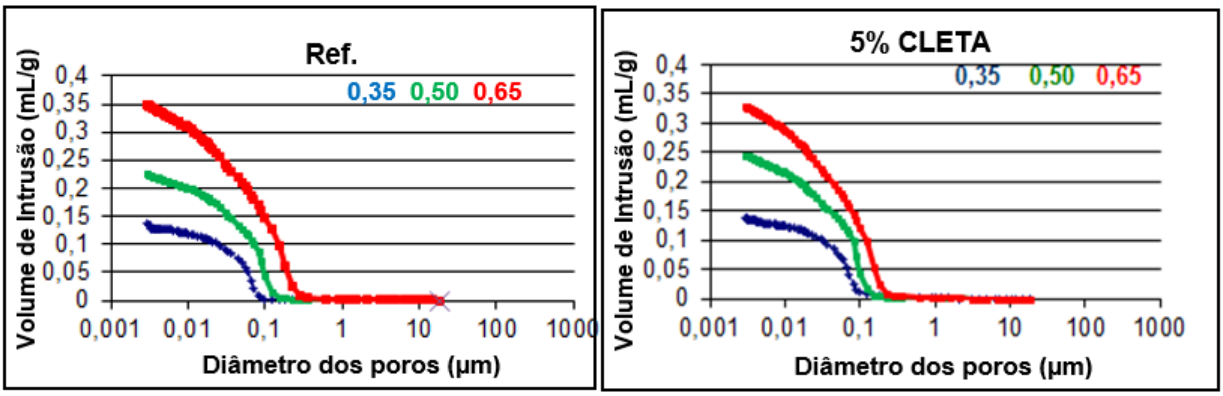


Figura 49 – Distribuição de tamanho de poros da mistura com 10% de CLETA e 15% de CLETA nas diferentes relações a/ag

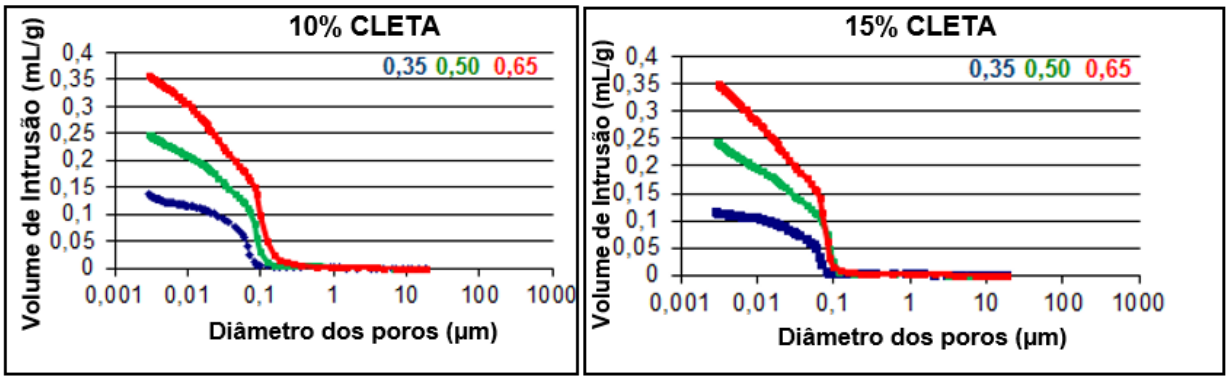


Figura 50 – Distribuição de tamanho de poros da mistura com 20% de CLETA nas diferentes relações a/ag

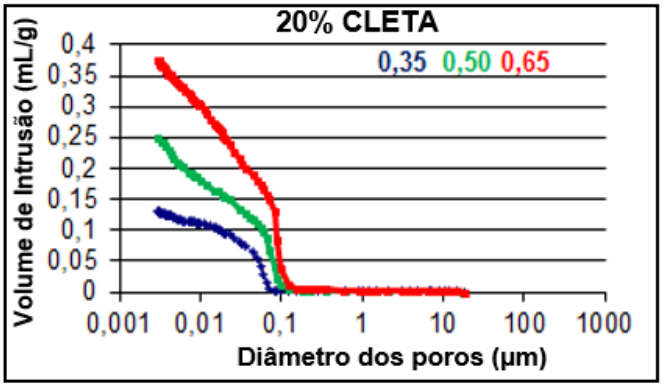


Tabela 16 – Volume parcial e total de intrusão, porosidade, diâmetro médio, área de poro, diâmetro crítico, resistência à compressão, para as três relações a/ag adotadas e misturas investigadas

Mistura	a/ag	Vol. Intru. mL/g	Porosidade (%)	Ø Médio (µm)	Área Poro (m^2/g)	Ø Crítico (µm)	Fc (MPa)	Vol intr. (0,01-10µm)
REF.	0,35	0,1355	23,79	0,0507	26,66	0,0603	54,7	0,1189
	0,50	0,2248	35,53	0,632	37,9	0,0905	40,7	0,1986
	0,65	0,3477	47,52	0,0786	55,89	0,1813	28,7	0,3073
5% CLETA	0,35	0,1385	23,94	0,0579	23,5	0,0724	56,5	0,1237
	0,50	0,2494	35,59	0,0639	44,26	0,0906	43,5	0,2149
	0,65	0,3289	42,06	0,0748	56,79	0,1208	34,5	0,2876
10% CLETA	0,35	0,1368	23,39	0,0534	30,33	0,0671	66,5	0,1159
	0,50	0,2475	35,05	0,0581	50,58	0,0905	44	0,2095
	0,65	0,3566	44,13	0,0608	69,297	0,1006	36	0,3045
15% CLETA	0,35	0,1141	19,91	0,0553	19,35	0,0603	67	0,1041
	0,50	0,2446	34,99	0,0514	59,2	0,0724	48,5	0,1961
	0,65	0,3515	43,93	0,0462	85,09	0,0824	35,5	0,2801
20% CLETA	0,35	0,1301	22,2	0,0459	28,71	0,0603	69	0,1097
	0,50	0,2489	35,84	0,0379	75,34	0,0725	45,6	0,181
	0,65	0,3743	44,55	0,0473	90,21	0,0905	32,2	0,3003

Quando comparado à mistura de referência, o aumento no teor de CLETA resultou em valores de intrusão de mercúrio e porosidade semelhantes, embora constate-se aumento na área total de poros, devido à alteração na distribuição de tamanho dos poros. Esses resultados estão de acordo com os relatados por Tironi et al (2014), que verificaram que as argilas calcinadas apresentam um maior teor de caulinita e estrutura desordenada, conferindo maior reatividade pozolânica e redução na quantidade de poros de maiores dimensões, ou seja, promovem um refinamento nos poros. Contudo, Castillo et al (2010) investigaram dois tipos de argila calcinada, com teores de sílica de 58% e 44%, e observaram diminuição na porosidade total, tanto aos 7 como aos 28 dias, com o aumento no teor de substituição.

Na Tabela 17 são apresentados os volumes dos poros (mm^3/g) para as distribuições de tamanho de poros, conforme proposto por Tironi et al (2014), considerando o diâmetro do poro, e não o raio, para todas as misturas investigadas e as relações a/ag adotadas.

Tabela 17 – Volume dos poros (mm^3/g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros

(continua)

	A	B	C	D	E	F	G		
a/ag 0,35	**3-5nm**	**5-25nm**	**25-50nm**	**50-100nm**	**100-300nm**	**300-600nm**	**600-1000nm**	**A+B**	**A+B+C**
Ref	7,76	29,7	31,66	63,96	1,18	0,33	0,3	37,46	69,1
5%	7,88	24,02	29,1	66	8,34	1,25	0,66	31,9	61,0
10%	14,44	25,45	26,64	65,15	2,51	1,32	0,49	35,89	62,53
15%	14,31	25,85	23,1	57,3	1,33	0,41	0,28	40,16	63,26
20%	15,51	31,7	32,92	52,97	0,74	0,31	0,23	46,21	79,13

	A	B	C	D	E	F	G		
a/ag 0,50	**3-5nm**	**5-25nm**	**25-50nm**	**50-100nm**	**100-300nm**	**300-600nm**	**600-1000nm**	**A+B**	**A+B+C**
Ref	10,9	48,7	38,5	83,4	40,3	0,73	0,51	59,6	98,1
5%	13,3	59,65	36,4	91,7	41,2	1,3	0,63	72,95	109
10%	17,8	61,7	36,2	100,6	25,52	1,42	0,9	79,5	116
15%	23,6	66,4	32,64	97,14	20,9	0,66	0,53	90	123
20%	38,9	69,9	30,5	98,7	8,2	0,34	0,47	108,8	139

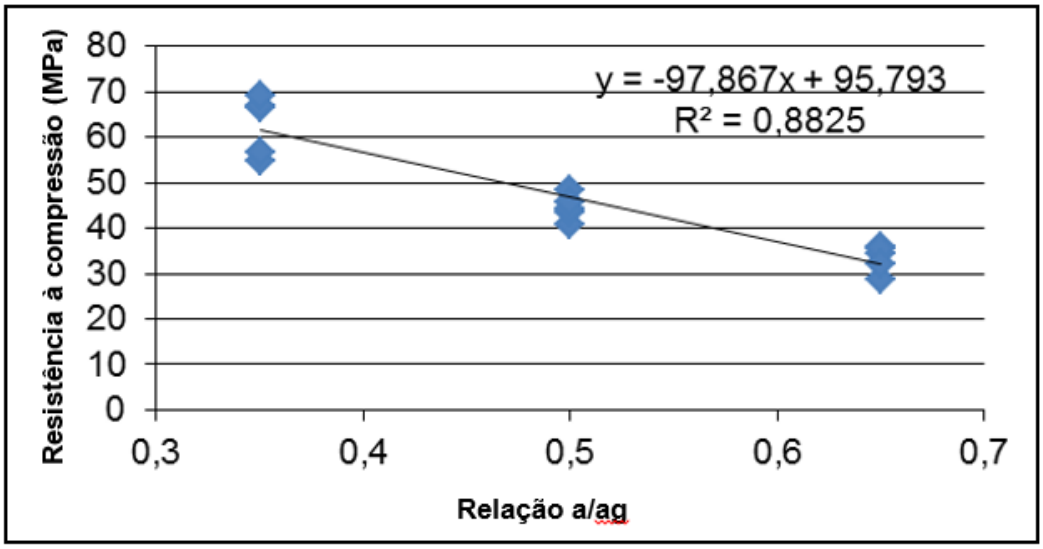
(conclusão)

	A	B	C	D	E	F	G		
a/ag 0,65	**3-5nm**	**5-25nm**	**25-50nm**	**50-100nm**	**100-300nm**	**300-600nm**	**600-1000nm**	**A+B**	**A+B+C**
Ref	16,8	76,4	46	60,5	138,4	7,2	0,76	93,2	139
5%	16,4	80,8	45,7	62,7	118,1	2,11	0,84	97,2	143
10%	21	98	46,8	92,6	87,7	6,5	1,22	119	166
15%	28,6	110,4	45,6	150	13,2	1	0,52	139	185
20%	33,2	113,7	47,7	143,1	32,7	1	0,52	146,9	195

Verifica-se, para todas as relações a/ag, que o aumento no teor de CLETA, quando comparado à mistura de referência, resultou, de um modo geral, em aumento no volume de poros, mm^3/g, nas faixas A+B e A+B+C. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), capilares maiores que 50nm, denominados macroporos, são considerados os mais nocivos quanto ao transporte de massa, enquanto que poros menores que 50nm, denominados microporos, interferem mais na retração por secagem e na fluência. Essa alteração na estrutura de poros, com consequente deslocamento da curva de distribuição de tamanho dos poros no sentido dos poros menores, evidencia o refinamento destes e já foi constatado por vários pesquisadores (JAMBOR (1990); TALBOT et al (1995); SARKAR (1995); LANG e GEISELER (1997); SARKAR (2001); LI et al (2010); TIRONI et al (2014), sendo dependente entre outras, das características químicas, mineralógicas, finura e história térmica da adição.

