

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

**Sabrina Elicker Hagemann**

**AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO, CINZA DE LODO DE ETA  
E CALCÁRIO: INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO, RESISTÊNCIA À  
COMPRESSÃO E ESTRUTURA DE POROS**

**Santa Maria, RS  
2018**



**Sabrina Elicker Hagemann**

**AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO, CINZA DE LODO DE ETA E  
CALCÁRIO: INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E  
ESTRUTURA DE POROS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, RS  
2018

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

Hagemann, Sabrina Elicker

AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO, CINZA DE LODO DE ETA  
E CALCÁRIO: INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO, RESISTÊNCIA À  
COMPRESSÃO E ESTRUTURA DE POROS / Sabrina Elicker

Hagemann.- 2018.

290 p.; 30 cm

Orientador: Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Coorientador: Sérgio Luiz Jahn

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, RS, 2018

1. Lodo de ETA 2. Atividade pozolânica 3. Hidratação 4.  
Calcário 5. Resistência à compressão I. Gastaldini,  
Antônio Luiz Guerra II. Jahn, Sérgio Luiz III. Título.



**Sabrina Elicker Hagemann**

**AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO, CINZA DE LODO DE ETA E  
CALCÁRIO: INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E  
ESTRUTURA DE POROS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**.

**Aprovado em 30 de novembro de 2018:**

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

**Sérgio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)**  
(Coorientador)

**André Tavares Cunha Guimarães, Dr. (FURG)**

**Claudio de Souza Kazmierczak, Dr. (UNISINOS)**

**Geraldo Cechella Isaia, Dr. (UFSM)**

**Rogério Cattelan Antochaves de Lima, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2018



## AGRADECIMENTOS

O principal aprendizado ao final dessa jornada é de que ninguém caminha sozinho. Por isso agradeço de coração a todos que de uma forma ou de outra me auxiliaram no decorrer desse trabalho, destacando alguns agradecimentos especiais:

A Deus, por ter me carregado no colo em cada uma das viagens à Santa Maria. Aos meus pais, pelo apoio, exemplo e incentivo ao estudo como a melhor herança. Ao meu esposo Rudinei por entender minha ausência com amor, companheirismo e paciência. Ao meu irmão, que mesmo tão distante é meu porto seguro.

Ao meu professor orientador Antônio Luiz Guerra Gastaldini, pela oportunidade, confiança, paciência e ensinamentos, tanto profissionais quanto pessoais.

Ao meu professor coorientador Sergio Luiz Jahn, por toda a ajuda e paciência, principalmente no aprendizado do que era novo para mim.

Ao IFSUL e meus colegas de trabalho do Campus Passo Fundo, pelo apoio e pela oportunidade de realização de parte do doutorado com licença para capacitação.

Aos meus colegas da pós-graduação, em especial minha querida amiga Marciana Cocco, que com seu companheirismo tornou a caminhada muito mais leve. Aos bolsistas de iniciação científica por toda a ajuda nos trabalhos experimentais.

Às queridas Stefany, Tailine e Vanessa, que me acolheram em Santa Maria, fazendo com que eu sempre me sentisse em casa.

Aos professores Geraldo C. Isaia, Rogério C. Antochaves de Lima, Lisiane M. Terra e José Renes Pinheiro pelo auxílio em diferentes etapas do trabalho.

Ao LMCC pela infraestrutura disponibilizada e aos funcionários do laboratório por me socorrerem sempre que precisei. Às funcionárias da Secretaria do PPGEC, pelo o auxílio e orientação sempre que necessário. À Mariana (CADEQ), Daliomar (LAPAM) e Roger (GEPOC) pela disponibilidade e auxílio na realização dos ensaios.

Ao Marcelo Pecchio da ABCP, pelos esclarecimentos na interpretação dos ensaios.

Às empresas Brita Pinhal, Votorantim Cimentos, Supertex e Mc-Bauchemie, pela doação de materiais utilizados na pesquisa. À Direção do Centro de Tecnologia, pelo apoio financeiro na realização de parte dos ensaios.

À CORSAN de Santa Maria, por disponibilizar o lodo de ETA utilizado na pesquisa.

Ao Eng. Douglas Garcez, por disponibilizar o transporte do material até a UFSM.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsas. À FAPERGS e CAPES pelas bolsas concedidas.



## RESUMO

### **AGLOMERANTES A BASE DE CIMENTO, CINZA DE LODO DE ETA E CALCÁRIO: INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E ESTRUTURA DE POROS**

AUTORA: Sabrina Elicker Hagemann  
ORIENTADOR: Antônio Luiz Guerra Gastaldini

O aumento populacional e o conseqüente aumento no volume de água tratada têm elevado a quantidade de lodo resultante nas estações de tratamento de água (ETAs), que pode representar riscos ao meio ambiente quando sua disposição final não é adequada. O lodo de ETA possui alguns dos principais constituintes do cimento Portland, como sílica, alumínio e ferro, com potencial para utilização como adição mineral, contribuindo para a redução no consumo de cimento e dos impactos ambientais resultantes de sua produção. O objetivo deste estudo foi investigar a resistência à compressão e a hidratação de misturas produzidas a partir da substituição parcial de cimento por cinza de lodo de ETA (CLETA) e calcário moído. A CLETA possui características químicas e físicas semelhantes às argilas calcinadas e o uso destas em conjunto com o calcário finamente moído têm apresentado efeitos sinérgicos positivos nas características das misturas cimentícias. Também foi avaliada a utilização de ativação química com a finalidade de potencializar os efeitos das adições. Para atingir os objetivos propostos o trabalho foi dividido em três etapas: avaliação da atividade pozolânica de CLETAS submetidas a diferentes tratamentos térmicos e mecânicos, avaliação da resistência à compressão e estudo da hidratação e estrutura de poros. Os resultados mostraram que o melhor desempenho pozolânico foi obtido pela CLETA calcinada a 700°C durante 1 hora e moída durante 1 hora. Dependendo do teor de substituição foi possível obter aumento de até 45% na resistência à compressão em relação ao concreto de referência. O uso de CLETA e/ou calcário alterou a cinética de hidratação, os tipos de produtos de hidratação formados e a estrutura de poros das misturas. O consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica e a formação de carboaluminatos a partir da reação entre CLETA e calcário foram detectados em todas as misturas com adições. De um modo geral, misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário apresentaram resistências à compressão mais elevadas, maiores teores de água quimicamente combinada e menores volumes de poros, indicando o efeito benéfico dessas adições na composição do aglomerante. O uso de teores mais elevados resultou em velocidades de reação e ganhos de resistência mais lentos e maiores volumes de poros, embora a reação das adições tenha promovido o refinamento da estrutura de poros. O uso de gesso como ativador químico foi eficaz para melhorar o desempenho mecânico e a hidratação das misturas com teor mais elevado de substituição de cimento, embora o desempenho geral não tenha se igualado às misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário.

**Palavras-chave:** Lodo de ETA. Atividade pozolânica. Hidratação. Calcário. Resistência à compressão.



## ABSTRACT

### **BINDING MATERIALS BASED ON CEMENT, WATER TREATMENT PLANT SLUDGE ASH AND LIMESTONE: EFFECTS ON HYDRATION, COMPRESSIVE STRENGTH AND PORE STRUCTURE**

AUTHOR: Sabrina Elicker Hagemann  
ADVISOR: Antônio Luiz Guerra Gastaldini

Increases in population and consequent increases in the volume of treated water have increased the amount of sludge produced in water treatment plants (WTPs), which can introduce risks to the environment when its final disposal is not adequate. WTP sludge contains some of the main constituents of Portland cement, such as silica, aluminum, and iron, and has potential for use as a mineral addition, contributing to the reduction of cement consumption and environmental impacts resulting from its production. The objective of this study was to investigate the compressive strength and hydration of mixtures produced from the partial replacement of cement with WTP sludge ash (WTPSA) and ground limestone. WTPSA has chemical and physical characteristics similar to those of calcined clays, and their use combined with finely ground limestone has shown positive synergistic effects on the characteristics of cementitious mixtures. The use of chemical activation was also evaluated to potentiate the effects of the additions. To achieve the proposed objectives, this study was divided into three stages: evaluation of the pozzolanic activity of WTPSA submitted to different thermal and mechanical treatments, evaluation of the compressive strength and evaluation of the hydration and pore structure. The results showed that the best pozzolanic performance was obtained by WTPSA calcined at 700°C for 1 hour and ground for 1 hour. Depending on the substitution content, it was possible to obtain a compressive strength increase of up to 45% compared to the reference concrete. The use of WTPSA and/or limestone changed the hydration kinetics, the types of hydration products formed, and the pore structure of the mixtures. The consumption of calcium hydroxide by the pozzolanic reaction and the formation of carboaluminates from the reaction between WTPSA and limestone were detected in all of the mixtures with additions. In general, the mixtures containing 15% WTPSA and 15% WTPSA + 7.5% limestone showed a higher compressive strength, higher chemically combined water content and lower pore volume, indicating the beneficial effect of these additions on the composition of the binder. The use of higher contents resulted in slower reaction rates, smaller strength increases and higher pore volumes, although the reaction of the additions promoted a refined pore structure. The use of gypsum as a chemical activator was effective in improving the mechanical performance and hydration of the mixtures with higher cement substitution content, although the general performance did not match that of the mixtures containing 15% WTPSA or 15% WTPSA+ 7.5% limestone.

**Keywords:** Water treatment plant sludge. Pozzolanic activity. Hydration. Limestone. Compressive strength.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estágios da hidratação de um cimento Portland .....	43
Figura 2.2 – Efeito do teor de gesso no fluxo de calor de um cimento .....	45
Figura 2.3 – Esquema de distribuição de partículas de um sistema contendo 100% de cimento (a) e o mesmo sistema com 40% do cimento substituído por uma adição mineral (b) .....	48
Figura 2.4 – Modelo de ativação alcalina de aluminossilicatos .....	54
Figura 2.5 – Curvas TG/DTG de uma argila in natura .....	62
Figura 2.6 – Análise TG-ATD de uma argila utilizada com adição mineral .....	63
Figura 2.7 – Geometria da difração de raios X .....	65
Figura 2.8 – Difrátograma raios X para argilas calcinadas a diferentes temperaturas .....	66
Figura 2.9 – Resultados de índice de atividade pozolânica para argilas calcinadas submetidas a diferentes temperaturas de calcinação .....	68
Figura 2.10 – Consumo de Ca(OH) <sub>2</sub> para diferentes condições de calcinação .....	69
Figura 2.11 – Calorimetria isotérmica de pastas de diferentes composições .....	72
Figura 2.12 – Interação entre aluminatos, silicatos e sulfatos nas curvas de fluxo de calor ..	73
Figura 2.13 – Fluxo de calor de pastas de cimento Portland e metacaulim sem (a) e com (b) a presença de aditivo redutor de água .....	75
Figura 2.14 – Calorimetria isotérmica de pastas para avaliar a influência da finura do clínquer (a) da argila calcinada (b) e do calcário (c) na hidratação de misturas contendo os três materiais .....	76
Figura 2.15 – Variação da condutividade elétrica de uma pasta de cimento Portland .....	78
Figura 2.16 – Componentes de um esquema para medição de impedância .....	80
Figura 2.17 – Exemplo do gráfico Nyquist .....	81
Figura 2.18 – Exemplo de padrão de DRX de um cimento do tipo CEM I 52.5 N .....	82
Figura 2.19 – Padrões de difração de raios X para sistemas contendo cimento Portland, metacaulim e calcário moído em 1, 7, 28 e 90 dias .....	83
Figura 2.20 – Curvas TG-DTG com perdas de massa relativas de produtos de hidratação ..	86
Figura 2.21 – Curvas TG e DTG para misturas simples, binárias e ternárias contendo cimento Portland, calcário moído e metacaulim/cinza volante com 1 (a) e 28 (b) dias .....	86
Figura 2.22 – Condutividade elétrica de amostras de argila tratadas termicamente .....	91
Figura 2.23 – Valores de pH (a) e condutividade elétrica (b) para argamassas contendo diferentes teores de argila calcinada em substituição ao cimento Portland .....	92
Figura 2.24 – Relação entre resistência à compressão e porosidade de amostras contendo 100% de cimento (a) e 90% de cimento + 10% de metacaulim (b) com o aumento do teor de calcário moído presente no cimento .....	96
Figura 2.25 – Mudança na distribuição dos tamanhos de poros com o uso de adições entre os 7 dias (a) e 28 dias (b) .....	98
Figura 2.26 – Relação entre condutividade elétrica e porosidade da pasta .....	99
Figura 3.1 – Sequência experimental .....	102
Figura 3.2 – Lodo in natura armazenado no LMCC .....	104
Figura 3.3 – Forno utilizado na calcinação (a) e moinho utilizado na moagem da CLETA (b) .....	107
Figura 3.4 – Difrátograma de raios X do cimento Portland .....	112
Figura 3.5 – Distribuição granulométrica do Cimento CPV-ARI e do calcário .....	113
Figura 3.6 – Curva granulométrica do agregado miúdo .....	114
Figura 3.7 – Curva granulométrica do agregado graúdo .....	114
Figura 3.8 – Posição dos pontos no planejamento experimental .....	116
Figura 3.9 – Esquema de medição para determinação da condutividade elétrica .....	124
Figura 3.10 – Filtragem e secagem das amostras para análises de TG e DRX .....	127
Figura 3.11 – Equipamentos utilizados nas análises de TG (a) e DRX (b) .....	129
Figura 3.12 – Etapas da medição de condutividade elétrica e pH da solução dos poros ...	131
Figura 4.1 – Espectros de infravermelho do lodo <i>in natura</i> .....	135