Na Tabela 16 são apresentados, também, os valores de resistência à compressão em concretos confeccionados com esses materiais e mesmas relações a/ag. Esses dados fazem parte da dissertação de Amaral (2015). Assim, na Figura 51, estes dados são relacionados com a relação a/ag.

Figura 51 – Correlação entre os valores de resistência à compressão e as relações a/ag



7.8 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

Os dados coletados nos diferentes ensaios foram analisados de maneira integrada, visando a complementação dos estudos do presente trabalho. Assim, procedeu-se o cruzamento dos resultados de análise termogravimétrica e DRX; resistência à compressão com o teor de CH; Água Quimicamente Combinada com o Volume Total Intrudido; Água Quimicamente Combinada com a Resistência à compressão; Volume Total Intrudido com a Resistência à compressão. O coeficiente de determinação entre as variáveis auxilia na compreensão de como estas interatuam entre si.

7.8.1 Comparação entre DRX e análise térmica

Conforme apresentado na Tabela 16, as análises termogravimétricas indicaram que, quanto maior a relação a/ag, maior a perda de massa dos picos endotérmicos de CH, bem como a diminuição à medida que o teor de CLETA aumenta.

Estes mesmos resultados foram encontrados nas análises de DRX, sendo possível visualizar uma certa redução do teor de $Ca(OH)_2$. Katsioti et al (2011), sugerem que esta redução do CH está relacionado com o consumo para a formação de C-S-H secundário que, por sua vez, é responsável pelo refinamento dos poros.

Ramachandran (2001) descreve que, nas curvas DTA, entre 120°C-130°C e 140°C-170°C, pode ocorrer a desidratação da etringita e do sulfato de cálcio. Pelas curvas DTA apresentadas no Anexo A, aos 28 dias de cura, percebe-se que, à medida que se aumenta o teor de CLETA, estas vão reduzindo. Dados semelhantes foram encontrados na análise de DRX.

7.8.2 Comparação entre resistência à compressão e Teor de CH

Nessa análise verifica-se a relação entre a resistência à compressão (tabela 16) e o teor de CH (tabela 15). Os parâmetros relacionados estão representados na Figura 52 e as equações das curvas e os coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 18, sendo considerados três pontos para cada traço, correspondentes as relações a/ag de 0,35, 0,50 e 0,65.

Figura 52 – Resistência à compressão versus teor de CH

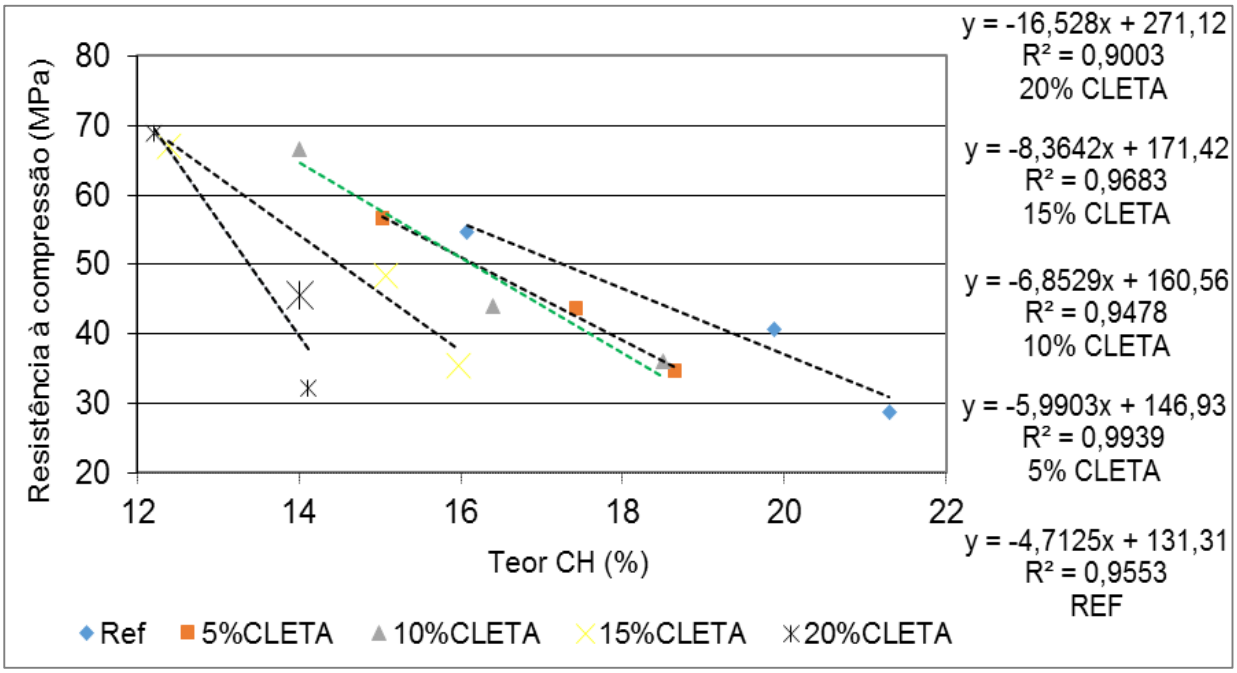


Tabela 18 – Relação entre valores de CH e resistência à compressão

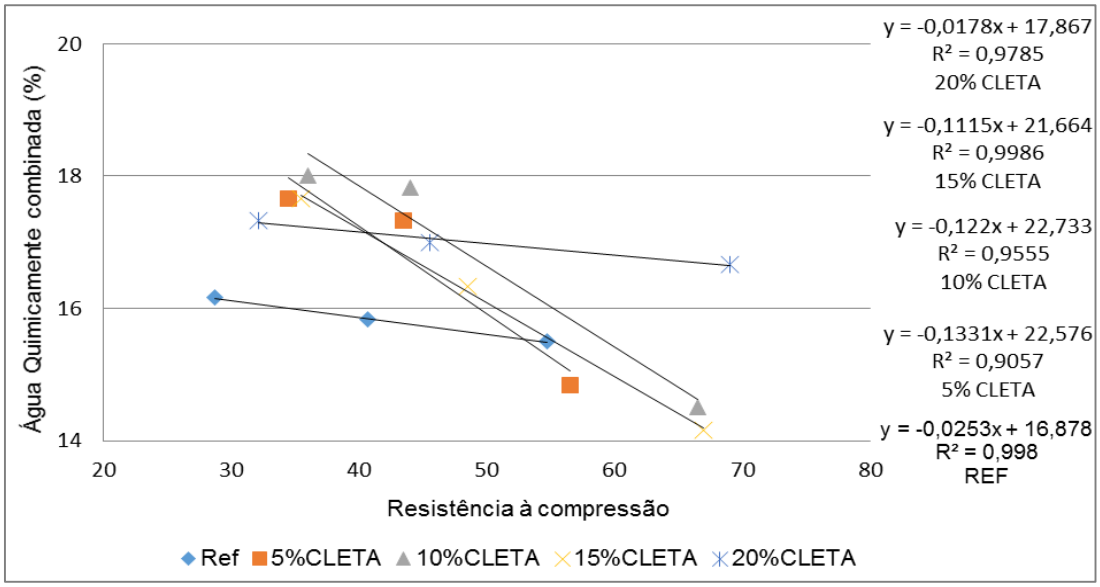
TRAÇO	Equação	Coef. Correlação
Ref	Y = -4,7125 x + 131,31	R^2 = 0,9553
5% CLETA	Y = -5,9903x + 146,93	R^2 = 0,9939
10% CLETA	Y = -6,8529x + 160,56	R^2 = 0,9478
15% CLETA	Y = -8,3642 + 171,42	R^2 = 0,9683
20% CLETA	Y= -16,528x + 271,12	R^2 = 0,9003

Analisando a Figura 52 e Tabela 18, é possível perceber que todas as amostras apresentaram aumento da resistência à compressão e do teor de CH, à medida que a relação a/ag diminui. Conforme o teor de CLETA foi aumentando, o teor de CH diminuiu, formando maiores teores de C-S-H secundário.

7.8.3 Água Quimicamente Combinada e Resistência à compressão

O crescimento dos teores de água quimicamente combinada está relacionado com o crescimento da porosidade, principalmente, nas amostras contendo CLETA como adição mineral, como visto anteriormente. Pode-se dizer, então, que quanto maior o teor de água quimicamente combinada, maior a porosidade. Sendo assim, o aumento da resistência à compressão é resultado da menor porosidade das amostras, quanto menor a relação a/c, maior a resistência, conforme Figura 53, a qual apresenta a correlação entre água quimicamente combinada e resistência à compressão, cujos valores constam na Tabela 16.

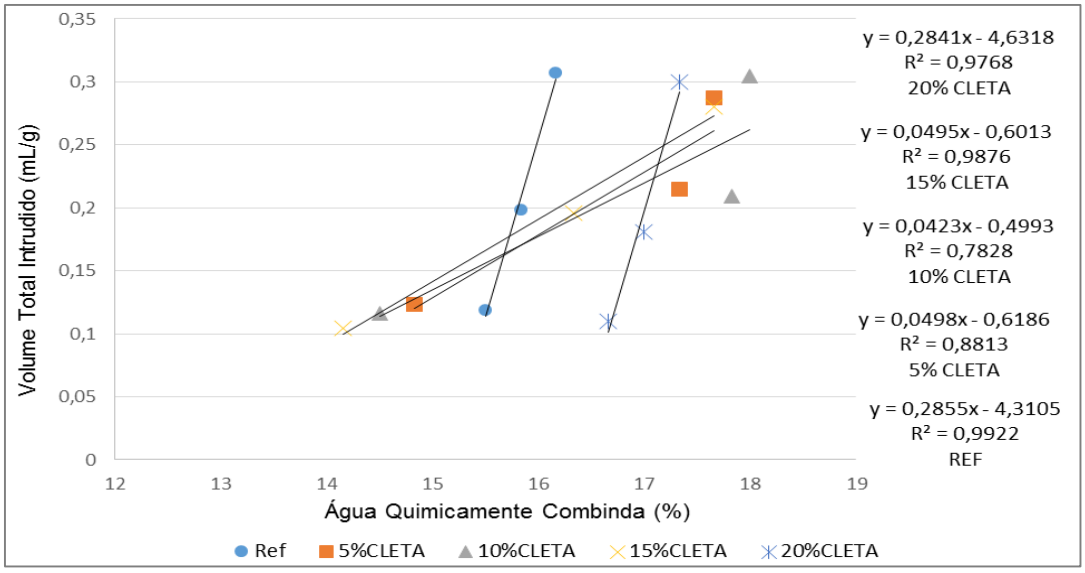
Figura 53 – Água quimicamente combinada versus resistência à compressão



7.8.4 Água Quimicamente Combinada e Volume Total Intrudido

A Figura 54 apresenta a relação entre a água quimicamente combinada e o volume total intrudido. É possível verificar que, a medida que aumenta a relação a/ag, ocorreu o aumento (tabela 16) do volume total intrudido, bem como o teor de água quimicamente combinada (tabela 14) para todos os traços.

Figura 54 – Volume Total de intrusão de mercúrio versus água quimicamente combinada



O traço de Ref. (100 CP-ARI) e 20% de CLETA apresentaram valores crescentes bastante expressivos ao analisar o volume total intrudido com o aumento da relação a/ag. Mas, em se tratando do teor de água quimicamente combinada, estas não apresentaram variações muito acentuadas.