Figura 4.2 – Difratoograma do lodo <i>in natura</i> .....	135
Figura 4.3 – Gráfico de TG-ATD do lodo de ETA <i>in natura</i> em atmosfera oxidante .....	137
Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X para diferentes temperaturas e tempos de calcinação .....	138
Figura 4.5 – Presença de halo de amorfização nos difratogramas de raios X .....	139
Figura 4.6 – Espectros de infravermelho do lodo <i>in natura</i> e das CLETAS obtidas pela calcinação em diferentes temperaturas durante 1h .....	140
Figura 4.7 – Etapas da reação de condensação da sílica .....	141
Figura 4.8 – Diferenças nas estruturas da caulinita (a), illita (b) e montmorilonita (c).....	142
Figura 4.9 – Distribuição dos tamanhos de partícula da CLETA, do cimento CPV-ARI e do calcário .....	149
Figura 4.10 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 7 dias .....	150
Figura 4.11 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 7 dias .....	152
Figura 4.12 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 7 dias.....	153
Figura 4.13 – Comportamento da resistência à compressão aos 7 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e) .....	154
Figura 4.14 – Valores ótimos dos parâmetros CLETA (a), calcário (b) e relação ag/agl (c) para o modelo de resistência à compressão aos 7 dias .....	155
Figura 4.15 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 28 dias .....	155
Figura 4.16 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 28 dias .....	157
Figura 4.17 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 28 dias... ..	158
Figura 4.18 – Comportamento da resistência à compressão aos 28 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e).....	159
Figura 4.19 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 91 dias .....	160
Figura 4.20 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 91 dias .....	162
Figura 4.21 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 91 dias... ..	163
Figura 4.22 – Comportamento da resistência à compressão aos 91 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e).....	164
Figura 4.23 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,41 .....	165
Figura 4.24 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,50 .....	166
Figura 4.25 – Percentual de incremento na resistência à compressão entre 7-28 dias e 28-91 dias para as relações ag/agl 0,41 (a), 0,50 (b) e 0,59 (c) .....	167
Figura 4.26 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,59 .....	168
Figura 4.27 – Concentração de íons OH <sup>-</sup> em pastas com diferentes teores de adição .....	170
Figura 4.28 – Relação entre resistência à compressão com a condutividade elétrica (a) e a concentração de íons [OH <sup>-</sup> ] da pasta.....	171
Figura 4.29 – Resistência à compressão relativa nas misturas com adições .....	179
Figura 4.30 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 36 horas ...	183
Figura 4.31 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 168 horas .	184
Figura 4.32 – Relação entre o 2º pico e os teores de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) e gesso (b) .....	190
Figura 4.33 – Curva de calor acumulado das pastas nas primeiras 24 horas.....	190
Figura 4.34 – Curva de calor acumulado das pastas nas primeiras 168 horas.....	191
Figura 4.35 – Calor acumulado das pastas proporcional à quantidade de cimento .....	193
Figura 4.36 – Relação entre o calor total liberado aos 7 dias e a resistência à compressão considerando todas as pastas (a) e as pastas com adições (b) .....	195
Figura 4.37 – Variação da condutividade elétrica para as diferentes pastas nas primeiras 168 hs.....	196
Figura 4.38 – Curvas de fluxo de calor e condutividade elétrica da pasta de referência. ...	200
Figura 4.39 – Relação entre a posição do pico mais intenso das misturas com adições nas curvas de condutividade elétrica e fluxo de calor .....	201
Figura 4.40 – Variação da condutividade elétrica com a idade para as diferentes pastas ..	203
Figura 4.41 – Relação entre a condutividade elétrica e o calor acumulado das pastas em diferentes idades.....	204
Figura 4.42 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 7 dias .....	205

Figura 4.43– Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 7 dias .....	206
Figura 4.44 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 7 dias .....	207
Figura 4.45 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 28 dias .....	211
Figura 4.46 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias .....	212
Figura 4.47 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 28 dias .....	213
Figura 4.48 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 91 dias .....	214
Figura 4.49 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias .....	215
Figura 4.50 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias .....	216
Figura 4.51 – Pico correspondente ao Ca(OH) <sub>2</sub> nas curvas DTG das pastas aos 7 dias...	217
Figura 4.52 – Pico correspondente ao Ca(OH) <sub>2</sub> nas curvas DTG das pastas aos 28 dias.	218
Figura 4.53 - Pico correspondente ao Ca(OH) <sub>2</sub> nas curvas DTG das pastas aos 91 dias .	219
Figura 4.54 – Teor de Ca(OH) <sub>2</sub> proporcional ao cimento.....	222
Figura 4.55 – Relação entre o calor acumulado por grama de adição e o teor de Ca(OH) <sub>2</sub> das misturas com relação ag/agl de 0,50.....	223
Figura 4.56 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,35) .....	226
Figura 4.57 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,50) .....	226
Figura 4.58 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,65) .....	227
Figura 4.59 – Exemplo de curva TG-DTG das pastas.....	228
Figura 4.60 – Relação entre as perdas de massa relativas aos carboaluminatos e ao CaCO <sub>3</sub> no ensaio de TG/DTG para as três relações ag/agl .....	229
Figura 4.61 – Perdas de massa referentes à etringita + C-S-H nas curvas DTG aos 28 (a) e 91 dias (b) para as três relações ag/agl .....	231
Figura 4.62 – Correlação entre o aumento na água quimicamente combinada entre os 7 e 28 dias com o teor de adição (a) e o teor de CLETA (b) das pastas .....	232
Figura 4.63 – Relação entre o calor total acumulado e o teor de água quimicamente combinada .....	232
Figura 4.64 – Relação entre a condutividade elétrica e o teor de água quimicamente combinada .....	233
Figura 4.65 – Relação entre a resistência à compressão e o teor de água quimicamente combinada para as três relações ag/agl.....	234
Figura 4.66 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,35 .....	237
Figura 4.67 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,50 .....	237
Figura 4.68 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,65 .....	238
Figura 4.69 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,35 .....	239
Figura 4.70 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,50 .....	239
Figura 4.71 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,65 .....	240
Figura 4.72 – Relação entre o teor de Ca(OH) <sub>2</sub> e o pH (a) e a concentração de [OH <sup>-</sup> ] (b) aos 7 dias.....	241
Figura 4.73 – Relação entre pH e condutividade elétrica da solução dos poros em diferentes idades para as pastas com relação ag/agl de 0,35 (a), 0,50 (b) e 0,65 (c).....	242
Figura 4.74 – Fator de Formação das pastas com ag/agl=0,50 .....	244
Figura 4.75 – Volume total de intrusão aos 28 dias (mL/g) .....	246
Figura 4.76 – Diâmetro crítico aos 28 dias (µm) .....	246
Figura 4.77 – Área de poros aos 28 dias (m <sup>2</sup> /g).....	247
Figura 4.78 – Diâmetro médio 28 dias (µm).....	247
Figura 4.79 – Distribuição dos tamanhos de poros para as relações ag/agl de 0,35 (a), 0,50 (b) e 0,65 (c) aos 28 dias .....	249
Figura 4.80 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,35 aos 28 dias.....	250
Figura 4.81 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,50 aos 28 dias.....	250

Figura 4.82 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ág/agl = 0,65 aos 28 dias .....	251
Figura 4.83 – Volume total de intrusão aos 91 dias (mL/g) .....	253
Figura 4.84 – Diâmetro crítico aos 91 dias (µm).....	254
Figura 4.85 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,35 aos 91 dias.....	255
Figura 4.86 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,50 aos 91 dias.....	255
Figura 4.87 – Volume dos poros (mm <sup>3</sup> /g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,65 aos 91 dias.....	256
Figura 4.88 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,35 .....	257
Figura 4.89 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,50 .....	257
Figura 4.90 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,65 .....	258
Figura 4.91 – Percentual de poros interconectados aos 28 dias e 91 dias.....	258
Figura 4.92 – Volume de poros menores que 10 nm aos 28 dias e 91 dias .....	259
Figura 4.93 – Relação entre resistência a compressão e volume de poros maiores que 10, 25 e 50 nm aos 28 dias (a) e 91 dias (b).....	260
Figura 4.94 – Relação entre o volume de intrusão e condutividade elétrica aos 28 dias ....	261

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição da solução dos poros de diferentes pastas .....	90
Tabela 3.1 – Parâmetros de tratamento do lodo de ETA .....	106
Tabela 3.2 – Caracterização química do Cimento CII-F-32 .....	108
Tabela 3.3 – Caracterização físico-mecânica do Cimento CII-F-32 .....	108
Tabela 3.4 – Características químicas do Cimento CPV-ARI e do calcário.....	111
Tabela 3.5 – Características físicas do Cimento CPV-ARI e do calcário.....	111
Tabela 3.6 – Características mecânicas do Cimento CPV-ARI .....	112
Tabela 3.7 – Valores reais e codificados das variáveis independentes utilizadas .....	117
Tabela 3.8 – Valores codificados e reais da matriz experimental.....	117
Tabela 3.9 – Composição dos traços de concreto e consumo de materiais por m <sup>3</sup> .....	118
Tabela 3.10 – Composição dos traços de concreto auxiliares e consumo de materiais por m <sup>3</sup> .....	119
Tabela 3.11 – Consumo de material por metro cúbico de concreto.....	120
Tabela 3.12 – Composição química do gesso .....	121
Tabela 3.13 – Relação das técnicas experimentais utilizadas em cada relação ag/agl.....	122
Tabela 4.1 – Composição química do lodo da ETA de Santa Maria.....	133
Tabela 4.2 – Resultados termogravimétricos – atmosfera neutra (argônio) .....	136
Tabela 4.3 – Resultados termogravimétricos – atmosfera oxidante (ar sintético).....	136
Tabela 4.4 – Resultados do índice de desempenho com cimento Portland .....	143
Tabela 4.5 – Análise de variância .....	144
Tabela 4.6 – Resultado do Teste T .....	145
Tabela 4.7 – Atividade pozolânica medida por Chapelle Modificado.....	145
Tabela 4.8 – Resultados de B.E.T. para as CLETAS calcinadas por 1 hora .....	146
Tabela 4.9 – Resultados de perda ao fogo para as CLETAS calcinadas por 1 hora .....	147
Tabela 4.10 – Características químicas da CLETA calcinada a 700°C por 1 hora e submetida à moagem por 1 hora.....	148
Tabela 4.11 – Características físicas da CLETA calcinada a 700°C por 1 hora e submetida à moagem por 1 hora .....	148
Tabela 4.12 – Resistência à compressão dos concretos aos 7 dias .....	150
Tabela 4.13 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 7 dias.....	151
Tabela 4.14 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 7 dias.....	152
Tabela 4.15 – Valores de resistência à compressão aos 28 dias.....	156
Tabela 4.16 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 28 dias....	157
Tabela 4.17 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 28 dias.....	158
Tabela 4.18 – Valores de resistência à compressão aos 91 dias.....	161
Tabela 4.19 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 91 dias....	161
Tabela 4.20 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 91 dias.....	162
Tabela 4.21 – pH e condutividade das pastas no estado fresco .....	169
Tabela 4.22 – Resistência à compressão e consumo de aditivo superplastificante para argamassas com ativadores do tipo hidróxido .....	172
Tabela 4.23 – Resistência à compressão e consumo de aditivo superplastificante para argamassas com ativadores do tipo sulfato .....	172
Tabela 4.24 – Resistência à compressão e consumo de aditivo para os concretos com ativador químico .....	173
Tabela 4.25 – Análise de custo dos concretos com ativador .....	174
Tabela 4.26 – Consumo de materiais por m <sup>3</sup> de concreto.....	176
Tabela 4.27 – Resistência à compressão dos concretos .....	178
Tabela 4.28 – Curvas de Abrams e de consumo de cimento para concretos com diferentes teores de adição .....	180
Tabela 4.29 – Relação ag/agl e consumo de cimento para misturas de diferentes composições em igualdade de resistência.....	181
Tabela 4.30 – Posição e intensidade dos picos nas curvas de fluxo de calor .....	187

Tabela 4.31 – Calor acumulado das pastas para diferentes idades de hidratação .....	192
Tabela 4.32 – Teor de $\text{Ca(OH)}_2$ presente nas pastas .....	220
Tabela 4.33 – Água quimicamente combinada das pastas nas diferentes idades de hidratação .....	224
Tabela 4.34 – Condutividade elétrica e pH da solução dos poros das pastas .....	236

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Resumo das técnicas experimentais a serem utilizadas no trabalho .....	103
Quadro 5.1 – Resumo dos principais resultados.....	267