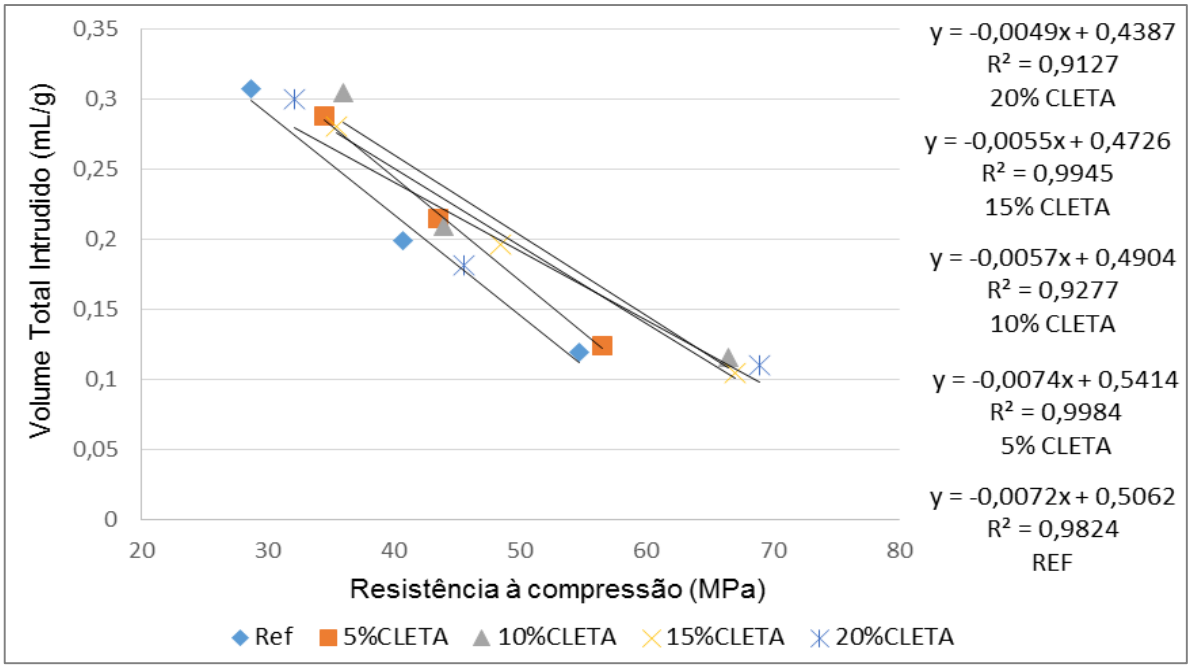
Nessas misturas, o aumento da relação a/ag teve uma influência maior no volume de mercúrio intrudido do que na quantidade de água combinada.

Os demais traços compostos por CLETA tiveram um comportamento diferente do traço de Ref., sendo possível perceber que, junto com o crescimento dos teores de água quimicamente combinada, ocorreu o aumento do volume total intrudido.

7.8.5 Volume total intrudido e resistência à compressão

A Figura 55 apresenta a relação entre o volume total intrudido e a resistência à compressão. As misturas investigadas possuem diferenças na distribuição do tamanho de seus poros. Percebe-se que, para um mesmo volume de mercúrio intrudido, obtém-se diferentes valores de resistência à compressão, dados que vão ao encontro dos relatados por Nunes (2014).

Figura 55 – Coeficiente de determinação entre volume total intrudido e resistência à compressão



8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa visou analisar a hidratação do cimento Portland e a microestrutura de pastas de cimento, quando parte deste é substituído pela cinza de lodo de estação de tratamento água (CLETA), em teores que variaram entre 5% e 30%. Para tal, foram moldadas pastas de cimento com diferentes teores de CLETA e três diferentes relações água/aglomerante (0,35, 0,50 e 0,65), bem como uma amostra de referência, 100% CPV-ARI. Após cumprido o período de cura úmida, realizou-se ensaios de tempo de pega, calorimetria, água quimicamente combinada, análise termogravimétrica, potencial de Hidrogênio, condutividade elétrica, difração de Raios-X e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.

Os resultados de condutividade elétrica e pH apresentaram variações em função do teor de CLETA adotado, do tempo de cura e da relação a/ag. Nas amostras com menor relação a/ag, as concentrações dos íons presentes na pasta de cimento foram maiores, acarretando em valores mais elevados da condutividade elétrica e pH.

A substituição parcial do cimento CPV-ARI por CLETA resultou em uma diminuição da condutividade elétrica com o aumento do tempo de cura. Este fato explica-se devido à diminuição do teor de álcalis da solução dos poros e às modificações na estrutura dos poros com o aumento do teor de CLETA, tornando a pasta mais densa. Outro fator relacionado é quanto ao maior consumo de CH, formando o C-S-H adicional, fixando os álcalis, resultando em uma menor quantidade desses íons livres na solução aquosa dos poros das pastas investigadas.

As curvas da taxa de calor de hidratação acumuladas indicaram que, no período de indução, os picos de energia gerados aumentam à medida que o teor de CLETA aumenta. No período de aceleração e desaceleração, teores mais elevados de CLETA (15%, 20%, 25% e 30%) proporcionaram uma diminuição da taxa de calor de hidratação comparado à pasta de referência, fato explicado pela menor formação de C-S-H, oriundo da hidratação da alita (C_3S), presente apenas no período de aceleração. Já, para o período de desaceleração, ocorreu a conversão da fase AFt para a fase AFm, reduzindo o teor de etringita na pasta.

À medida que o teor de substituição do cimento por CLETA aumentou, percebeu-se um aumento do intervalo do tempo de início e fim de pega. As pastas

compostas com menores teores de CLETA apresentaram início do tempo de pega mais rápido.

O ensaio de água quimicamente combinada revelou que esta varia de acordo com o teor de substituição do cimento por CLETA, da relação a/ag e do tempo de cura. Relações a/ag maiores proporcionam maior espaço livre entre as partículas, o que acaba proporcionando maior porosidade e mais espaços para deposição dos produtos hidratados. É o caso do hidróxido de cálcio que, normalmente, forma-se em cristais de grandes dimensões.

Os ensaios de DRX revelaram que o aumento da adição de a/ag de 0,35 para 0,50, o principal pico de CH, (2θ igual a 18°), apresentou um aumento em comparação ao traço de referência com a relação a/ag de 0,35. À medida que o teor de CLETA foi aumentando, a altura deste pico foi reduzindo, indicativo da baixa taxa de hidratação do cimento.

Quando a relação a/ag aumentou de 0,50 para 0,65, o pico de CH (2θ igual a 18°) apresentou decréscimo, devido estes se combinarem com a sílica, presente em grande quantidade no lodo de ETA, favorecendo as reações pozolânicas. Para relação 0,65, os picos de C-S-H foram maiores com o aumento do teor de CLETA em praticamente todas as pastas investigadas.

Os ensaios de água quimicamente combinada revelaram que a medida que ocorreu o aumento da substituição de CLETA, as pastas apresentaram perda de massa superior à pasta de referência, fato explicado devido a reação pozolânica da CLETA com o hidróxido de cálcio presente na mistura e à redução da fração de cimento, uma vez que, uma menor quantidade de cimento e relação água-cimento, proporciona uma menor quantidade de produtos hidratados e, consequentemente, menores perdas de massa.

Em relação à perda de massa relacionada com o consumo de CH, as amostras testadas apresentaram maiores variações conforme a relação a/ag aumentou e diminuição da massa à medida que o teor de CLETA foi aumentando.

Por meio do ensaio de PIM, foi observado que o volume de intrusão de mercúrio aumentou com o aumento do teor de CLETA, indicando um aumento na porosidade da pasta cimentícea. A maior variação foi verificada para as amostras com relação a/ag de 0,65, havendo uma grande variação no volume dos poros, especialmente para as misturas com teores de 15% e 20% de CLETA, onde ocorreu uma diminuição no

volume de poros maiores (> 50nm) e um acréscimo no volume de poros menores (< 50nm), indicando o refinamento dos poros.

A análise conjunta dos ensaios de DRX e termogravimetria, indicaram redução dos valores de CH à medida que a relação a/ag e os teores de substituição da CLETA aumentaram, fato relacionado com a formação do C-S-H secundário.

A integração dos resultados revelou, também, que o volume total intrudido e da água quimicamente combinada apresentaram variações com relação à a/ag, principalmente, para as amostras de 5%, 10% e 15% de CLETA.

A relação entre o volume total intrudido e a resistência à compressão revelaram que, para um mesmo volume de mercúrio intrudido, obtém-se diferentes valores de resistência à compressão. Fatores como tipo e propriedades dos produtos de hidratação, as proporções nas pastas e as diferentes capacidades de ligação modificaram a estrutura dos poros à medida que aumentou o teor de CLETA, logo, as reações pozolânicas provocaram diferentes refinamentos dos poros, de acordo com o teor de sílica amorfa e CH.

8.1 ESTUDOS FUTUROS

Com o objetivo de analisar a viabilidade técnica do uso da cinza de lodo de ETA como adição mineral e dando continuidade deste trabalho, sugere-se o estudo de outras propriedades relacionadas a durabilidade do concreto e mencionadas a seguir.

- Penetração de cloretos;
- Teor de cloretos fixados;
- Carbonatação;
- Resistência a sulfatos;
- Permeabilidade ao oxigênio.

REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial: NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.

____. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.

____. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

____. **NBR 10004**: resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004c.

____. **NBR 12653**: materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.

____**. NBR 12655**: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle e recebimento - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

____. **NBR NM 65**: cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

ABELL, A. B.; WILLIS, K. L.; LANGE D. A. Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. **J Colloid Interface Sci**, v. 211(1), p. 39–44, 1999.

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.18, n.2, p.115-122, abr./jun. 2013.

AÏTCIN, P.C. **Concreto de Alto Desempenho**. 1. ed, São Paulo: Pini, 1998.

ALIGIZAKI, KALLIOPI, K. Pore structure of cement-based materials: testing interprepation and requirements. **Modern concrete technology series**; v 12. London; New York Taylor & Francis, 2006.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide – metakaolin solid mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 23-30, 2001.

ALVES, C. **Tratamento de Águas de Abastecimento**. Publindústria, 3. ed. Porto, 2010.

AMARAL, F. D. **Resistividade elétrica e absorção capilar de concretos compostos com cinza de lodo de ETA.** Santa Maria, 2015, 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

ANDRADE, C. Types of models of service life of reinforcement: the case of the resistivity. **Concrete Research Letters**, v.1, n.2, Jun. 2010.

ANJOS, M. A.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. **Materials Science and Engineering**, v. 529, p. 49-54, 2011.

ANJOS, M. A. S; CAMÕES, A; JESUS, C; DUARTE, F. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. **Engenharia Civil**, n. 44, p. 41-48, 2012.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry.** Oxford University Press, New York, 1998.

BAERT, G., HOSTE, S., SCHUTTEr, G. e BELIE, N. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94 (2), p. 485-492, 2008.

BARBOSA, R. M.; POVINIELLI, J.; ROCHA, O.; ESPÍNDOLA, E. L. G. **A toxicidade de dejetos (lodos) de estações de tratamento de água: daphnia similis (cladocera, crustácea).** In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27. 2001.

BENHELAL, E.; ZAHEDI, G.; SHAMSAEI, E.; BAHADORI, A. Global strategies and potentials to curb CO_2 emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142-161, 2013.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. 2007. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BEZERRA, I. M. T. **Cinza de casca de arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PR, 2010.

BLACK, L.; GARBEV, K.; STEMMERMANN, P.; HALLAM, K. R.; ALLEN, G. C. Characterisation of crystalline CSH phases by X-ray photoelectron spectroscopy**.** **Cement and concrete research**, v. 33 (6), p. 899-911, 2003.

BONAVETTI, V.; DONZA, H.; MENÉNDEZ, G.; CABRERA, O.; IRASSAR, E. F. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. **Cement and concrete research**, v. 33, p. 865-871, 2003.

BOUGARA, A.; LYNSDALE, C.; MILESTONE, N. B. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. **Cement and concrete research**, v. 32, p.319-324 2010.

BRANDSTETR, J.; POLCER, J.; KRATYÝ, J.; HOLESINSKÝ, R.; HAVLICA, J. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration

behaviour of cementitious systems. **Cement and Concrete Research,** v. 31, p. 941-947, 2001.

BRASIL. Portaria M.S. Nº 518 DE 25 de março de 2004. Dispõe sobre os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Ministério da Saúde**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Ministério da Saúde**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Capítulo IV.

BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41 p. 1208-1223, 2011.

CASCUDO, O. **O controle da Corrosão de Armaduras em Concreto, Inspeção e Técnicas Eletroquímicas.** PINI, 1997.

CASTILLO, R.; FERNÁNDEZ, R.; ANTONI, M.; SCRIVENER, K.; ALUJAS, A.; MARTIRENA, J.F. Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. **Revista Ingeniería de Construcción**, Santiago, v. 25, n. 3, p. 329-352, dez. 2010.

CHEN, X.; WU, S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. **Construction and Building Materials**, n. 38, p. 804-812, 2013.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil nº 92, Brasília (DF); 16 maio de 2011.

CORDEIRO, J. S. **Gerenciamento de Lodo de ETAs – Remoção de água, através de leitos de secagem e codisposição da fase sólida em matrizes de cimento e resíduos da construção civil.** São Carlos: UFSCar / FINEP, 145 p. Relatório Técnico PROSAB 2, 2000.

CORDEIRO, J. S. **Importância do Tratamento e Disposição Final Adequado dos Lodos de ETAs**. In: REALI, M. A. P. Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final do Lodo de ETA. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p 1-18.

CORDEIRO, G. C; FREITAS, J. R; SILVOSO, M. M. Estudo da hidratação de Pastas com Substituição Parcial de Cimento Portland por Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar. Congresso Brasileiro do Concreto. 55. IBRACON, **Anais...** outubro de 2013 a.

CORDEIRO, G. C; SALES, C. P; ANDREÃO, P. V. Influência da Substituição Parcial de Cimento Portland por Cinza do Capim Elefante no Tempo de Pega e nas Propriedades Mecânicas de um concreto convencional. In: Congresso Brasileiro do Concreto. IBRACON, 55. **Anais...** outubro de 2013 b.

COSTA E SILVA, A. J. da; BARBOSA. F. R.; MOTA, J. M. F.; FILHO, J. O. V. Influência da temperatura na evolução da resistência à compressão do cimento Portland. In: Congresso Brasileiro do Concreto. 51. IBRACON, **Anais…** outubro de 2009.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Second edition. United States of America, Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.

CUSSON D., HOOGEVEEN T. Internally-cured-high-performance concrete under restrained shrinkage and creep. In: Concreep – 7 Workshop on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures, 2005, Nantes. **Proceedings**, p. 579-584.

CYBIS, L. F.; DOS SANTOS, C. V. J. **Aplicação das técnicas de produção mais limpas na indústria da construção civil – estudo de caso.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21. 2001.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais para Concreto Estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, p. 345-379, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. IBRACON, 2011.

DAL RI, M. **Efeitos da adição de cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. Santa Maria. 2002. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos, Rima, 2005.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento.** Santa Maria. 2008. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

ESCALANTE-GARCIA, J. I. Non-evaporable water from the neat OPC and replacement materials in composite cement hydrated under different temperatures. **Cement and Concrete Research** v. 33, p. 1883-1888, 2003.

FILHO, J. H. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. São Paulo. 2008. 318 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FYTIANOS, K.; VOUNDRIAS, E.; RAIKOS, N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric ion. **Environmental Polluction**, v. 101, n.1, p. 123 -130, 1998.

GAO, Y., CHENG, L.; GAO, Z.; GUO, Z. Effects of different mineral admixtures on carbonation resistance of lightweight aggregate concrete**. Construction and Building Materials**, n.43. p. 506-510, 2013.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO_2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 126-142, dez. 2015.

GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C.; HOPPE, T. F.; MISSAU, F.; SACILOTO, A. P. Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: a technical and economic feasibility study. **Construction and Build Materials**, v. 23, p. 3411-9, 2009.

GASTALDINI, A. L. G.; HENGEN, M. F.; GASTALDINI, M.C.C.; AMARAL, F.D. do; ANTOLINI, M. B.; COLETTO, T. The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. **Construction and building materials,** v. 94, p. 513-520, 2015.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raio-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. 251 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GONÇALVES, J. P.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 6, n. 4, p. 83-94 out./dez. 2006.

HENGEN, M. F. **Caracterização de cinza de lodo de ETA para uso no concreto - (resistência à compressão axial)**. Santa Maria, 2014, 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

HOPPE, T. F. **Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. Santa Maria. 2005. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

HOPPEN C.; PORTELLA K. F.; JOUKOSKI A.; BARON O.; FRANCK R.; SALES A.; ANDREOLI C. V.; PAULON V.A. Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. **Cerâmica**, v. 51, p. 85-95, 2005

HOPPEN C.; PORTELLA K. F.; JOUKOSKI A.; TRINDADE E. M.; ANDREOLI C. V. Uso de lodo de Estação de Tratamento de Água centrifugado em matriz de concreto de cimento Portland para reduzir o impacto ambiental. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 79-84, 2006.

HUNKELER, F. The resistivity os pore water solution – a decisive parameter of rebar corrosion and repair methods. **Construction and Building Materials**, v. 10, nº 5, p. 381-389, 1996.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da**

armadura. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ISAIA, G. C; TUTIKIAN, B. F; HELENE, P. Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. **Concreto: ciência e tecnologia**. IBRACON, cap. 36, 1283-1323, 2011.

JAMBOR, J. Pore structure and strength development of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 948-954, 1990.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA. M. G. da. **Cinzas e aglomerantes alternativos**. In: Tecnologias e materiais alternativos de construção / Wesley Jorge Freire, Antônio Ludovico Beraldo. Ed. da UNICAMP. São Paulo, Campinas, p. 140-190, 2003.

LAGIER, F.; KURTIS, K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 37. p. 1411-1417, 2007.

LANG, E.; GEISELER, J. Utilization of high slag blastfurnace cement for high-performance concrete – Influence of pore structure and permeability. **In**: International Congress on the Chemistry of Cements, 10 th, Gothenburg, 1997. Proceedings, 1997. v. 4, p. 1-4.

LAUREN, Y. G.-Z.; ESCALANTE-GARCIA, J. Effect of curing temperature on the nonevaporable water in portland cement blended with geothermal silica waste. **Cement and Concrete Composites**, v. 32. p. 603-610, 2010.

LEA, F. M. **The Chemestry of Cement and Concrete**. 4. ed. London: Edward Arhold, 1092 f, 1998.

LEONHARDT, F.; MÖNNING, E. **Construções de Concreto, princípios básicos do dimensionamento de estruturas de concreto armado**. Vol. 1, 2. Reimpr, Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2008.

LI, Y.; BAO, J.; GUO, Y. The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 24. p. 1855-1860, 2010.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. Editora Átomo, 3. ed., 2010.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Análise da pozolanicidade da cinza da casca da castanha de caju pelo método de difratometria de raio X**. Revista Matéria**, v. 14, n. 1, p. 680 – 688, 2009.

LIMA, J. M. **Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos.** 2004. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.

LÜBECK, A. **Resistividade elétrica de concretos de cimento Portland branco e elevados teores de escória de alto forno.** 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

KANNING, R. C.; PORTELLA, K. F.; COSTA, M. R. M. M.; PUPPI, R. F. K. **Evaluation of Pozzolanic Activity of Banana Leaf Ash**. DBMC. International Conference on Durability of Building Material and Components. 12. Porto, Portugal, 12 à 15 de abril de 2010.

KATSIOTI, M.; PATSIKAS, N.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, N.; MIKEDI, K.; CHANIOTAKIS, M. Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement**.** **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 900–905, 2011.

KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin past. **Cement and Concret Research**, v. 26. p. 1545-1553, 1996.

KIM, M. Y.; YANG, E. YI, S. T. Application of the colorimetric method to chloride diffusion evaluation in concrete structures. **Construction and Building Materials**, v.41, p.239-245, 2013.

KIRCHHEIM, A. P.; SOUZA, R. B.; DAL MOLIN, D. C. C.; MONTEIRO, P. J. M. Álcalis incorporados ao aluminato tricálcico: efeitos na hidratação. **Ambiente Construído,** Porto Alegre, v. 10, n. 1, p. 177-189, jan/mar. 2010.

KIRCHHEIM, A. P. Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados. 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MARGON, P; ROCHA, J. **Argamassas com cinzas de carvão mineral dosadas por curva granulométrica.** SBTA – Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassas, 5. São Paulo, 11 à 13 de junho de 2003.

MARTÍNEZ-GARCÍA, C. et al. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **Journal of environmental management**, v. 95, p. S343-S348, 2012.

MAURY, M. B.; BLUMENSCHEIN, R. N. Produção do cimento: Impactos à saúde e ao meio ambiente. **Sustentabilidade em debate**. Brasília, v. 3, n. 1, p.75-96, jan/jun 2012.

MAZZA, S.C.; DWECK, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Investigação da blenda de cimento, cinza volante e lama de cal por calorimetria isotérmica. **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**. Serra Negra/SP, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** 4. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. **Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: Difratometria de raios X como método alternativo**. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 24(1/2), 1-9, 2003.

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

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

NONAT, A.; MUTIN, J. C.; LECOQ, X.; JIANG, S. P. Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p.923-930, 1997.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. In: CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Durabilidade do Concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. São Paulo: IBRACON, 2014. p. 17-39.

NONUN-WCZELIK, W.; CZAPIK, P. Use of calorimetry and other methods in the studies of water reducers and set retarders interaction with hydrating cement paste. **Construction and Building Materials**, v.38, p.980-986, 2013.

NUNES, D. G. **Carbonatação acelerada em concretos compostos com cinza de casca de arroz de diferentes teores de carbon gráfico**. 2014. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

PAULA, M. O.; TINOCO, I. de F. F.; RODRIGUES, C. de S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.353–357, 2009.

PEDROZO, E. C. **Estudo da cinza da casca do arroz residual em concretos estruturais: uma análise da durabilidade aos cloretos**. 2008. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

PIPILIKAKI P.; M. BEAZI-KATSIOTI. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes, **Construction and Building Materials,** v. 23, p.1966–1970, 2009.

POLDER, R. B. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete – a RILEM TC-154 technical recommendation. **Construction and Building Materials**, v.15, n. 2-3, p.125-131, 2001.

PRINCE, W.; GAGNÉ, R. The effects of types of solution used in acelerated chloride migration test for concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 775-780, 2001.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland** – Estudo em Pasta. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Urbana) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3367-3374, 2009.

RAMACHANDRAN, V. S. Thermal analisys. In: HAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.) **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**: Principles, techniques, and applications. Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York. 2001.

REALI, M. A. P. Principais características quantitativas e qualitativas do lodo de ETAs. In: REALI, M. A. P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição de lodos de estações de tratamento de água**. ABES, Rio de Janeiro, 1999.

RESS, W. E. **The built environment and the ecosphere: a global perspective. Building Research & Information**. The International Journal of Resarch, Development, Demostration & Innovation – Special Issue – Assessing the Environmental Performance of Building: Green Building Challenge 98, v.27, n 4/5 July-October, p. 206-220, 1999.

RIALI, M. A. P.; PAZ, L. P. S.; DANIEL, L. A. **Engenharia Ambiental, conceitos, Tecnologia e Gestão.** Rio de Janeiro: Elsevier, cap. 4, p. 416-418, 2013.
RICHTER, C. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blücher, 2010.

RODRIGUES, M.S. **Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias**. 2012. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

RONG, Z. G. J; SUN, W. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 564-572, 2015.

ROSA, D. W. **Resistividade elétrica de concretos com diferentes teores de escória de alto forno e ativador químico**. 2005, 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. Ed. Bookman, cap. 2, p. 47-50, São Paulo, 2012.

ROY, D. M; IDORN, G.M. **Concrete Microstructure**, strategic Highway Research Program C-340, National Reserarch Council, EUA, 1993.