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland  
ag/agl – Água/aglomerante  
ANOVA – Análise de variância  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
ATD – Análise térmica diferencial  
B.E.T. – Método de adsorção de nitrogênio  
CLETA – Cinza de lodo de estação de tratamento de água  
CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento  
CP – Cimento Portland  
CPII-F-32 – Cimento Portland composto com fíler classe de resistência 32 megapascal  
CPV-ARI – Cimento Portland de alta resistência inicial  
DCCR - Delineamento Composto Central Rotacionado  
DMAE - Departamento Municipal de Água e Esgoto de Porto Alegre  
DRX – Difração de raios X  
DTG – Derivada primeira da curva termogravimétrica  
ETA – Estação de tratamento de água  
ETE – Estação de tratamento de esgoto  
FRX – Fluorescência de raios X  
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier  
GEPECON – Grupo de Pesquisa em Concreto  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICDD – Centro Internacional para Dados de Difração  
LCT-USP - Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
LMCC – Laboratório de Materiais de Construção Civil  
NBR – Norma brasileira  
SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento  
TG – Termogravimetria  
WBCSD – World Business Council for Sustainable Development



## LISTA DE SÍMBOLOS

Å – Ångström  
AFm – Monossulfoaluminato de cálcio hidratado  
AFt – Trissulfoaluminato de cálcio hidratado/Etringita  
Al – Alumínio  
 $Al^{3+}$  – Íon alumínio  
 $Al_2O_3$  – Óxido de alumínio  
C-A-H – Denominação genérica para aluminato de cálcio hidratado  
C-A-S-H – Denominação genérica para silicoaluminato de cálcio hidratado  
C-S-H – Denominação genérica para silicato de cálcio hidratado  
 $C_2ASH_8$  – Estratlingita/gelenita  
 $C_3A$  – Aluminato tricálcico  
 $C_3A.CaCO_3.H_{12}$  – Monocarboaluminato  
 $2C_3A.0,5CaCO_3.H_{12}$  – Hemicarboaluminato  
 $C_3ASH_4$  – Silicoaluminato catoita  
 $C_3AH_6$  – Hidrogranada  
 $C_4AF$  – Ferroaluminato tetracálcico  
 $C_4AH_8$  – Variação de aluminato de cálcio hidratado  
 $C_4AH_{13}$  – Variação de aluminato de cálcio hidratado  
 $C_2S$  – Silicato dicálcico  
 $C_3S$  – Silicato tricálcico  
Ca – Cálcio  
 $Ca^{2+}$  – Íon cálcio  
 $CaCl_2$  – Cloreto de cálcio  
 $CaCO_3$  – Carbonato de cálcio  
CaO – Óxido de cálcio  
 $Ca(OH)_2$  – Hidróxido de cálcio  
cm – Centímetro  
 $CO_2$  – Gás carbônico ou dióxido de carbono  
CuO – Óxido de cobre  
CV – Coeficiente de variação  
 $Fe_2O_3$  – Óxido de ferro  
g – Grama  
 $g/cm^3$  – Grama por centímetro cúbico  
h – Hora  
H - Hidrogênio  
Hz - Hertz  
J/g – Joule por grama  
 $K^+$  – Íon potássio  
 $K_2O$  – Óxido de potássio  
kg – Quilograma  
kg/hab/ano – Quilograma por habitante ao ano  
 $kg/m^3$  – Quilograma por metro cúbico  
KHz – Quilohertz  
km – Quilômetro  
kV – Quilovolts  
KOH – Hidróxido de potássio  
M – Molar

l/min – Litro por minuto  
m<sup>3</sup> - Metro cúbico  
mA – Miliampère  
MgO – Óxido de magnésio  
ml – Mililitro  
mL/min – Mililitro por minuto  
mm – Milímetro  
mm<sup>3</sup>/g – Milímetro cúbico por grama  
MnO – Óxido de Manganês  
mol/m<sup>3</sup> - Mol por metro cúbico  
MPa – Megapascal  
mS – MiliSiemens  
mW/g – MiliWatt por grama  
N-A-S-H – Denominação genérica para aluminossilicatos de sódio hidratados  
Na<sup>+</sup> – Íon sódio  
NaOH – Hidróxido de sódio  
Na<sub>2</sub>O – Óxido de sódio  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de sódio  
NiO – Óxido de níquel  
nm – Nanômetro  
O - Oxigênio  
OH<sup>-</sup> – Íon hidroxila  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido de chumbo  
pH – Potencial de hidrogênio  
Pt/Rn – Platina/Radônio  
S – Sulfato  
S/m – Siemens por metro  
Si – Sílica  
SiO<sub>2</sub> – Dióxido de silício  
SO<sub>3</sub> – Trióxido de enxofre  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – Íon sulfato  
SrO – Óxido de Estrôncio  
ton/ano – Toneladas ao ano  
W/kg – watt por quilograma  
V – volts  
xCaO.SiO<sub>2</sub>.yH<sub>2</sub>O – Composição genérica dos silicatos de cálcio hidratados  
ZnO – Óxido de Zinco  
µm – Micrômetro  
µS/cm – Micrôsiemens por centímetro  
°C – Graus Celsius  
°C/min – Graus Celsius por minuto  
% - Porcentagem  
%/min – Porcentagem por minuto  
# - Abertura nominal de malha de peneira

## SUMÁRIO

<b>1. APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1. JUSTIFICATIVA.....	26
1.2. OBJETIVOS .....	29
1.2.1. Objetivo Geral .....	29
1.2.2. Objetivos Específicos .....	29
1.3. HIPÓTESE .....	30
1.4. ORIGINALIDADE DO TEMA .....	31
1.5. ESTRUTURA DA TESE.....	31
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>33</b>
2.1. CONTEXTO GERAL: ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO PORTLAND.....	33
2.2. O USO DE ARGILA CALCINADA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND .....	35
2.3. O USO DE ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO MOÍDO COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND .....	38
2.4. INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E NA MICROESTRUTURA DAS MISTURAS.....	42
2.5. ATIVAÇÃO QUÍMICA DE MISTURAS CONTENDO CIMENTO, ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO MOÍDO .....	53
2.6. LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COMO ADIÇÃO MINERAL .....	57
2.7. EXEMPLOS DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	61
2.7.1. Análises Térmicas .....	61
2.7.2. Difração de raios X.....	64
2.7.3. Índice de atividade pozolânica.....	67
2.7.4. Avaliação do consumo de Hidróxido de Cálcio .....	68
2.8. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA DE MISTURAS CIMENTÍCIAS CONTENDO ADIÇÕES MINERAIS ..	69
2.8.1. Calorimetria de condução isotérmica.....	70
2.8.2. Condutividade elétrica .....	77
2.8.3. Difração de raios X.....	81
2.8.4. Análises Térmicas .....	85
2.8.5. Condutividade Elétrica e pH da solução dos poros.....	89
2.8.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	93
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>100</b>
3.1. VARIÁVEIS DE PESQUISA.....	100
3.1.1. Variáveis Independentes .....	100
3.1.2. Variáveis Intervenientes .....	100
3.1.3. Variáveis Dependentes .....	100
3.2. SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL .....	101
3.3. 1ª ETAPA – ESTUDO DE POZOLANICIDADE DO LODO DE ETA.....	104
3.3.1. Caracterização do lodo in natura .....	104
3.3.2. Preparação e caracterização das CLETAS .....	105
3.4. 2ª ETAPA – ESTUDO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....	110

3.4.1. Caracterização dos materiais .....	110
3.4.2. Planejamento experimental do estudo em concreto .....	115
3.4.3. Composição das misturas de concreto .....	118
3.5. 3ª ETAPA – ESTUDO EM PASTA .....	121
3.5.1. Misturas.....	121
3.5.2. Calorimetria de condução isotérmica.....	123
3.5.3. Condutividade elétrica .....	124
3.5.4. Análise termogravimétrica e difração de raios X.....	125
3.5.5. Condutividade elétrica e pH da solução dos poros .....	130
3.5.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	132
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>133</b>
4.1. RESULTADOS DO ESTUDO DE POZOLANICIDADE DO LODO DE ETA.....	133
4.1.1. Caracterização do lodo in Natura .....	133
4.1.2. Tratamento do lodo de ETA para obtenção da CLETA.....	137
4.1.3. Avaliação da Pozolanicidade pelo Índice de Desempenho e pelo Método de Chapelle Modificado .....	142
4.2. RESULTADOS DO ESTUDO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....	149
4.2.1. Resistência à compressão aos 7 dias.....	149
4.2.2. Resistência à compressão aos 28 dias.....	155
4.2.3. Resistência à compressão aos 91 dias.....	160
4.2.4. Evolução da resistência à compressão com a idade .....	165
4.2.5. Estudo de ativação química.....	169
4.2.6. Resistência à compressão dos traços adicionais.....	175
4.2.7. Análise do consumo de cimento nos traços adicionais .....	180
4.3. RESULTADOS DO ESTUDO EM PASTA.....	182
4.3.1. Calorimetria de Condução Isotérmica.....	183
4.3.2. Condutividade elétrica .....	195
4.3.3. Difração de raios X.....	204
4.3.4. Análise termogravimétrica para determinação do Ca(OH) <sub>2</sub> residual .....	217
4.3.5. Análise termogravimétrica para determinação da água quimicamente combinada .....	223
4.3.6. Condutividade elétrica e pH da solução dos poros .....	235
4.3.7. Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	244
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>263</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>268</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>270</b>

## 1. APRESENTAÇÃO

A preocupação com questões ambientais é um tema cada vez mais discutido e inserido nas diferentes áreas do conhecimento. O objetivo da engenharia civil, independente da área, é atender as demandas da sociedade, seja por meio de moradia, infraestrutura, saneamento, entre outros. Mas as mesmas obras e serviços de engenharia que proporcionam melhorias ao nosso dia-a-dia também são responsáveis por diferentes impactos negativos ao ambiente.

O fornecimento de condições adequadas de saneamento é um exemplo dessa dualidade. O abastecimento de água potável é um requisito para a saúde e bem estar da população. Porém, a grande maioria das estações que realizam o tratamento da água gera resíduos nesse processo. O montante desses resíduos e seu nível de periculosidade irão depender da qualidade da água bruta e dos processos envolvidos no tratamento. A geração desses resíduos resulta em demandas relacionadas a seu tratamento e disposição final, com impactos ambientais e econômicos associados.

Outro exemplo de ramo da engenharia civil que gera uma enorme quantidade de resíduos é a construção. Os processos construtivos utilizados no Brasil ainda são pouco eficientes do ponto de vista sustentável. Mas mesmo em países nos quais processos sustentáveis são adotados, ainda existe uma realidade muito semelhante à de países como o Brasil: o cimento Portland é o material de construção mais consumido e esse consumo tende a continuar crescendo. A preocupação com a crescente demanda por cimento Portland decorre das questões ambientais decorrentes de sua fabricação, como as elevadas emissões de gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

De acordo com o relatório anual do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC, 2013), foram consumidas 71 milhões de toneladas de cimento em todo o território brasileiro no ano de 2013. Isso significou um consumo per capita nacional de 353 kg/hab/ano, enquanto neste mesmo ano o consumo per capita em nível mundial foi estimado em torno de 550 kg/hab/ano. Dados da International Energy Agency (2009) estimavam que no ano de 2050 a produção mundial de cimento atingiria a marca de 4,3 bilhões de ton/ano, resultando numa emissão de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 2,5 bilhões de ton/ano. Essa marca já foi atingida em 2014, ano em que foi registrada uma produção global de cimento Portland de 4,3 bilhões de toneladas. A produção mundial aumentou 6,3% em 2015 e atingiu a

marca de 4,6 bilhões de toneladas, refletindo a evolução da demanda de cimento Portland nas principais economias emergentes (CEMBUREAU, 2015).

Uma das possibilidades de abordar os dois problemas exemplificados anteriormente é o aproveitamento do lodo gerado em Estações de Tratamento de Água (ETAs) como material de construção. Gastaldini *et al.* (2015) caracterizaram o lodo de uma estação de tratamento de água (ETA) após sua calcinação e observaram que a cinza resultante possuía composição química compatível com a de um material pozolânico, de acordo com os requisitos da norma brasileira NBR 12653 (ABNT, 2015). Materiais pozolânicos têm sido amplamente investigados como uma medida mitigadora dos impactos do uso do cimento Portland e suas vantagens, principalmente no que se refere à durabilidade do material, são cientificamente comprovadas. Porém, alguns autores destacam que fontes adequadas dos materiais pozolânicos já conhecidos nem sempre estão disponíveis (ALUJAS *et al.*, 2015; PARDO *et al.*, 2011).

Nesse sentido, essa pesquisa buscou estudar os efeitos do uso de cinza de lodo de ETA (CLETA) em substituição ao cimento Portland na resistência à compressão de concretos e na hidratação de pastas, de modo a avaliar a possibilidade da utilização deste material como adição mineral.

### 1.1. JUSTIFICATIVA

O volume do lodo gerado no processo de tratamento de água depende do tipo de estação de tratamento e das etapas envolvidas. De acordo com Di Bernardo L., Di Bernardo A. e Voltan (2012) uma estimativa simplificada supõe que o volume de lodo produzido diariamente nos decantadores de ETAs de ciclo completo varia entre 0,1% e 3% do volume diário de água tratada, enquanto o volume de lavagem dos filtros varia entre 0,5 e 3%. Na cidade de Santa Maria, são tratados em média 70.000 m<sup>3</sup> de água por dia, o que resulta em uma produção estimada de lodo de 70 a 2.100 m<sup>3</sup>. Na área de atuação do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Porto Alegre (DMAE) foram fornecidos 191.951.205 m<sup>3</sup> de água tratada no ano de 2015, o que resulta numa produção média estimada de 525 a 15776 m<sup>3</sup> de lodo por dia (DMAE, 2016).



A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010) apurou que cerca de 38% dos municípios brasileiros possuem processos de tratamento de água com geração de lodo, e destes, cerca de 68% utilizam o lançamento em rios ou no mar como alternativa de destinação final. A descarga do lodo em corpos de água leva ao aumento das concentrações de compostos presentes nos produtos utilizados no tratamento da água, como coagulantes contendo alumínio e ferro. A presença desses compostos na água, organismos aquáticos e, conseqüentemente, em corpos humanos representa um fator de risco que contribui para a ocorrência de doenças causadas pela acumulação de metais pesados no organismo humano (TANTAWY, 2015).

Aproximadamente 22% dos municípios brasileiros depositam o lodo das estações de tratamento de água em terrenos, enquanto outros 4% enviam o material a aterros sanitários (IBGE, 2010). O tipo de aterro depende da classificação do resíduo (Classe I ou Classe II) realizada de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). No caso do município de Santa Maria, a destinação do lodo da ETA é realizada no município de Montenegro-RS, distante 240 km do local de geração, e envolve a contratação de duas empresas: uma para a retirada e transporte do material e outra para a disposição final.

O lodo de ETA pode ter composição variada dependendo da qualidade da água bruta e dos processos de tratamento, mas de um modo geral há o predomínio de óxidos de sílica, alumínio e ferro em sua composição. Alguns desses elementos, principalmente o alumínio proveniente dos coagulantes, limitam as opções de disposição final desse material. A possibilidade de aproveitamento do lodo de ETA como matéria-prima de uma adição mineral pode constituir uma alternativa de destinação final mais sustentável que a disposição em aterros ou o lançamento em corpos de água. Além disso, pode ser uma alternativa de custo reduzido para este material, que muitas vezes é depositado em regiões distantes do seu local de produção implicando em custos adicionais de transporte, além de riscos e impactos ambientais associados a este.

Assim como ocorre com as ETAs, os altos volumes gerados e os impactos e custos de gerenciamento levaram à necessidade de repensar a destinação final de resíduos de outras atividades. É o caso das cinzas de casca de arroz e da escória de alto-forno, que também são utilizadas como adições minerais. O uso desses materiais como adições minerais partiu da combinação de um conjunto de fatores

que tornou viável o aproveitamento desses resíduos: a necessidade de dar uma destinação final adequada ao resíduo, a composição química compatível com a dos constituintes do cimento Portland e a preocupação em reduzir o consumo de cimento devido aos impactos ambientais decorrentes de sua fabricação. Dessa forma, alternativas de materiais que possam desempenhar o papel de substituição parcial do cimento Portland em misturas cimentícias se tornam mais interessantes quando é possível reutilizar o resíduo de outra atividade.

A produção de cimento é responsável por aproximadamente 5% da emissão antrópica total de CO<sub>2</sub> (PARDO *et al.*, 2011). Aproximadamente 30% do CO<sub>2</sub> liberado na produção do cimento provêm da queima de combustíveis para a clínquerização, enquanto os 70% restantes são resultantes da descarbonatação do calcário (NONAT, 2014). Parte desse impacto vem sendo mitigado com o uso das adições minerais. O uso da CLETA como adição mineral pode representar uma alternativa para locais onde não há disponibilidade de outras fontes de materiais que possam ser utilizados para esse fim, visto que a presença de ETAs que produzem o lodo em municípios relativamente próximos entre si evita grandes distâncias de transporte para a utilização deste material.

Para ser utilizado como adição mineral, o lodo de ETA necessita passar por um processo de calcinação. Nesse sentido, o processo de obtenção e as propriedades da CLETA se assemelham com as argilas calcinadas, que também são utilizadas como pozolanas. Conforme será abordado na revisão de literatura, a faixa de temperaturas utilizadas na produção de argilas calcinadas varia de 600°C a 900°C, ou seja, temperaturas bem inferiores às necessárias para a obtenção do clínquer. Além disso, o processo de moagem das argilas calcinadas também demanda menos energia em relação ao processo de moagem do clínquer. Essas características do processo produtivo agregam vantagens ambientais ao aproveitamento do lodo de ETA como adição mineral.

O estudo das argilas calcinadas como substituição parcial do cimento Portland é um tema bem consolidado, porém uma nova abordagem vem ganhando espaço nos últimos anos: o uso de argilas calcinadas em misturas ternárias com cimento Portland e calcário moído. Do ponto de vista da sustentabilidade, o uso do calcário apresenta vantagens por ser um material disponível em muitos locais e pelo

fato de seu uso como adição causar menos impacto do que sua calcinação para a produção de cimento Portland.

O uso conjunto de argilas calcinadas com calcário tem levado a um efeito sinérgico que potencializa o desempenho dessas adições quando se compara o seu uso em separado (MEDJIGBODO *et al.*, 2018; MEHDIPOUR, KUMAR; KHAYAT, 2017; SCRIVENER *et al.*, 2018). Os resultados observados para estudos que utilizaram essa abordagem despertam o interesse em investigar se a combinação entre CLETA e calcário moído também pode possibilitar maiores teores de substituição do cimento. Ainda no sentido de contribuir no aumento do teor de substituição do cimento Portland será avaliado o uso de ativador químico, visto que materiais que aumentam a alcalinidade do meio ou promovem o equilíbrio entre as fases constituintes do aglomerante favorecem a reatividade de materiais aluminossilicatos.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo Geral

Investigar a resistência à compressão e as características de hidratação de misturas produzidas a partir da utilização da CLETA e calcário moído, como substituição parcial ao cimento Portland.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

A fim de atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência das condições de calcinação e moagem do lodo de ETA nas características pozolânicas da cinza formada;
- Avaliar o efeito da substituição parcial de cimento Portland por CLETA e/ou calcário moído na resistência à compressão de concretos com diferentes relações água/aglomerante e a interação entre esses fatores na variável resposta com o uso de planejamento central composto rotacionado;
- Investigar a influência das substituições de cimento por CLETA e/ou calcário moído nos processos relacionados à hidratação das pastas através da

evolução do desprendimento de calor, da condutividade elétrica, das fases formadas, da água quimicamente combinada, do consumo de hidróxido de cálcio e da análise do pH e condutividade elétrica da solução dos poros;

- Analisar o impacto das substituições de cimento por CLETA e/ou calcário moído quanto ao refinamento de poros das pastas;
- Estudar a influência do uso de um ativador químico na resistência à compressão de concretos e na hidratação das pastas com CLETA e calcário moído;

A partir dos objetivos propostos pretende-se avaliar qual o máximo teor de substituição de cimento Portland por uma combinação de CLETA e calcário sem prejuízo das características desejáveis para aglomerantes hidráulicos em termos de hidratação e desempenho mecânico.

### 1.3. HIPÓTESE

O potencial do uso da CLETA como material pozolânico já foi investigado em pesquisas anteriores desenvolvidas pelo Grupo de Pesquisa em Concreto (GEPECON). Dentre os materiais pozolânicos conhecidos e amplamente estudados atualmente estão as argilas calcinadas, cujas características se assemelham ao lodo de ETA calcinado, principalmente no que se refere ao processo de tratamento térmico. Por essa semelhança e pelos escassos estudos de aplicação do lodo de ETA em misturas cimentícias, muitos dos trabalhos utilizados no referencial teórico se referem a estudos com argilas calcinadas. Diversos autores (que serão mencionados no decorrer deste trabalho) têm estudado o efeito sinérgico do uso de calcário moído e argilas calcinadas e observaram que misturas ternárias contendo as duas adições têm apresentado melhor desempenho do que quando ambas as adições são utilizadas separadamente, mesmo que em teores iguais.

Os benefícios da adição de calcário moído na hidratação de materiais cimentícios têm sido explicados pelas diferentes formas que este material pode atuar nesses sistemas, seja devido ao efeito físico decorrente da sua finura, que melhora o empacotamento das partículas, seja pela atuação como centros de nucleação para a formação de produtos de hidratação ou pela participação do calcário moído nas reações de hidratação formando novos produtos.

As observações dos resultados benéficos do uso combinado de argila calcinada e calcário moído fundamentam que resultados semelhantes possam ser alcançados quando a argila calcinada é substituída pela CLETA. Além disso, o uso de ativadores químicos constitui mais uma alternativa para potencializar as reações da CLETA com o cimento, principalmente nas idades iniciais. Espera-se que o uso combinado de CLETA, calcário moído e ativador químico possibilite alcançar maiores teores de substituição de cimento do que aqueles que seriam possíveis utilizando somente a CLETA.

#### 1.4. ORIGINALIDADE DO TEMA

A originalidade do tema proposto reside no fato de que raros estudos abordam o uso de lodo de ETA como material pozolânico. Além disso, na revisão de literatura realizada até o momento não foram documentados trabalhos que utilizassem a combinação entre lodo de ETA calcinado e calcário moído como substituição parcial do cimento Portland. Na literatura existem poucos trabalhos que discutem o efeito da ativação química de argilas calcinadas como substituição parcial do cimento Portland. Grande parte dos estudos de ativação química de argilas calcinadas desenvolvidos nos últimos anos tem como foco o desenvolvimento de ligantes geopoliméricos (sem a utilização de cimento Portland) ou faz uso de ativadores químicos incompatíveis com determinadas aplicações do concreto, como é o caso do cloreto de cálcio. Dessa forma, o estudo do lodo de ETA calcinado com ativação química também constitui parte da originalidade do tema proposto.

#### 1.5. ESTRUTURA DA TESE

A tese está organizada em 5 capítulos, sendo que o desenvolvimento foi escrito na forma de capítulos estruturais, conforme prevê o Manual de Dissertação e Teses da UFSM. A seguir são apresentados os títulos de cada capítulo, bem como uma breve descrição dos aspectos tratados em cada um:

- Capítulo 1 - Apresentação: este capítulo traz uma apresentação do tema, bem como a justificativa para a realização da pesquisa e os objetivos propostos.
  - Capítulo 2 - Revisão de literatura: este capítulo apresenta os principais aspectos teóricos relacionado ao tema, bem como a revisão bibliográfica de trabalhos científicos, de modo a embasar a metodologia adotada e a discussão de resultados observados.
  - Capítulo 3 – Materiais e métodos: este capítulo traz uma visão geral e integrada do trabalho. A pesquisa foi dividida em três etapas e num primeiro momento é apresentada a sequência experimental do trabalho. Posteriormente são descritos os materiais e técnicas experimentais utilizadas em cada etapa. Na primeira etapa são descritas as formas de tratamento do lodo de ETA utilizadas para obtenção da CLETA e os métodos para avaliação da atividade pozolânica. Na segunda etapa são descritos os procedimentos para a produção de concretos contendo cimento Portland, CLETA e calcário bem como o planejamento estatístico para a definição das misturas estudadas. Na terceira etapa são descritos os critérios de escolha das misturas e as técnicas experimentais utilizadas para o estudo em pasta.
  - Capítulo 4 - Resultados: neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de cada etapa. A partir das análises realizadas na primeira etapa foi definido o tipo de CLETA utilizado nas etapas seguintes. Os resultados do estudo em concreto realizado na segunda etapa permitiram analisar os efeitos da substituição de parte do cimento Portland por combinações de diferentes teores de CLETA e calcário moído na resistência à compressão do concreto e nortearam a escolha das composições de pasta a serem utilizadas na terceira etapa do trabalho. Os resultados da terceira etapa permitiram avaliar o impacto do uso das adições e ativadores químicos na hidratação e estrutura de poros das pastas.
  - Capítulo 5 – Conclusões: neste capítulo são apresentadas as principais conclusões a partir dos resultados observados.
- Além dos capítulos descritos, a tese conta com um item de sugestões para trabalhos futuros, bem como um capítulo contendo as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. CONTEXTO GERAL: ALTERNATIVAS PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE CIMENTO PORTLAND

Frente ao crescente consumo de cimento Portland, tem aumentado o interesse por alternativas sustentáveis relacionadas a materiais e processos para minimizar os impactos de sua produção. Gartner e Hirao (2015) apresentam algumas alternativas para a indústria de cimento diante da necessidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> associadas ao processo produtivo, entre as quais se destacam: o uso de combustíveis alternativos e/ou matérias-primas alternativas, a substituição do clínquer Portland por materiais cimentícios suplementares ou adições minerais de baixa emissão de carbono, o desenvolvimento de ligantes alternativos que não sejam baseados no clínquer do cimento Portland, a captação do CO<sub>2</sub> emitido por fábricas de cimento, entre outros de menor representatividade. A principal dificuldade de implementação de muitas dessas alternativas é a necessidade de realizar avaliações para verificar as características do material resultante, bem como da criação de normas e padrões de referência ou adequação dos já existentes.