SALES, A; CORDEIRO, J. S; SOUZA, F. R de. Estudo da Resistência a Compressão e da Absorção de água em concretos produzidos com a adição conjunta de resíduos de construção e demolição e lodos de estação de tratamento de água. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 31-40, abr./jun. 2004.

SANISH, K. B.; NEITHALATH, N.; SANTHANAM. Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements. **Construction and Building Materials**, n. 49. p. 288-297, 2013.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ FILHO, A. O. Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento: casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e

possíveis generalizações. **II Encontro Nacional de Pós-graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade – Anppas**. Campinas, 2004.

SARKAR, S. L. Roles of silica fume, slag, and fly ash in the development of high-performance concrete microstructure. **In:** MALHOTRA, V.M. (ed). International Conference on fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 5 th. Milwaukee, 1995. Proceedings. Detroit: American Concrete Institute, 1995, 2 v. V1, p. 449-460. (SP – 149).

SARKAR, S.; AIMIN, X.; JANA, D. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. In: HAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Ed.) **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**: Principles, techniques, and applications. Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York. 2001.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e das propriedades de transporte de massa de concretos com vistas à avaliação de sua durabilidade**. 1998. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SCRIVENER, K.L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

SHI, C.; STEGEMANN, J.A.; CALDWELL, R.J. Effect of supplementary cementing materials on the specific conductivity of pore solution and this implications on the Rapid Chloride Permeability Test (AASHTO T277 and ASTM C1202) results. **ACI Materials Journal**, USA: American Concrete Institute, v. 95, p. 389-394, 1998.

SHI, C. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSTHO T277) results. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 537-545, 2004.

SILVA, D. A.; MONTEIRO, P. J. M. The influence of polymers on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1501-1507. 2006.

SILVA, M. G; SOUZA, F. L. S. Proposta de utilização de resíduos da indústria de celulose e papel e entulho de obra em componentes de construção. In: Encontro de Tecnologia no Ambiente Construído, 6., Rio de Janeiro, 1995. Qualidade e tecnologia na habitação; **Anais**... São Paulo. Rio de Janeiro: ANTAC, 1995.

SILVA, A. J. C.; BARBOSA, F. R, MOTA, J. M. F.; FILHO, J. O. V. Influência da temperatura na evolução da resistência à compressão do cimento Portland. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, 51., 2009, Recife. **Anais...** Recife: IBRACON, 2009.

SNIC. **SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO**. Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: <http://www.snic.org.br>. Acesso em: 24 ago. 2015.
SOKOLOVICZ, B. C.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Microestrutura e propriedades mecânicas de protótipos de concreto com cinza de casca de arroz com

e sem moagem prévia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, 56., 2014, Natal. **Anais**... Natal: IBRACON, 2014.

SOROKA, I. **Concrete in Hot Environments**, 1 ed., E & FN Spon, London, 1993.
SOTERO-SANTOS, R. B.; ROCHA, O.; POVINELLI, J. **Toxicity of ferric chloride sludge to aquatic organisms**. Chemosphere, v. 68, n. 4, p. 628-636, jun 2007.

SOUZA, F. R. **Compósito de lodo de estação de tratamento de água e serragem de madeira para uso como agregado graúdo em concreto**. 2010. 209 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 666-678, 2011.
TA Instruments. Disponível em: <http:// www.tainstruments.com>. Acesso em: 24 set. 2015.

TAFFINDER, G. G.; BATCHELOR, B. Measurement of effective diffusivities in solidified wastes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 1. p. 17-33, 1993.

TALBOT, C. et al. Properties of mortar mixtures containing high amount of various supplementary cementations materials. **In:** MALHOTRA, V. M. (ed) International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, 5 th, Wisconsin, 1995. Proceedings. Detroit: American Concrete Institute, 1995. 2v.V.1, p.125-131 (SP – 153).

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de Casca de Arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2. p. 151-163, 2002.

TAVARES, A. M. G.; ANDRADE, M. A. S.; CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S. Síntese e caracterização de pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi – análises cinéticas, termodinâmicas e calorimétricas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão, SP. **Anais...** Campos do Jordão, 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London, f. 475, 1998.
TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; SOUZA, A. E.; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v.53, p.561-565, 2011.

TIBONI, R. **A utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials,** v. 64, p. 215-221, 2014.

VALOR ECONÔMICO. **Brasil fará levantamento Tecnológico do Cimento**. São Paulo, 2014. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/3692490/setor-mapeara-gasto-energetico-e-emissoes>. Acesso em: 27 mar. 2015.

VEIGA, K. K. **Desempenho do cimento portland branco com escória de alto-forno e ativador químico frente ao ataque por sulfato de sódio.** 2011, 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

VON SPERLING, M. V. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 3. ed. v. 1, 2005.

VOTORANTIM CIMENTOS. Disponível em: <http://www.votorantimcimentos.com.br/htms-ptb/Produtos/Cimento_procFabricacao.html>. Acesso em: 27 out. 2015.
WBCSD. **World Business Council for Sustainable Development**. The cement sustainability initiative, our agenda for action. 2009.

WEE, T. H.; SURYAVANSHI, A. K.; TIN, S. S. Evaluation of rapid chloride permeability test (RCPT) results for concrete containing mineral admixtures. **ACI Materials Journal**, v. 2000, Title nº 97-M29, Mar.-Abr. 2000.

WHITING, D. A.; NAGI, M. A. **Electrical resistivity of concrete**: a literature review. R&D Serial No. 2457. Skokie, Illinois, USA: Portland Cement Association, 2003.

YEN, C. L.; TSENG, D. H.; LIN, T. T. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. **Chemosphere**, v.84, p. 220-226, 2011.

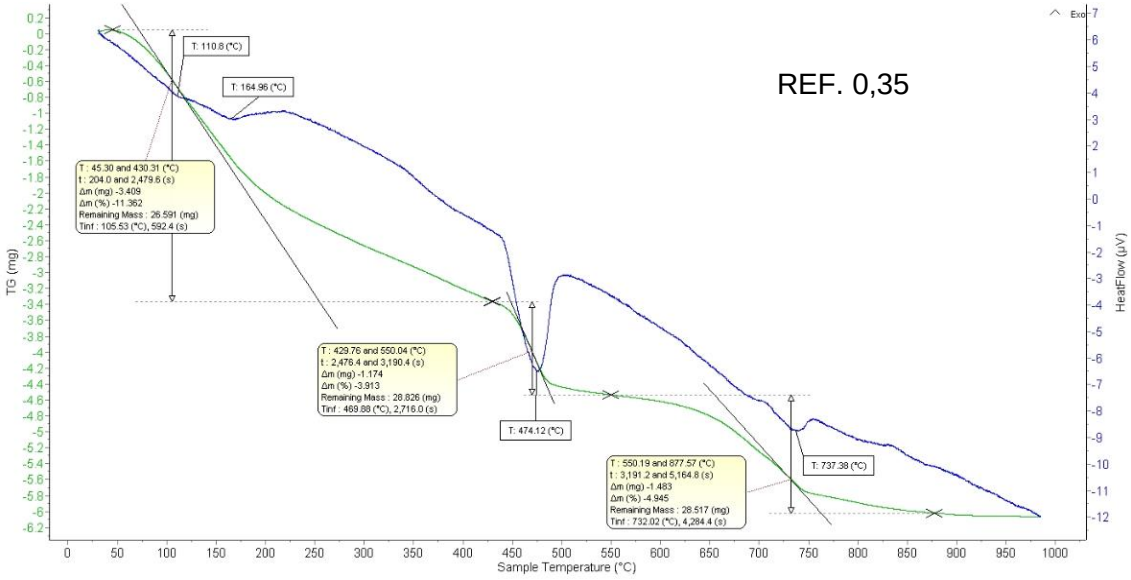
ANEXOS

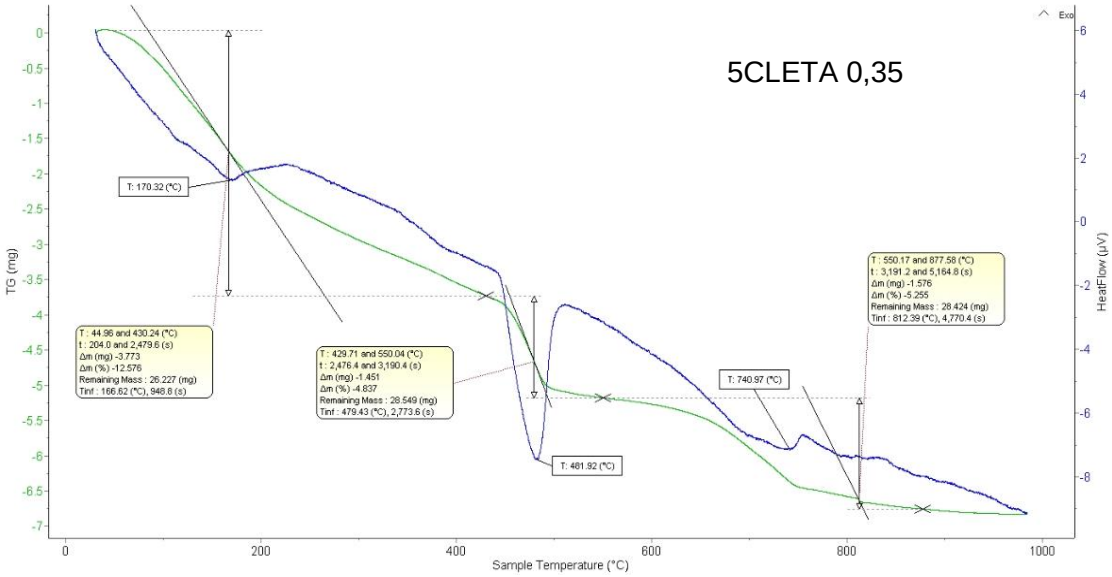
Anexo A – Consumo de materiais por metro cúbico de concreto.

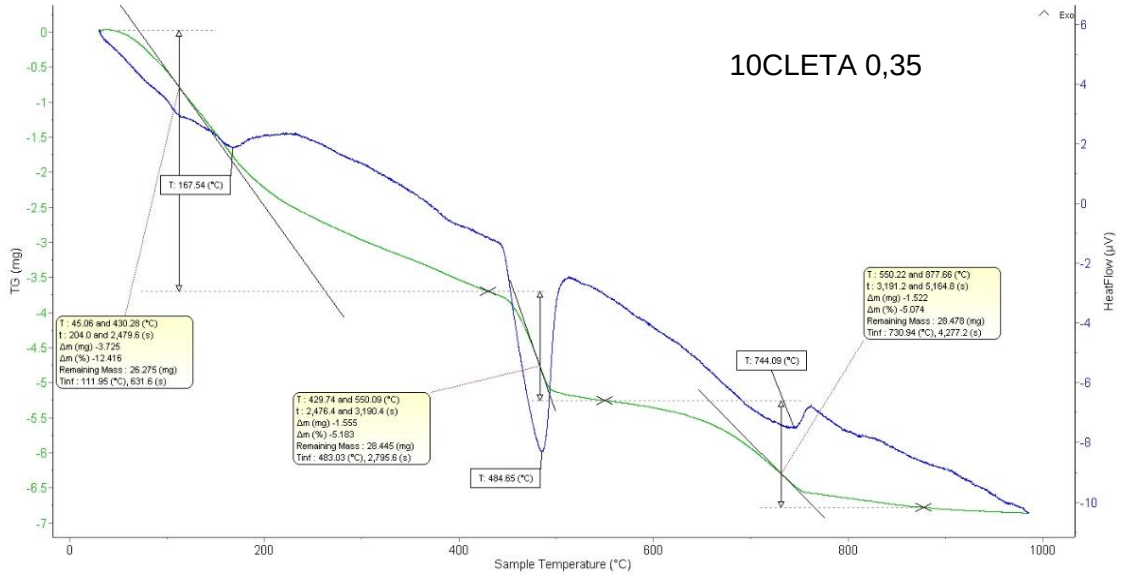
Mistura	Relação a/ag	Ag	Cim	CLETA	Areia	Brita	Água	Adit. Plast	Adit. Superp.
		Kg.m³							
REF	0,35	488	488	-	634	1077	171	1,46	-
	0,50	359	359	-	740	1057	180	-	-
	0,65	284	284	-	804	1045	185	-	-
5 CLETA	0,35	488	464	28	625	1080	171	1,95	-
	0,50	359	341	18	737	1057	180	-	-
	0,65	284	270	14	799	1046	185	-	-
10 CLETA	0,35	488	439	49	624	1078	171	4,88	1,46
	0,50	359	324	36	733	1057	180	-	-
	0,65	284	256	28	798	1045	185	-	-
15 CLETA	0,35	488	415	73	619	1078	171	4,88	1,95
	0,50	359	306	54	730	1057	180	0,36	-
	0,65	284	241	43	795	1045	185	-	-
20 CLETA	0,35	488	390	98	615	1078	171	4,88	2,19
	0,50	359	287	72	729	1056	180	1,08	-
	0,65	284	227	57	795	1044	184	-	-
25 CLETA	0,35	488	366	122	610	1078	171	4,88	2,44
	0,50	359	269	90	725	1056	180	1,44	-
	0,65	284	213	71	792	1044	184	-	-
30 CLETA	0,35	488	341	146	609	1076	170	4,87	3,17
	0,50	359	251	108	722	1056	180	3,23	-
	0,65	284	199	85	789	1044	184	0,71	-