O uso de combustíveis alternativos no lugar de combustíveis fósseis poderia levar à redução das emissões de CO<sub>2</sub>, porém as particularidades da queima de cada material levariam à necessidade de ajuste do processo de fabricação, o que nem sempre é técnica e economicamente viável (GARTNER; HIRAO, 2015). O uso de matérias-primas alternativas na redução das emissões de CO<sub>2</sub> também é uma abordagem interessante visto que o cimento Portland é muito rico em cálcio e a principal fonte concentrada de cálcio na crosta terrestre é o calcário, formado essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Para se tornar clínquer, o calcário é aquecido com uma fonte de sílica a temperaturas que superam os 1350°C. Para cada tonelada de silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) produzido a partir do CaCO<sub>3</sub>, cerca de 500 kg de CO<sub>2</sub> são liberados como um subproduto químico, independentemente do processo utilizado e da eficiência do combustível (GARTNER, 2004).

A quantidade de CO<sub>2</sub> produzida por descarbonatação da cal no forno de alimentação de cimento poderia ser reduzida pelo incremento na entrada de óxido de cálcio (CaO) vindo de matérias-primas alternativas, se materiais adequados

puderem ser localizados. Cinzas da incineração de resíduos urbanos e resíduos de concreto pulverizados são exemplos de materiais cuja possibilidade de utilização vem sendo estudada (GARTNER; HIRAO, 2015).

Um dos problemas relacionados ao uso de matérias-primas alternativas é que, mesmo sendo potenciais fontes de cálcio, nem sempre são suficientemente difundidas e concentradas como o calcário. Sulfatos de cálcio (gipsita e anidrita) são abundantes em alguns locais e historicamente foram utilizados para produzir clínquer de cimento Portland. A desvantagem neste caso é que o principal subproduto da produção do cimento seria o ácido sulfúrico (GARTNER, 2004).

Apesar do potencial que representam para a indústria de cimento, os combustíveis ou matérias-primas alternativos podem conter elementos secundários ou metais pesados. Além disso, o processo de queima para matérias-primas alternativas é diferente das matérias-primas naturais, o que altera o padrão de queima no forno. O controle cuidadoso é necessário porque tais fatores podem afetar a qualidade e o desempenho do cimento (GARTNER; HIRAO, 2015).

Outra abordagem que vem sendo estudada para redução nos impactos ambientais causados pela indústria do cimento e concreto é o desenvolvimento de novos tipos de clínquer, com redução no fator de saturação de cal. Segundo Gartner (2004), isto significa basicamente preparar um clínquer com menor conteúdo de alita e conteúdos de belita mais elevados. O resfriamento rápido do clínquer pode resultar em formas polimórficas de belita que possuem maior estabilidade e reatividade (KACIMI; CYR; CLASTRES, 2011). Porém, a transição de um cimento Portland típico com aproximadamente 65% de alita a um cimento rico em belita levaria a uma economia total de emissões de CO<sub>2</sub> na ordem de 10%, sendo que este valor deve ser equilibrado com o fato de que um clínquer com alto teor de belita pode ser mais difícil de moer (resultando em maior consumo de energia na moagem) e apresentar taxas mais baixas no desenvolvimento de resistência, consideradas insatisfatórias para algumas aplicações (GARTNER, 2014).

Entre os ligantes alternativos, os geopoliméricos também estão sendo objeto de pesquisas. Geopolimérico é o nome dado a um grande grupo de agentes aglutinantes que solidifica após a ativação de um sólido reativo num ambiente altamente alcalino. O desenvolvimento da resistência pode ser atribuído principalmente às reações de policondensação que formam redes tridimensionais de



aluminossilicatos amorfos inorgânicos. Os geopolímeros podem ser produzidos a partir de fontes naturais de aluminossilicatos ou com base em materiais residuais, como cinzas volantes. As características de ligantes geopoliméricos dependem fortemente do material de origem e das condições de ativação (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; NIMWINYA *et al.*, 2016; SCHNEIDER *et al.*, 2011).

As possíveis vantagens destes materiais podem ser a alta resistência inicial e/ou final, elevada resistência ao ataque químico, microestrutura muito densa e resistência ao calor. No entanto, os preços dos ativadores, sua intensidade energética (com as emissões de CO<sub>2</sub> associadas) e a disponibilidade de matérias-primas adequadas limitam a utilização de ligantes geopoliméricos e seu potencial para substituir aglomerantes à base de clínquer de cimento Portland. Além disso, ainda existem dúvidas quanto a possíveis problemas de durabilidade no uso destes materiais (SCHNEIDER *et al.*, 2011).

Apesar da diversidade presente no estudo de novos ligantes, Pardo *et al.* (2011) ressaltam que a abordagem mais comum e viável para diminuir a emissão de CO<sub>2</sub> associada à produção de cimento Portland continua sendo a utilização de adições minerais. Porém, em muitas partes do mundo as fontes desses materiais (como escórias de alto forno e cinzas volantes) estão sendo consumidas pela indústria de cimento, de modo que novas reduções da emissão de CO<sub>2</sub> por esta abordagem requerem a utilização de matérias-primas naturais, como argilas calcinadas, pozolanas naturais e calcário. Algumas das vantagens dessa abordagem relacionada ao uso de argilas calcinadas e calcário moído serão discutidas a seguir.

## 2.2. O USO DE ARGILA CALCINADA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND

Em muitas partes do mundo, a abordagem convencional para reduzir as emissões de carbono associadas ao concreto permanece sendo a substituição parcial do clínquer Portland por materiais cimentícios suplementares ou adições minerais. As emissões de CO<sub>2</sub> podem ser reduzidas quando a adição de um material de baixo teor de carbono (como a cinza volante) ou um material que requer pouco processamento (como a pozolana natural) é utilizada. Mas a disponibilidade local de tais materiais com qualidade adequada também é limitada, podendo ser necessário o uso de materiais equivalentes (argilas calcinadas como pozolanas artificiais) desde

que sua fabricação tenha emissões de CO<sub>2</sub> suficientemente baixas quando comparadas com a produção do clínquer Portland (GARTNER; HIRAO, 2015).

A definição de pozolana engloba materiais silicosos/aluminosos que finamente moídos e na presença de água reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio [ou portlandita - Ca(OH)<sub>2</sub>] para formar compostos cimentantes. As argilas calcinadas são classificadas como pozolanas, cuja reatividade está vinculada a um tratamento térmico que destrua a estrutura cristalina dos argilo-minerais presentes na argila *in natura*. A atividade pozolânica das argilas calcinadas é devida principalmente à formação de uma estrutura amorfa de aluminossilicatos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A principal razão para o uso de pozolanas de base argilosa em argamassas e concretos tem sido a disponibilidade do material e os efeitos positivos sobre a durabilidade das misturas. Dependendo da temperatura de calcinação e do tipo de argila, também é possível obter aumento na resistência mecânica, particularmente durante os estágios iniciais de cura (SABIR; WILD; BAI, 2001).

De acordo com Martirena *et al.* (2011) as argilas calcinadas tornam-se uma boa opção para a escassez de adições minerais, pois são uniformemente distribuídas por todo o planeta. Os depósitos de argila são considerados não renováveis, mas podem ser explorados dentro de certos limites sem danos graves ao meio ambiente e sua disponibilidade excede a de outras adições minerais conhecidas. Além disso, Slaty *et al.* (2013) destacam que a produção de CO<sub>2</sub> durante a calcinação de minerais da argila é muito menor do que a obtida a partir do cimento Portland, pois a calcinação da argila envolve um processo de desidroxilação, em vez de uma descarbonatação.

Algumas das características de interesse quando se avalia o uso de uma adição mineral são as suas propriedades físicas, incluindo o tamanho de partícula, a distribuição e a superfície específica, bem como suas propriedades químicas, incluindo a composição de óxidos, a composição das fases e o conteúdo amorfo. Todos estes fatores afetam a reatividade pozolânica, enquanto alguns também afetam a interação da adição com a hidratação do cimento e a demanda de água (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

A reatividade pozolânica está diretamente relacionada ao tamanho de partícula e/ou a superfície específica, de modo que pozolanas de moagem mais fina podem conduzir a uma melhor reatividade. A maior superfície específica das

partículas da adição também reforça a nucleação e crescimento dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) durante hidratação do cimento. A composição dos óxidos também é importante para a reatividade do material, sendo que altos teores de sílica e alumina geralmente contribuem para a reação pozolânica. No caso das argilas, a ativação térmica obtida pela calcinação do material resulta na desordenação da estrutura, o que aumenta a reatividade (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

A temperatura de calcinação da argila quando submetida ao tratamento térmico influencia as propriedades do material pozolânico resultante. Temperaturas de calcinação na faixa de 600 a 800°C costumam produzir materiais reativos, devido à desidroxilação da argila, processo que modifica a estrutura do material deixando-a desordenada. A calcinação em temperaturas superiores pode causar a recristalização do material, resultando em perda de reatividade (RASHAD, 2013).

Muitos trabalhos associam a reatividade da argila ao grau de desidroxilação, porém esse grau não deve ser necessariamente de 100% para o material ser reativo. É importante o estudo da relação custo-benefício do tratamento térmico do material, pois o gasto de energia associado ao processo de queima para desidroxilar completamente o material nem sempre se reflete em benefício significativo nas propriedades de interesse quando se compara a um material parcialmente desidroxilado (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; SHAFIQ *et al.*, 2015; SHVARZMAN *et al.*, 2003).

Argilas com elevado teor de caulinita tendem a desenvolver o processo de desidroxilação em temperaturas mais baixas que argilas com menor teor de caulinita e presença de impurezas (TAYLOR-LANGE *et al.*, 2015). Dependendo da natureza dos minerais constituintes da argila e da temperatura e condições de calcinação, pode ocorrer a sinterização e aglomeração das partículas levando à diminuição da superfície específica e alteração da reatividade do material. Por essa razão que o tratamento térmico geralmente é seguido de um tratamento mecânico (moagem), de modo a potencializar a reatividade do material (SOURI *et al.*, 2015).

Argilas com maiores teores de caulinita em sua composição são consideradas mais “puras” e costumam apresentar alta reatividade após o tratamento térmico. Porém, nem sempre argilas com alto grau de pureza estão disponíveis. Por essa razão, alguns estudos têm buscado avaliar o potencial de argilas com menores teores de caulinita, de forma a ampliar as opções de materiais disponíveis. Taylor-Lange *et al.* (2015) compararam o desempenho de 3 argilas com teores de caulinita

de 88%, 35% e 24%. Quanto maior o teor de caulinita presente no material natural, menor foi a temperatura de calcinação necessária para a desidroxilação. Depois de calcinadas, as argilas foram utilizadas em substituição a 15% do cimento Portland em argamassas. Mesmo as argilas com menor teor de caulinita alcançaram resistências superiores à mistura de referência aos 7 dias, chegando a uma diferença de 10% aos 90 dias.

Martirena *et al.* (2011) estudaram o desempenho de uma argila tratada termicamente com teor de caulinita inferior a 40%. Foram avaliadas 3 temperaturas de calcinação e para melhor desempenho o material foi sedimentado, a fim de enriquecer os minerais da argila. As temperaturas entre 600-800°C se mostraram ideais para a ativação do material. Em temperaturas em torno de 900°C ocorreu queda na superfície específica, que se refletiu em diminuição da atividade pozolânica, medida através do consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e da resistência mecânica.

Além das características da própria adição mineral no seu desempenho como material pozolânico, o cimento utilizado também pode influenciar a reatividade pozolânica. Ao estudar a compatibilidade entre diferentes tipos de cimento em misturas com metacaulim, Cyr *et al.* (2014) observaram que a reatividade do metacaulim pareceu estar diretamente relacionada à composição do cimento (principalmente aos teores de  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ ), enquanto a finura do cimento pareceu exercer menor influência sobre a reação pozolânica. A reação pozolânica foi retardada com o uso de cimentos de baixo teor de  $\text{C}_3\text{A}$  em relação ao cimento Portland com teor de  $\text{C}_3\text{A}$  considerado normal, comportamento caracterizado por um atraso no consumo de portlandita e na formação de novos produtos de hidratação característicos da reação pozolânica do metacaulim, como a estratlingita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ).

### 2.3. O USO DE ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO MOÍDO COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND

Embora a substituição parcial do cimento Portland por argila calcinada seja uma grande promessa para o desenvolvimento de ligantes hidráulicos com emissões de carbono mais baixas, as vantagens podem ser ainda potencializadas pelo seu uso combinado com outra adição mineral. Alguns estudos têm investigado a combinação de efeitos de misturas com argila calcinada e calcário moído em

substituição parcial ao cimento (ANDRÉS *et al.*, 2015; STEENBERG *et al.*, 2011; TIRONI *et al.*, 2012; VANCE *et al.*, 2013). O calcário moído pode contribuir para a resistência inicial e a pozolana aumenta a resistência no longo prazo, sendo que uma melhor combinação destas adições minerais pode levar a um desempenho de durabilidade melhorada (GHRICI; KENAI; SAID-MANSOUR, 2007).

Os ligantes ternários podem ser mais vantajosos que os binários ou comuns quando a proporção entre os constituintes potencializa as características desejáveis de uma adição e compensa as características indesejáveis da outra. Um exemplo dessa abordagem é o fato de que argilas calcinadas em temperaturas baixas ou não totalmente calcinadas podem aumentar significativamente a demanda de água de uma mistura de cimento, mas o calcário moído geralmente tem uma demanda de água inferior ao cimento Portland, a menos que contenha níveis muito significativos de minerais argilosos (GHRICI; KENAI; SAID-MANSOUR, 2007). Quando se trata das características do concreto fresco, a combinação entre argila calcinada e calcário moído pode ser vantajosa em relação à argila calcinada por si só no que se refere à demanda de água global e aos impactos na reologia da mistura decorrentes do uso das adições (GARTNER; HIRAO, 2015; SANTOS *et al.*, 2017).

O fíler calcário é um material finamente dividido, com diâmetro médio próximo ao do cimento Portland, que devido principalmente à sua ação física melhora algumas propriedades do concreto como trabalhabilidade, massa específica, permeabilidade e exsudação, dependendo dos teores em que for adicionado (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017). Segundo Vance *et al.* (2013), há um interesse crescente no uso do calcário como um material de substituição parcial do cimento, decorrente de vantagens como a abundante disponibilidade do material, o baixo custo e os menores impactos ambientais relacionados ao seu beneficiamento quando comparado ao cimento Portland.

A NBR 11578 (1991) previa a adição de calcário na composição do cimento Portland composto, limitando o teor máximo permitido em 10%. A versão atualizada da norma que trata dos requisitos para o cimento Portland é a NBR 16697 (ABNT, 2018), que permite um teor de material carbonático de 11 a 25% em cimentos compostos do tipo CII-F. Em cimentos mais puros como o CPV-ARI, essa norma permite a adição de até 10% de material carbonático. De acordo com Lothenbach *et al.* (2008), pequenas porcentagens de adições de calcário fino (até 5%) podem reagir com o cimento e realçar a maioria das propriedades. Além disso, o exame dos

graus de reação da alita no estudo de Steenberg *et al.* (2011) revelou que amostras incluindo calcário apresentaram aceleração na hidratação da alita, que foi atribuída ao tamanho reduzido dos grãos de calcário, os quais atuaram como centros de nucleação para a formação de fases C-S-H.

Nonat (2014) destaca que o calcário moído pode ser adicionado ao clínquer com a função principal de empacotamento, pois uma parte do clínquer pode ser substituída sem grande impacto nas propriedades finais por um material praticamente inerte como o carbonato de cálcio, que tem uma boa afinidade com os hidratos do cimento. Porém, o fíler calcário não pode ser considerado totalmente inerte, pois pode conduzir à formação de carboaluminatos de cálcio, que são as fases AFm mais estáveis. Há ainda a possibilidade de incorporação de material carbonático à estrutura do C-S-H (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

A formação de carboaluminatos depende da quantidade de alumina disponível. Quando a alumina presente no cimento Portland é totalmente consumida, um teor de calcário adicional não teria como reagir para formar hidratos adicionais (carboaluminatos, por exemplo) e um aumento na adição de calcário não aumentaria a resistência neste caso, exceto pelo efeito de empacotamento ou de nucleação. No entanto, se fontes adicionais de aluminato forem fornecidas, uma quantidade maior de calcário poderia participar das reações e o teor ótimo de calcário (para alcançar melhores resultados de resistência e porosidade) também aumentaria. Uma possibilidade neste caso seria a incorporação de adições minerais contendo alumina (RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2014).

Steenberg *et al.* (2011) verificaram o efeito sinérgico entre o calcário e a alumina através do estudo de cimentos compósitos com 30% de substituição de clínquer por uma mistura de argila e calcário em diferentes proporções. A resistência à compressão aos 28 dias alcançou valores relativos de 109% da resistência de referência, obtida somente com o uso de cimento Portland. No mesmo estudo, a resistência à compressão foi utilizada para calcular a emissão de CO<sub>2</sub> por megapascal (MPa), a fim de comparar o impacto ambiental dos diferentes cimentos compósitos em relação ao cimento Portland tradicional. Para as misturas com argila e calcário foi possível alcançar reduções de emissões de CO<sub>2</sub> de até 30% para o mesmo desempenho, em relação às misturas contendo apenas cimento Portland.

As características do calcário moído influenciam os efeitos causados por sua incorporação a uma mistura com cimento Portland, sendo a finura das partículas uma das variáveis mais importantes. Vance *et al.* (2013) estudaram misturas de cimento Portland, cinza volante, metacaulim e calcário. O calcário utilizado possuía três tamanhos de partículas médias diferentes – 0,7 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 15 $\mu$ m. Foram avaliadas misturas binárias onde o cimento foi substituído por porcentagens de calcário que variaram entre 0% e 40% ou por metacaulim/cinzas volantes entre 0% e 10%. Misturas ternárias com níveis de substituição de cimento por até 20% de calcário e até 10% por cinzas volantes ou metacaulim também foram testadas. Essas proporções foram selecionadas a fim de atingir uma resistência à compressão de 28 dias dentro de 10% da mistura de referência contendo apenas cimento.

Os autores observaram que a pasta contendo 10% do calcário de 0,7 $\mu$ m apresentou maiores resistências até 14 dias de idade e em idades posteriores mostrou resistência similar à da pasta contendo apenas cimento. O aumento na hidratação do cimento, facilitado pelas partículas finas de calcário, pode ser considerado responsável por este efeito. A utilização de 10% de metacaulim com 10% do calcário de 0,7 $\mu$ m proporcionou resistência à compressão semelhante ou maior do que a da pasta com substituição de 10% de cimento por metacaulim nas idades consideradas. A vantagem da mistura ternária contendo calcário e metacaulim é que resistências iguais ou superiores foram obtidas mesmo quando o nível de substituição do cimento na mistura ternária foi o dobro da mistura binária.

Os trabalhos utilizados como referência relataram alguns efeitos sinérgicos do uso do calcário moído combinado com outras adições minerais, como as argilas calcinadas. Entre esses efeitos está o aumento da resistência à compressão e refinamento da estrutura de poros, em parte atribuídos à formação de carboaluminatos e à modificação da cinética de hidratação. O item seguinte apresenta maiores particularidades dos efeitos da adição de argila calcinada e/ou calcário moído na hidratação do cimento e no desenvolvimento da microestrutura, de forma a compreender melhor esta abordagem.

## 2.4. INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E NA MICROESTRUTURA DAS MISTURAS

O cimento Portland comum é composto principalmente por clínquer, que é um material constituído de várias fases com comportamento e reatividade diferentes. Ao entrar em contato com a água, o cimento reage através de diferentes mecanismos de hidratação no decorrer do tempo. Quando ocorre o contato do cimento com quantidade suficiente de água, ocorre a suspensão e dispersão das partículas sólidas e inicia a fase de dissolução, liberando íons a partir dos quais se formam os produtos de hidratação. As reações iniciais de hidratação do cimento Portland ocorrem em etapas e os fenômenos relativos a cada uma delas são resumidos a seguir:

- Período de pré-indução: Imediatamente após o contato do cimento com a água tem início a dissolução de espécies iônicas na fase líquida e a formação dos primeiros hidratos. O silicato tricálcico ( $C_3S$ ) dissolve e uma camada de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) precipita sobre a superfície das partículas de cimento. O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) se dissolve e reage com os íons  $Ca^{2+}$  e o  $SO_4^{2-}$  presentes na fase líquida produzindo etringita (AFt) que também precipita na superfície das partículas de cimento. Há uma redução na velocidade das reações de hidratação iniciais e um aumento na concentração de íons dissolvidos na fase líquida em contato imediato com o material não hidratado (BULLARD *et al.*, 2011; MCCARTER *et al.*, 2013);
- Período de indução: Depois de um curto período inicial de rápida hidratação, a taxa geral de hidratação é retardada. Neste estágio, o progresso na hidratação de todos os minerais do clínquer é lento e várias hipóteses têm sido apontadas como responsáveis por esse comportamento, entre as quais estão a formação de uma camada de produtos hidratados na superfície dos grãos de cimento e o aumento na concentração de  $Ca^{2+}$  devido à precipitação de C-S-H ocorre, o que reduz a concentração de silicato e a taxa de dissolução do  $C_3S$  (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015);
- Estágio de aceleração: neste período o progresso da hidratação acelera novamente devido à nucleação e crescimento dos produtos de hidratação, com destaque para o C-S-H. Ocorre a precipitação do hidróxido de cálcio

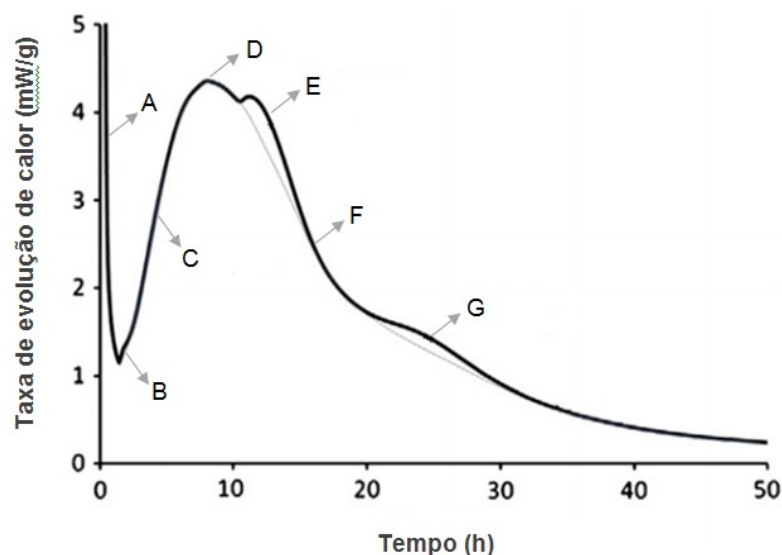


acompanhada pela redução de  $\text{Ca}^{2+}$  na fase líquida. O sulfato de cálcio dissolve completamente e a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  na fase líquida começa a declinar devido a formação de fases Aft bem como à adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  na superfície da fase C-S-H formada (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015);

- Período pós-aceleração: neste período as taxas de hidratação diminuem. A fase C-S-H continua a ser formada devido à continuidade da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ . Após a fonte de sulfato de cálcio ter sido esgotada, a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução diminui e a fase Aft que foi formada nos estágios iniciais de hidratação começa a reagir com o  $\text{C}_3\text{A}$  adicional produzindo fases AFm, embora a formação de etringita possa prosseguir durante algum tempo devido à presença de íons sulfato adsorvidos ao C-S-H (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Na Figura 2.1 é apresentado um exemplo de curva de evolução de calor na hidratação de um cimento Portland, em que é possível a visualização dessas fases.

Figura 2.1 – Estágios da hidratação de um cimento Portland



Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011, p. 1219).

Legenda: (A) – Pré-indução/calor de molhagem das partículas; (B) – Período de indução, (C) – Período de aceleração; (D) – Pico máximo; (E) – Pico secundário/formação de etringita, (F) – Período pós-aceleração; (G) – Formação de fase AFm.

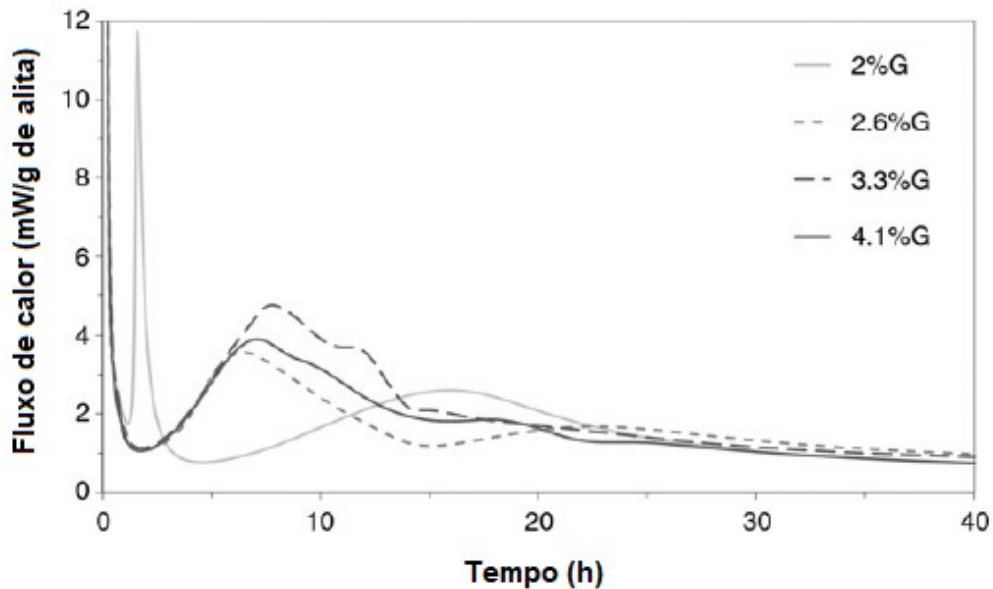
O pico de pré-indução indica o calor devido ao molhamento das partículas e à dissolução inicial. O pico principal corresponde à formação do C-S-H e ocorre em torno de 10 horas após o contato com a água. Na Figura 2.1 também é possível observar o pico típico da formação da etringita, característico de cimentos com adição de sulfatos e um pico largo subsequente correspondente à formação de fases AFm entre 20 e 30 horas (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Os compostos do clínquer hidratam em diferentes velocidades resultando principalmente na formação de C-S-H, portlandita, etringita e fases AFm. A fase C-S-H compõe de 50 a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada e representa o principal composto relacionado às características de resistência e durabilidade. A simbologia C-S-H é utilizada por esta fase não possuir composição bem definida ( $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), visto que apresenta variação na relação Ca/Si e no conteúdo de água estrutural decorrentes de fatores como: constituição dos materiais (em especial o cimento), relação água/sólidos, tempo e temperatura de mistura, entre outros (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

A geometria da curva de fluxo de calor do cimento está diretamente relacionada às proporções entre as fases constituintes do mesmo, com destaque para a relação entre  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e o teor de sulfatos. Na Figura 2.2 é demonstrado o efeito da variação no teor de gesso nas curvas de fluxo de calor de um cimento contendo 92% de alita e 8% de  $\text{C}_3\text{A}$ .