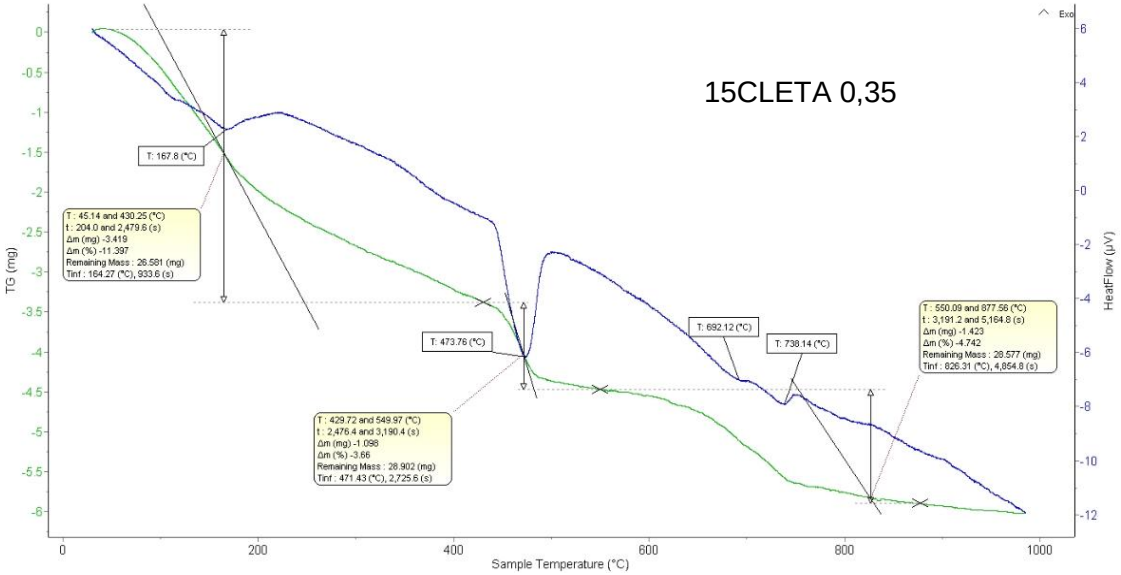
Fonte: Adaptação de Amaral (2015).

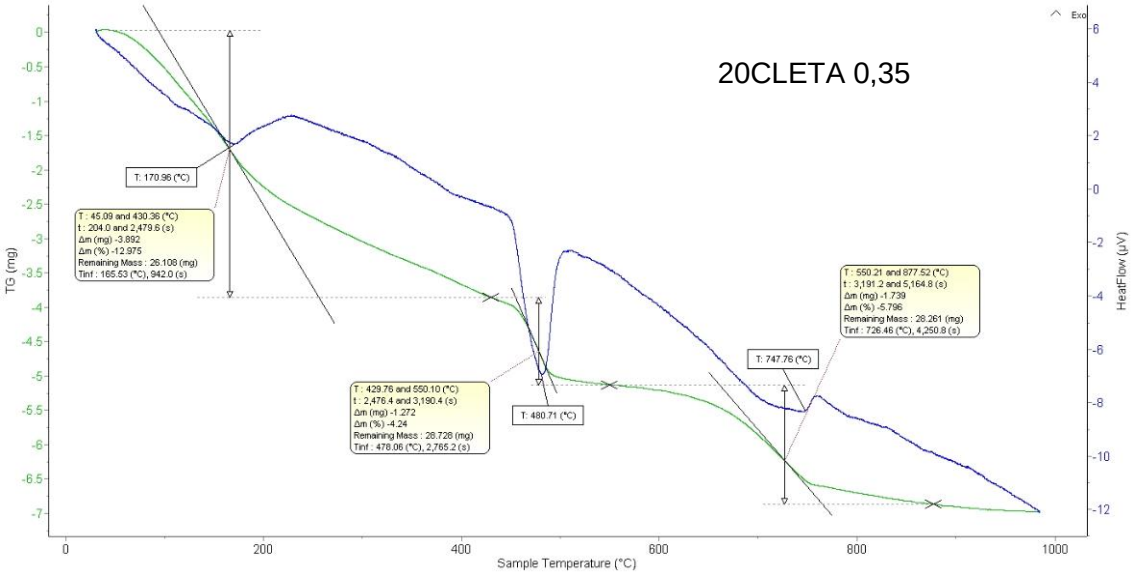
Anexo B – Resultado das curvas TG e DTA das pastas de cimento após 28 dias de cura.

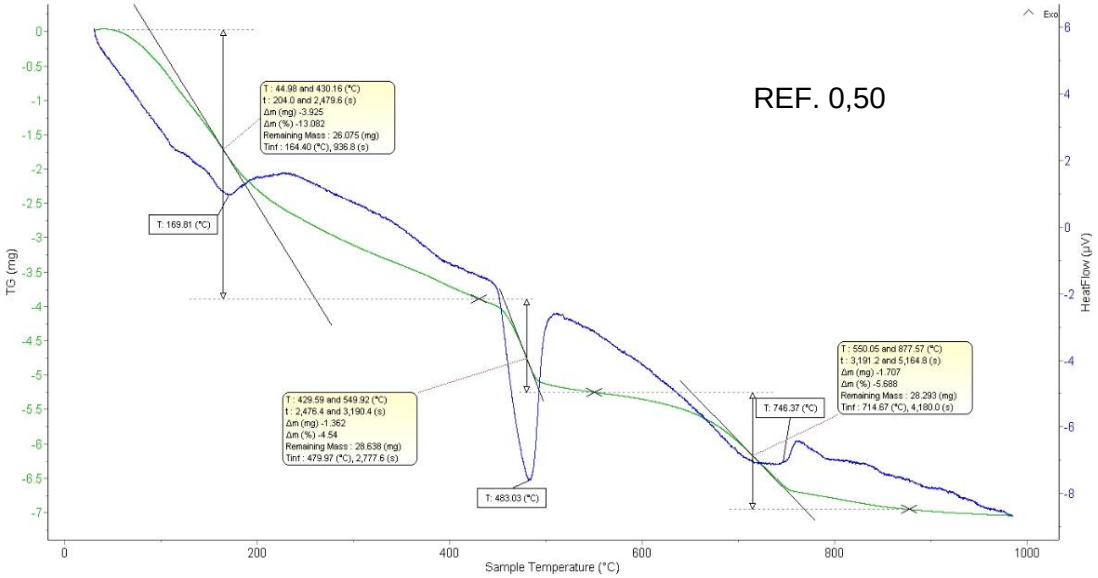


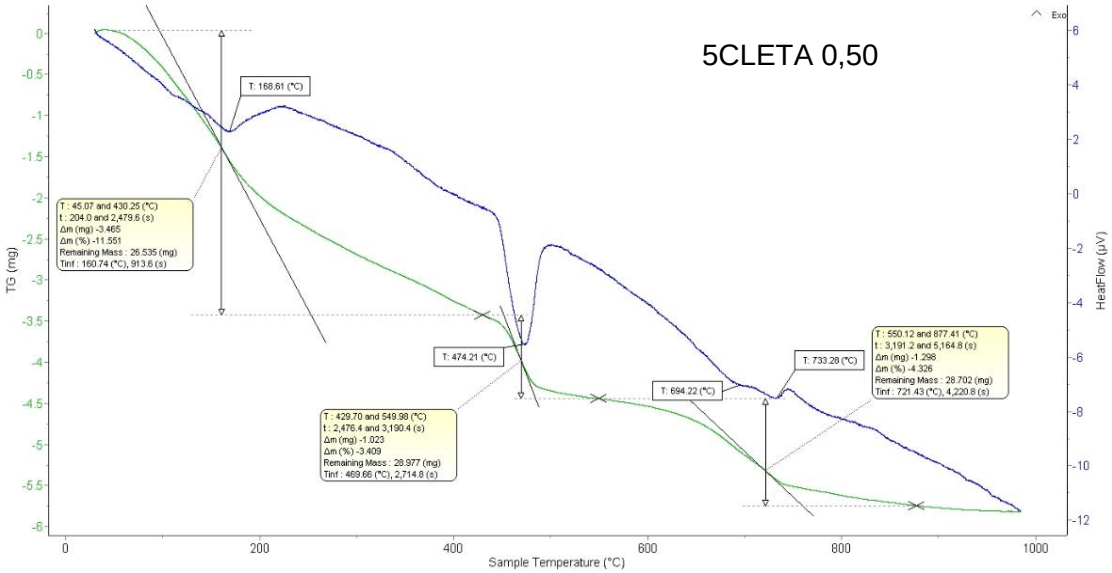


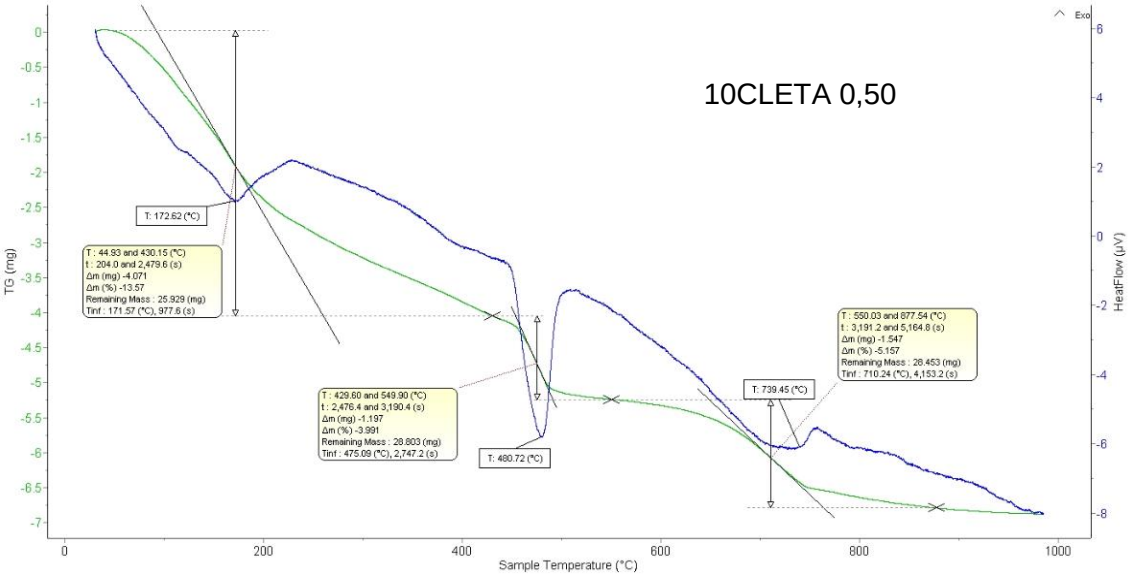

10CLETA 0,35
T: 167.54 (°C)
T: 45.06 and 430.28 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.725
Δm (%) -12.416
Remaining Mass : 26.275 (mg)
Tinf : 111.95 (°C), 631.6 (s)
T: 429.74 and 550.09 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.555
Δm (%) -5.183
Remaining Mass : 28.445 (mg)
Tinf : 483.03 (°C), 2,795.6 (s)
T: 484.65 (°C)
T: 744.09 (°C)
T: 550.22 and 877.66 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.522
Δm (%) -5.074
Remaining Mass : 28.478 (mg)
Tinf : 730.94 (°C), 4,277.2 (s)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)