No sistema contendo 2% de gesso, o pico acentuado que ocorre nas primeiras horas é devido ao consumo do sulfato pela reação com os aluminatos e ocorre antes da reação principal dos silicatos. O pico relativo à hidratação dos silicatos é menor e ocorre em idades posteriores em relação às misturas contendo maiores teores de gesso. Esse atraso é provavelmente devido à presença de alumínio em solução devido à reação precoce da fase aluminato (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). O alumínio em solução influencia a hidratação dos silicatos de cálcio, sendo que atrasos na hidratação da alita são observados quando a reação ocorre em soluções ricas em alumínio (BERODIER *et al.*, 2018; LE SAOÛT *et al.*, 2013; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013; XU; WANG; ZHANG, 2012).

Figura 2.2 – Efeito do teor de gesso no fluxo de calor de um cimento



Fonte: Adaptado de Quennoz e Scrivener (2013, p. 52).

Legenda: (G) – gesso.

A menor intensidade do pico referente à reação dos silicatos no sistema contendo 2% de gesso é apontada pelos autores como um efeito da reação prévia do aluminato no espaço para nucleação e crescimento de hidratos ou devido à presença de íons de alumínio incorporados na fase C-S-H. Esta última hipótese foi verificada com o uso de microscopia eletrônica de varredura que mostrou um teor de alumínio significativamente maior incorporado no C-S-H da mistura contendo 2% de gesso em relação ao C-S-H das demais misturas (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

A substituição de parte do cimento Portland por adições minerais leva a um sistema ainda mais complexo, onde a hidratação do cimento Portland e a reação hidráulica da adição ocorrem simultaneamente e um material pode influenciar a reatividade do outro. A reação da maioria das adições minerais é mais lenta que a reação das fases do clínquer e a cinética depende de fatores como finura, composição química e quantidade de fases reativas da adição (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Entre os diferentes fatores que influenciam a velocidade de reação das adições, Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) destacam:

- Composição da adição mineral: Cada material tem uma gama de diferentes composições químicas. Para um dado pH e temperatura, haverá variação na solubilidade das fases resultantes;
- Nível de substituição: Enquanto as resistências em idades precoces podem ser reduzidas, níveis mais elevados de adições podem ser necessários para obter um desempenho especial, tal como o controle da reação álcali-sílica, o aumento da resistência à penetração de cloretos e da resistência aos sulfatos, entre outros. Devido à elevada superfície específica, o metacaulim geralmente aumenta as taxas de reação, em parte devido aos efeitos de nucleação e em parte devido à reação pozolânica. No entanto, taxas excessivas de substituição podem reduzir as velocidades de reação devido ao pH reduzido resultante das rápidas taxas iniciais de reação.
- pH da solução: A solubilidade da sílica amorfa é extremamente sensível a aumentos no pH entre 12 e 14. Em misturas de cimento Portland com adições minerais, o alto pH é fornecido por hidróxidos alcalinos e hidróxido de cálcio, com o pH da solução dos poros aumentando rapidamente nas primeiras horas de hidratação conforme íons sulfato são removidos da solução de poros devido à reação com os aluminatos. Os íons hidroxila substituem os íons sulfato na solução, mantendo valores de pH que permitem a ocorrência de reações secundárias com as fases ricas em sílica amorfa na adição mineral. Se o nível de substituição por adição é muito elevado, o pH vai diminuir, reduzindo a solubilidade dos silicatos amorfos e retardando a taxa de reação.
- Temperatura: a tendência, assim como ocorre na hidratação do cimento Portland, é que a adição tenha o desenvolvimento de suas reações de forma mais lenta em temperaturas mais baixas havendo uma aceleração em temperaturas mais altas. A limitação neste caso é que nem sempre temperaturas de cura muito distantes das temperaturas ambientes são técnica ou economicamente viáveis.

A contribuição das adições minerais pode ser de natureza química ou física. O efeito químico está associado à capacidade de reação com o  $\text{Ca(OH)}_2$  formado na hidratação do cimento. O cimento Portland, se completamente hidratado, produz  $\text{Ca(OH)}_2$  numa proporção de cerca de 20% do seu próprio peso. O  $\text{Ca(OH)}_2$  reage com a pozolana adicionada resultando em C-S-H adicional (DAL MOLIN, 2011). O

$\text{Ca(OH)}_2$  liberado pela hidratação do cimento não tem uma contribuição significativa para a resistência e pode ser prejudicial à durabilidade do concreto, visto que é o composto mais facilmente solubilizado frente a ataques químicos como a ação de águas puras, ácidos, sulfatos, entre outros (NONAT, 2014).

A estabilidade do  $\text{Ca(OH)}_2$  na pasta está associada à elevada concentração de cálcio na solução de poros (superior a  $20 \text{ mol/m}^3$ ) e quando essa condição não é satisfeita ocorre a dissociação completa do composto em íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ , dando origem a um novo poro (GAITERO; CAMPILLO; GUERRERO, 2008; PLUSQUELLEC *et al.*, 2017). Em função da maior relação água/cimento na zona de transição no entorno do agregado, há maior concentração de cristais de  $\text{Ca(OH)}_2$  nesta região aumentando a sua fragilidade. Por esses e outros motivos, a redução no montante de  $\text{Ca(OH)}_2$  por reação com uma pozolana contribui para a durabilidade e a resistência do concreto (DUAN *et al.*, 2013b; HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; WILBERT; KAZMIERCZAK; KULAKOWSKI, 2017).

O efeito físico do uso das adições pode ser devido ao tamanho reduzido das partículas de adição, que preenchem os vazios e aumentam a densidade da mistura ou de sua atuação como pontos de nucleação para os produtos de hidratação (ISAIA *et al.*, 2017). Nesse último caso, o crescimento dos cristais ocorre não só a partir da superfície dos grãos de cimento, mas também na superfície da adição resultando na aceleração das reações e alteração nos tipos de produtos formados na hidratação, pois em função dos menores espaços disponíveis forma-se um número maior de pequenos cristais ao invés de poucos cristais de grande tamanho (DAL MOLIN, 2011; HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). Além disso, em misturas onde parte do cimento é substituída por adições e a relação ag/agl é mantida constante, há um aumento na quantidade de água disponível para as reações do cimento, o que aumenta o seu grau de hidratação (HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; MACHNER *et al.*, 2017).

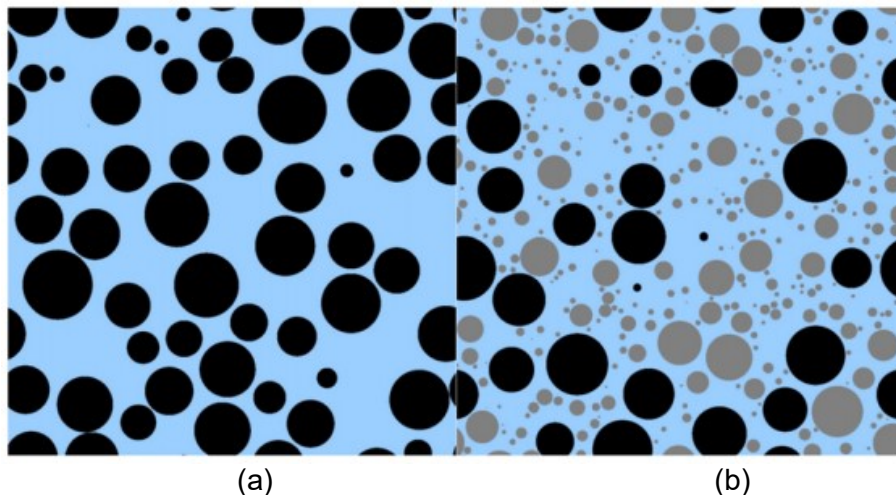
Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) destacam que em misturas de cimento com adições minerais, a resistência nas primeiras idades permanece dependente da reação do clínquer, que pode ser modificada pela presença das adições minerais através de seu efeito físico com contribuição da reação pozolânica mais tarde. De acordo com os autores, o efeito físico pode ser atribuído a dois fatores principais: o primeiro é o maior espaço disponível para a formação dos produtos de hidratação decorrente da substituição dos grãos de cimento por adições com menor tamanho

de partícula, conforme ilustrado na Figura 2.3; o segundo é a atuação da superfície dos grãos de adição como local de precipitação e crescimento dos hidratos.

Dessa forma, a combinação do efeito fíler e de aceleração na hidratação do cimento pode contribuir para que a resistência nas primeiras idades alcance valores similares ou superiores a misturas sem substituição de cimento, o que também foi verificado por outros autores (ALUJAS *et al.*, 2015; JUENGER; SIDDIQUE, 2015; KRISHNAN *et al.*, 2018; MEDJIGBODO *et al.*, 2018).

De um modo geral, o efeito físico de adições minerais mais finas que o cimento Portland contribui para a aceleração nas reações de hidratação. Porém, dependendo do tipo e da composição química da adição, o efeito pode ser o contrário. Um exemplo é o uso de cinzas volantes de alta finura, que devido à sua elevada superfície específica tem sua dissolução acelerada e podem causar retardo nas reações de hidratação devido às elevadas concentrações de alumínio em solução (SCHÖLER *et al.*, 2017). Além disso, o uso de adições minerais menos reativas que o cimento Portland faz com que mais água esteja disponível para a hidratação do cimento, elevando a relação água/cimento inicial (MEDINA *et al.*, 2016; MEDJIGBODO *et al.*, 2018). Dependendo do teor de adição, o menor pH do sistema diluído também pode causar retardo nas reações (SCHÖLER *et al.*, 2017).

Figura 2.3 – Esquema de distribuição de partículas de um sistema contendo 100% de cimento (a) e o mesmo sistema com 40% do cimento substituído por uma adição mineral (b)



A composição química das adições é geralmente caracterizada por um menor teor de cálcio em comparação ao cimento Portland, o que implica em diferenças nos produtos formados durante a hidratação, que influenciam a resistência e a durabilidade (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

A reatividade das pozolanas está relacionada à alcalinidade da solução que promove a dissolução da sílica amorfa/cristalina que então reage com o  $\text{Ca(OH)}_2$  para formar C-S-H. A alumina também irá se dissolver em ambiente de alto pH e uma pequena quantidade pode ser incorporada ao gel C-S-H mas a maior parte reage para formar fases aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), as quais também contribuem no processo de cimentação e na resistência. A taxa de dissolução irá depender da superfície específica, que está diretamente relacionada à reatividade da pozolana (FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT; 2017; DUAN *et al.*, 2013b; KRAJCI *et al.*, 2015).

Dependendo da composição e das condições a reação pozolânica pode resultar em produtos de composição variada, como aluminatos hidratados ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_8$ ), estratlingita/gelenita ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ), hidrogranada ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), silicoaluminatos catoita ( $\text{C}_3\text{ASH}_4$ ), monocarboaluminato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{12}$ ) e hemicarboaluminato ( $2\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{12}$ ) de cálcio hidratado, além de C-S-H (TAYLOR, 1990; CINCOTTO, 2011; PALOU *et al.*, 2018).

Além da modificação nos produtos de hidratação, o uso das adições modifica a cinética da hidratação, de modo que uma pasta contendo adições terá velocidade de hidratação diferente de uma pasta contendo cimento Portland como único aglomerante. Uma das formas de avaliar a influência das adições nas taxas de reação de misturas é o uso de curvas de liberação de calor, como a apresentada na Figura 2.1. As mudanças na cinética de hidratação decorrentes da adição de argila calcinada implicam em períodos de indução, aceleração e desaceleração distintos bem como mudanças na magnitude e posição do pico principal de calor em relação a uma curva característica da hidratação do cimento Portland comum (ALUJAS *et al.*, 2015; MEDJIGBODO *et al.*, 2018; ZARIBAF; KURTIS, 2018).