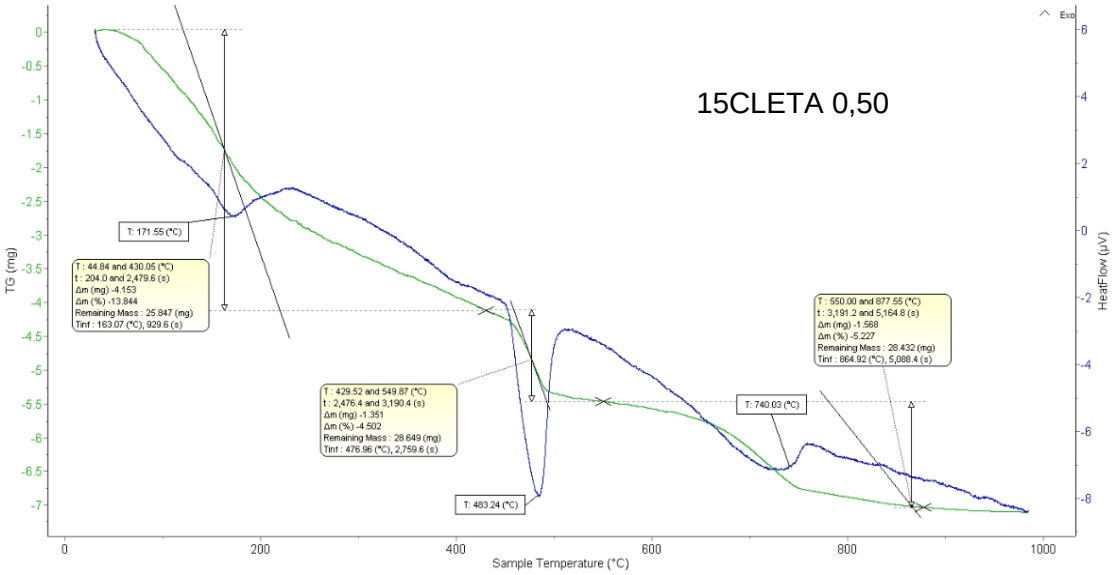

15CLETA 0,35
T: 167.8 (°C)
T: 45.14 and 430.25 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.419
Δm (%) -11.397
Remaining Mass : 26.581 (mg)
Tinf : 164.27 (°C), 933.6 (s)
T: 473.76 (°C)
T: 429.72 and 549.97 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.098
Δm (%) -3.66
Remaining Mass : 28.902 (mg)
Tinf : 471.43 (°C), 2,725.6 (s)
T: 692.12 (°C)
T: 738.14 (°C)
T: 550.09 and 877.56 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.423
Δm (%) -4.742
Remaining Mass : 28.577 (mg)
Tinf : 826.31 (°C), 4,854.8 (s)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)

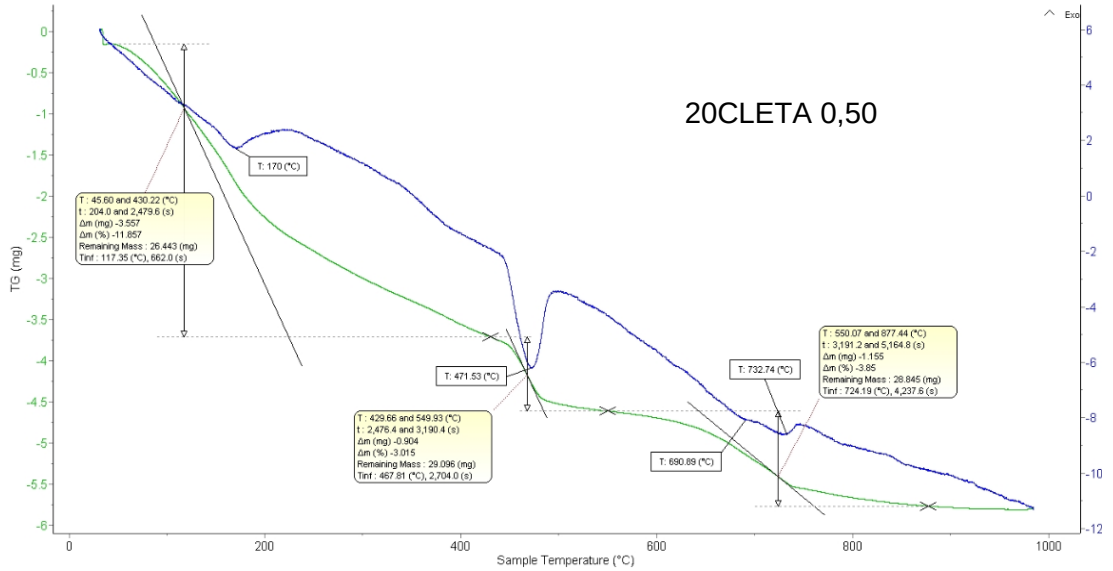

20CLETA 0,35
T: 170.96 (°C)
T: 45.09 and 430.36 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.892
Δm (%) -12.975
Remaining Mass : 26.108 (mg)
Tinf : 165.53 (°C), 942.0 (s)
T: 429.76 and 550.10 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.272
Δm (%) -4.24
Remaining Mass : 28.728 (mg)
Tinf : 478.06 (°C), 2,765.2 (s)
T: 480.71 (°C)
T: 747.76 (°C)
T: 550.21 and 877.52 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.739
Δm (%) -5.796
Remaining Mass : 28.261 (mg)
Tinf : 726.46 (°C), 4,250.8 (s)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)

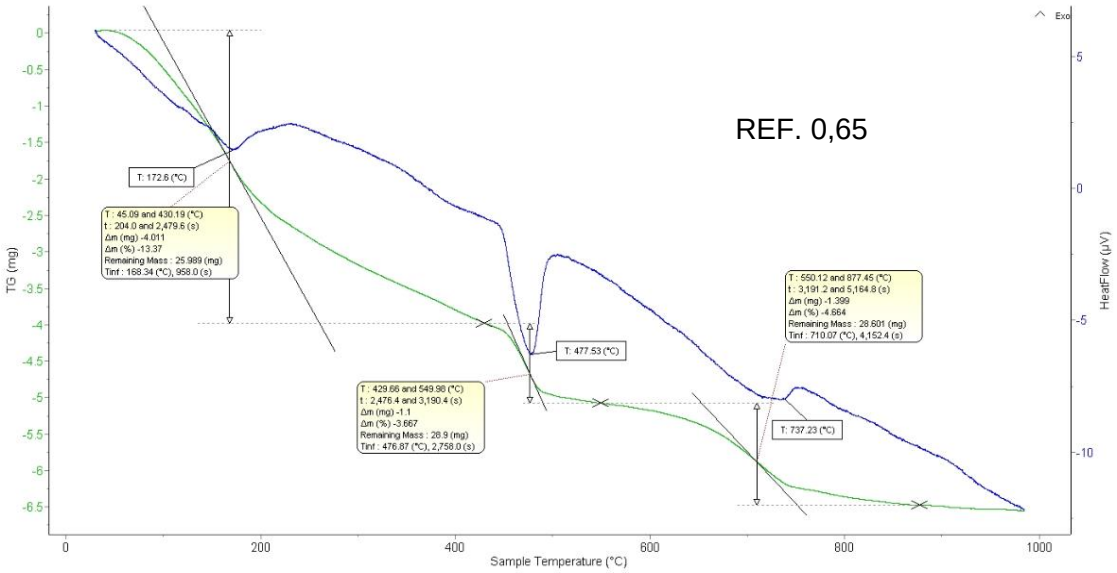

REF. 0,50
T : 44.98 and 430.16 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.925
Δm (%) -13.082
Remaining Mass : 26.075 (mg)
Tinf : 164.40 (°C), 936.8 (s)
T: 169.81 (°C)
T : 429.59 and 549.92 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.362
Δm (%) -4.54
Remaining Mass : 28.638 (mg)
Tinf : 479.97 (°C), 2,777.6 (s)
T: 483.03 (°C)
T : 550.05 and 877.57 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.707
Δm (%) -5.688
Remaining Mass : 28.293 (mg)
Tinf : 714.67 (°C), 4,180.0 (s)
T: 746.37 (°C)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Exo
Sample Temperature (°C)

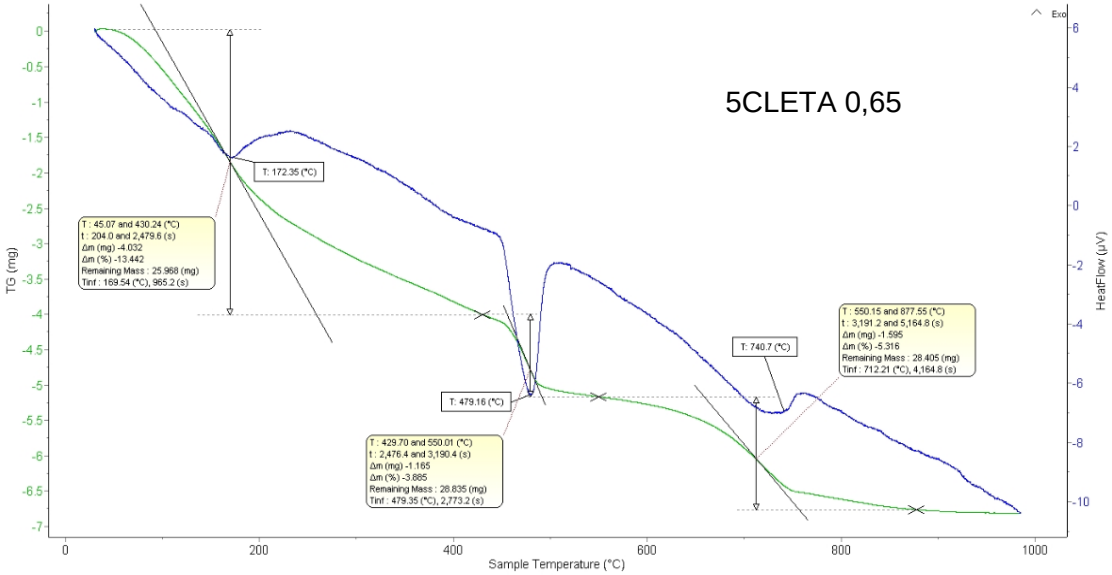

5CLETA 0,50
T: 168.61 (°C)
T : 45.07 and 430.25 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.465
Δm (%) -11.551
Remaining Mass : 26.535 (mg)
Tinf : 160.74 (°C), 913.6 (s)
T: 474.21 (°C)
T : 429.70 and 549.98 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.023
Δm (%) -3.409
Remaining Mass : 28.977 (mg)
Tinf : 469.66 (°C), 2,714.8 (s)
T: 694.22 (°C)
T: 733.28 (°C)
T : 550.12 and 877.41 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.298
Δm (%) -4.326
Remaining Mass : 28.702 (mg)
Tinf : 721.43 (°C), 4,220.8 (s)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Exo
Sample Temperature (°C)

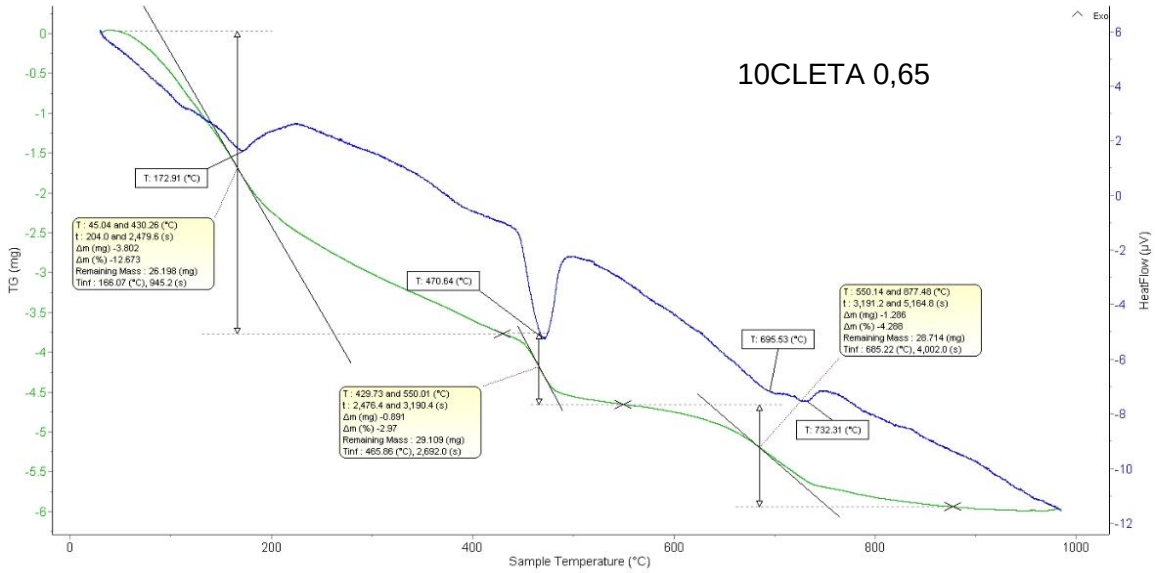

10CLETA 0,50
T: 172.62 (°C)
T : 44.93 and 430.15 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.071
Δm (%) -13.57
Remaining Mass : 25.929 (mg)
Tinf : 171.57 (°C), 977.6 (s)
T : 429.60 and 549.90 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.197
Δm (%) -3.991
Remaining Mass : 28.803 (mg)
Tinf : 475.09 (°C), 2,747.2 (s)
T: 480.72 (°C)
T : 550.03 and 877.54 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.547
Δm (%) -5.157
Remaining Mass : 28.453 (mg)
Tinf : 710.24 (°C), 4,153.2 (s)
T: 739.45 (°C)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Exo
Sample Temperature (°C)

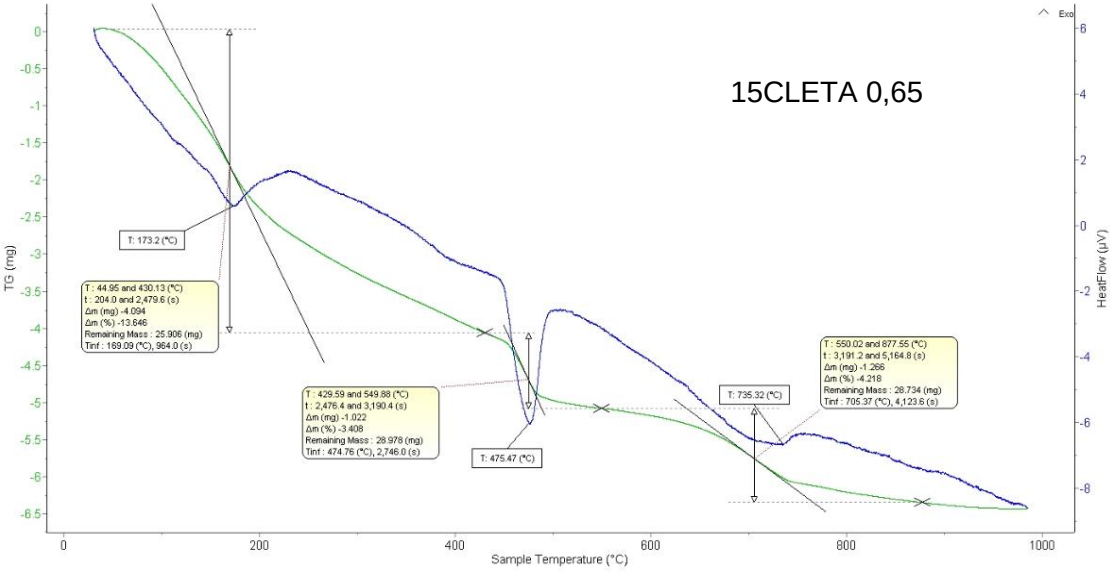

15CLETA 0,50
T: 171.55 (°C)
T : 44.84 and 430.05 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.153
Δm (%) -13.844
Remaining Mass : 25.847 (mg)
Tinf : 163.07 (°C), 929.6 (s)
T : 429.52 and 549.87 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.351
Δm (%) -4.502
Remaining Mass : 28.649 (mg)
Tinf : 476.96 (°C), 2,759.6 (s)
T: 483.24 (°C)
T: 740.03 (°C)
T : 550.00 and 877.55 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.568
Δm (%) -5.227
Remaining Mass : 28.432 (mg)
Tinf : 864.92 (°C), 5,088.4 (s)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)

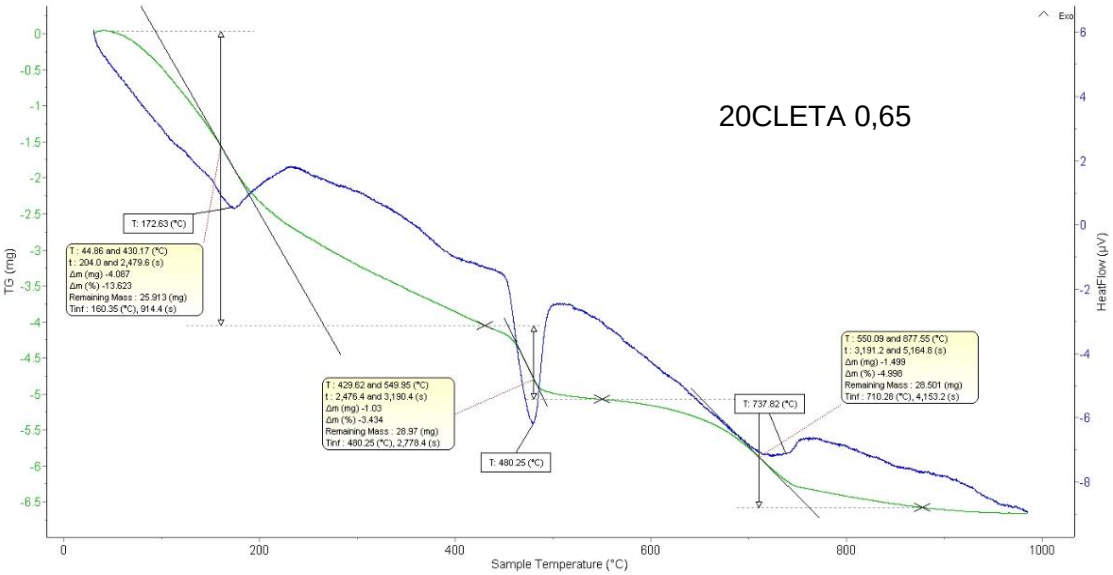

20CLETA 0,50
T: 170 (°C)
T : 45.60 and 430.22 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.557
Δm (%) -11.857
Remaining Mass : 26.443 (mg)
Tinf : 117.35 (°C), 662.0 (s)
T: 471.53 (°C)
T : 429.66 and 549.93 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -0.904
Δm (%) -3.015
Remaining Mass : 29.096 (mg)
Tinf : 467.81 (°C), 2,704.0 (s)
T: 732.74 (°C)
T: 690.89 (°C)
T : 550.07 and 877.44 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.155
Δm (%) -3.85
Remaining Mass : 28.845 (mg)
Tinf : 724.19 (°C), 4,237.6 (s)
TG (mg)
Sample Temperature (°C)


REF. 0,65
T: 172.6 (°C)
T : 45.09 and 430.19 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.011
Δm (%) -13.37
Remaining Mass : 25.989 (mg)
Tinf : 168.34 (°C), 958.0 (s)
T: 477.53 (°C)
T : 429.66 and 549.98 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.1
Δm (%) -3.667
Remaining Mass : 28.9 (mg)
Tinf : 476.87 (°C), 2,758.0 (s)
T : 550.12 and 877.45 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.399
Δm (%) -4.664
Remaining Mass : 28.601 (mg)
Tinf : 710.07 (°C), 4,152.4 (s)
T: 737.23 (°C)
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)


5CLETA 0,65
Exo
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)
T: 172.35 (°C)
T: 45.07 and 430.24 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.032
Δm (%) -13.442
Remaining Mass: 25.968 (mg)
Tinf: 169.54 (°C), 965.2 (s)
T: 479.16 (°C)
T: 429.70 and 550.01 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.165
Δm (%) -3.885
Remaining Mass: 28.835 (mg)
Tinf: 479.35 (°C), 2,773.2 (s)
T: 740.7 (°C)
T: 550.15 and 877.55 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.595
Δm (%) -5.316
Remaining Mass: 28.405 (mg)
Tinf: 712.21 (°C), 4,164.8 (s)


10CLETA 0,65
Exo
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)
T: 172.91 (°C)
T: 45.04 and 430.26 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -3.802
Δm (%) -12.673
Remaining Mass: 26.198 (mg)
Tinf: 166.07 (°C), 945.2 (s)
T: 470.64 (°C)
T: 429.73 and 550.01 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -0.891
Δm (%) -2.97
Remaining Mass: 29.109 (mg)
Tinf: 465.86 (°C), 2,692.0 (s)
T: 695.53 (°C)
T: 732.31 (°C)
T: 550.14 and 877.48 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.286
Δm (%) -4.288
Remaining Mass: 28.714 (mg)
Tinf: 685.22 (°C), 4,002.0 (s)


15CLETA 0,65
Exo
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)
T: 173.2 (°C)
T: 44.95 and 430.13 (°C)
t: 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.094
Δm (%) -13.646
Remaining Mass: 25.906 (mg)
Tinf: 169.09 (°C), 964.0 (s)
T: 429.59 and 549.88 (°C)
t: 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.022
Δm (%) -3.408
Remaining Mass: 28.978 (mg)
Tinf: 474.76 (°C), 2,746.0 (s)
T: 475.47 (°C)
T: 735.32 (°C)
T: 550.02 and 877.55 (°C)
t: 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.266
Δm (%) -4.218
Remaining Mass: 28.734 (mg)
Tinf: 705.37 (°C), 4,123.6 (s)


20CLETA 0,65
Exo
TG (mg)
HeatFlow (µV)
Sample Temperature (°C)
T: 172.63 (°C)
T : 44.86 and 430.17 (°C)
t : 204.0 and 2,479.6 (s)
Δm (mg) -4.087
Δm (%) -13.623
Remaining Mass : 25.913 (mg)
Tinf : 160.35 (°C), 914.4 (s)
T : 429.62 and 549.95 (°C)
t : 2,476.4 and 3,190.4 (s)
Δm (mg) -1.03
Δm (%) -3.434
Remaining Mass : 28.97 (mg)
Tinf : 480.25 (°C), 2,778.4 (s)
T: 480.25 (°C)
T: 737.82 (°C)
T : 550.09 and 877.55 (°C)
t : 3,191.2 and 5,164.8 (s)
Δm (mg) -1.499
Δm (%) -4.998
Remaining Mass : 28.501 (mg)
Tinf : 710.28 (°C), 4,153.2 (s)