A superfície específica da adição é uma das principais características que influenciam a cinética da reação, pois favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio (CINCOTTO, 2011; HOLLANDERS *et al.*, 2016). Nas idades iniciais, a finura da adição está relacionada principalmente aos efeitos físicos (nucleação e microfíler) já mencionados. Folagbade (2013) avaliou a hidratação de

combinações binárias de cimento Portland com cinza volante, metacaulim e sílica ativa, observando que quanto maior a superfície específica da adição, maior foi a intensidade do pico principal na curva de evolução do calor de hidratação. Para misturas com até 15% de metacaulim ou até 10% de sílica ativa houve antecipação e aumento na intensidade do pico principal em relação à mistura contendo apenas cimento Portland. Essas misturas também alcançaram resistências à compressão de 106 a 137% do valor de referência aos 28 dias. Segundo os autores, esse comportamento é consequência da maior finura desses materiais (que aumenta os locais de nucleação, melhorando a reatividade e o empacotamento das partículas) e do alto desempenho pozolânico.

Além da finura, a composição da argila calcinada também pode interferir nas taxas de liberação de calor associadas ao processo de hidratação. Ao estudar a influência de diferentes adições minerais e suas combinações na hidratação de pastas, Medjigbodo *et al.* (2018) observaram mudanças no pico secundário após o pico máximo nas curvas de liberação de calor, atribuído à hidratação dos aluminatos de cálcio. Este pico foi mais intenso na mistura com metacaulim devido à maior quantidade de aluminatos em sua composição em relação às demais adições utilizadas. Essa modificação na geometria da curva de calor de hidratação decorrente da hidratação dos aluminatos também foi observada por Kaminskas, Cesnauskas e Kubiliute (2015), ao estudar uma pozolana sintetizada a partir da mistura de argila calcinada e sílica gel e por Bohác *et al.* (2014), que estudaram a hidratação de pastas contendo cimento Portland, escória de alto forno e metacaulim.

Em geral, o uso de argilas calcinadas como substituição parcial do cimento resulta em uma mistura mais densa, com redução nas taxas de permeabilidade e subsequente aumento da durabilidade, além da remoção do  $\text{Ca(OH)}_2$  quimicamente ativo e suscetível ao ataque de agentes agressivos (BOROSNYÓI, 2016; DUAN *et al.*, 2013b). Porém, a finura do material que desempenha papel importante nas taxas de reação também pode aumentar a demanda de água e afetar a trabalhabilidade das misturas (BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015; FOLAGBADE, 2013). Os comportamentos contrastantes das várias pozolanas a respeito do desenvolvimento da resistência e trabalhabilidade e também seus custos relativos levaram alguns pesquisadores a examinar misturas ternárias a fim de combinar as propriedades



benéficas das diferentes adições (FERNANDEZ; GARCÍA CALVO; ALONSO, 2018; HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2018).

Adições consideradas predominantemente inertes quando misturadas com o cimento podem ter um efeito significativo sobre a hidratação das fases do clínquer (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). O carbonato de cálcio, por exemplo, participa das reações de hidratação desde o início e quando possui elevada finura também favorece a nucleação e crescimento dos cristais de C-S-H, que se adensam com a evolução da hidratação. Além disso, pode haver a interação com o aluminato de cálcio modificando a composição dos produtos hidratados, contribuindo para a formação de mono e hemicarboaluminato de cálcio hidratado. A formação de monocarboaluminato de cálcio ocorre quando há abundância de carbonato de cálcio, enquanto a formação de hemicarboaluminato é mais comum em condições de deficiência de carbonato de cálcio. A adição de carbonato de cálcio também inibe a formação de monossulfoaluminato, resultando no acúmulo de etringita que aumenta o volume de hidratos diminuindo a porosidade da pasta (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; CINCOTTO, 2011; KRISHNAN *et al.*, 2018; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015).

A atuação do calcário moído como agente nucleador depende do tamanho dos grãos em relação às partículas de cimento (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017; QUARCIONI, 2008). Em grande parte dos estudos que avaliaram a adição do calcário moído com o objetivo de melhorar a hidratação das misturas foi utilizado um calcário moído com tamanho de partícula menor ou igual ao tamanho de partícula do cimento (MAKHLLOUFI *et al.*, 2015; OEY *et al.*, 2013; RAHHAL *et al.*, 2012).

O efeito da adição do calcário moído tem sido explorado em misturas ternárias e quaternárias a fim de potencializar o aproveitamento dos aluminatos. A etringita é o produto de hidratação que possui maior quantidade de água ligada por mol de Al, ou seja, a formação de etringita pode ser considerada a maneira mais eficiente de usar o alumínio no ligante. A principal limitação neste caso é que a quantidade de sulfato de cálcio necessária para converter todo o alumínio em etringita resultaria em forte retardo na hidratação do C<sub>3</sub>A e do C<sub>4</sub>AF, podendo culminar em formação de etringita expansiva. Em misturas com adições minerais, a ausência de sulfato para reagir com a alumina adicional e o fato desta alumina reagir mais lentamente também poderia levar à formação de etringita expansiva (GARTNER; HIRAO, 2015).

Uma alternativa para essa questão consiste em encontrar maneiras de aumentar o aproveitamento dos aluminatos, mantendo o teor total de sulfato baixo. Nesse sentido, as fases carbonato se mostram estáveis e podem ser formadas pela introdução de calcário finamente moído no cimento. A formação destas fases evita a decomposição de etringita após o consumo do sulfato de cálcio, permitindo que um maior teor de água seja combinado por unidade de clínquer. A adição de excesso de calcário ao cimento leva a um maior teor de água ligada por unidade de cimento, o que resulta em um maior volume de produtos sólidos (GARTNER; HIRAO, 2015; MACHNER *et al.*, 2017; ZAJAC *et al.*, 2017).

Na presença de adições minerais contendo alumina reativa, grande parte desta participa da formação de fases AFm, que tem seu conteúdo aumentado na mistura (DURDZIŃSKI *et al.*, 2017). No entanto, se esta alumina reativa não é equilibrada por uma quantidade adequada de carbonato de cálcio reativo, a presença deste excesso de alumina combinada com o excesso de cal vai conduzir à conversão de etringita para monossulfoaluminato, com perda no volume dos hidratos. Na presença de quantidade suficiente de carbonato, a formação de fases carboaluminatos é favorecida, o que é preferível por serem fases mais estáveis (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; GARTNER; HIRAO, 2015; MACHNER *et al.*, 2017).

Os principais efeitos observados por diferentes autores que estudaram a combinação entre argilas calcinadas e calcário são resumidos a seguir:

- Melhora nas propriedades mecânicas aos 7 e 28 dias em relação a misturas contendo 100% de cimento Portland como aglomerante, dependendo do teor de substituição (ANTONI *et al.*, 2012; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; MACHNER *et al.*, 2017);
- Reação entre o carbonato de cálcio e os aluminatos da argila calcinada, formando hemicarboaluminato e monocarboaluminato, com estabilização da etringita (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2018; MACHNER *et al.*, 2017, ZAJAC *et al.*, 2017);
- Consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica e na formação de carboaluminatos, que chegou a estar completamente ausente em misturas com altos níveis de substituição em idades avançadas (ANTONI *et al.*, 2012; MACHNER *et al.*, 2017; LOTHENBACH *et al.*, 2008; VANCE *et al.*, 2013);

- Reação acelerada das misturas ternárias em relação às misturas binárias para um mesmo nível de substituição, apontando os efeitos sinérgicos de substituições associadas deste tipo (ANTONI *et al.*, 2012; KRISHNAN *et al.*, 2018; VANCE *et al.*, 2013).

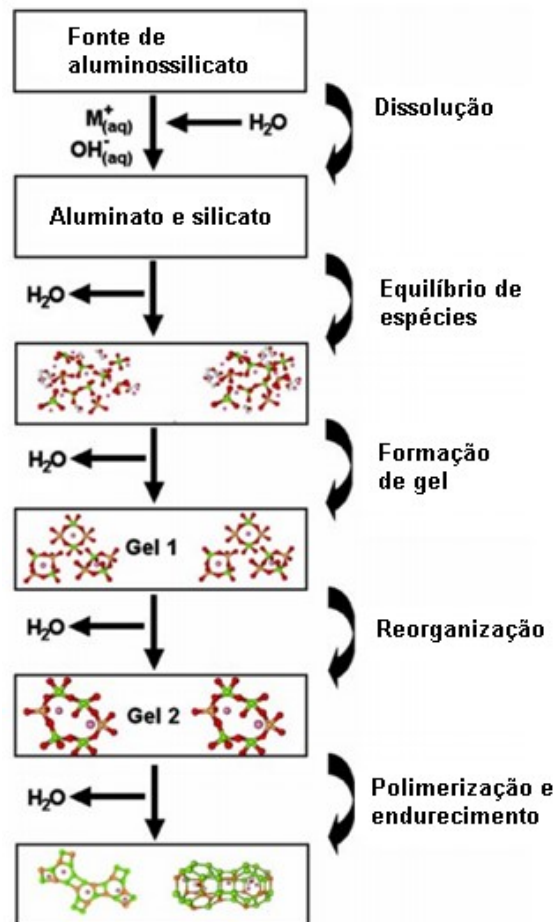
Apesar dos estudos citados mostrarem diversos efeitos benéficos do uso das argilas calcinadas e/ou calcário, o desempenho destas adições está associado a diversos fatores como suas características físicas e químicas, bem como ao teor de substituição do cimento Portland. Mehdipour, Kumar e Khayat (2017) e Schneider *et al.* (2011) destacam que na prática, a substituição de clínquer por adições minerais afeta principalmente a velocidade de desenvolvimento de resistência ao longo do tempo, que pode ser mais lenta em comparação com um cimento puramente à base de clínquer com a mesma finura. Este fato pode tornar-se um problema, pois muitas aplicações do cimento exigem certa resistência do produto acabado após algumas horas ou dias. Um dos meios para compensar a substituição do clínquer e potencializar o uso das adições minerais consiste na moagem mais fina dos constituintes do aglomerante ou o acréscimo de ativadores químicos ao aglomerante. Esta última opção será discutida com mais detalhes no item seguinte.

## 2.5. ATIVAÇÃO QUÍMICA DE MISTURAS CONTENDO CIMENTO, ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO MOÍDO

O uso de ativadores químicos é uma alternativa para potencializar os benefícios do uso de adições minerais em substituição ao cimento, principalmente nas idades iniciais. Um dos mecanismos de atuação dos ativadores químicos é o aumento da alcalinidade do meio solúvel, que favorece a dissolução dos aluminossilicatos, considerada uma das etapas críticas da reação pozolânica. Nesse caso, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  do ativador é um parâmetro importante em função da influência do ambiente alcalino na desintegração da camada de aluminossilicatos da argila (SLATY *et al.*, 2013).

Um dos mecanismos utilizados para explicar a atividade pozolânica de materiais compostos principalmente por sílica e alumina reativas em misturas com cimento Portland baseia-se no modelo de ativação alcalina proposto por Glukhovsky, relatado por Bohác *et al.* (2014) e Li C., Sun e Li L. (2010) e apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Modelo de ativação alcalina de aluminossilicatos



Fonte: Adaptado de Duxon *et al.* (2007, p. 2919).

Segundo este modelo, ocorre uma sequência de reações com base em mecanismos de destruição-coagulação-condensação-cristalização. Em um primeiro momento, as ligações Si-O-Si e Al-O-Si são quebradas, devido ao elevado pH da solução alcalina na qual a adição se encontra; estes grupos são, em seguida, transformados em uma fase coloidal e interagem entre si para formar uma estrutura coagulada, levando a uma terceira fase onde ocorre a formação de uma estrutura cristalizada e condensada. Essas cadeias de Si-O-Si e Al-O-Si fornecem locais adequados de nucleação para a formação de fases C-S-H e C-A-S-H e, em alguns casos, contribuem para o início da precipitação de fases AFt na presença de sulfato de cálcio. Adições como o metacaulim desempenham um papel fundamental nesta

fase devido às suas características de superfície específica e distribuição dos tamanhos de partícula.

Ao estudar pastas contendo cimento Portland, escória de alto forno e metacaulim, Bohác *et al.* (2014) observaram que a influência do metacaulim na intensidade do pico principal na curva de liberação de calor é maior que a influência da escória de alto forno. Segundo os autores, a contribuição do metacaulim na intensidade do pico de calor é devido à formação de cadeias de Si-O-Si originadas pela sua dissolução, que proporcionam locais de nucleação adequados para a formação de C-S-H. Além disso, C-S-H adicional é produzido através da reação do óxido de silício amorfo livre no metacaulim com hidróxido de cálcio.

Entre os principais compostos estudados com o objetivo de melhorar o desempenho das adições minerais encontram-se o cloreto de cálcio (AMIN *et al.*, 2013), o sulfato de sódio (MOSTAFA; ZAKI; ELKADER, 2012; SHI; DAY, 2000), o hidróxido de sódio (BOONJAENG; CHINDAPRASIRT; PIMRAKSA, 2014; ESCALANTE-GARCIA; BURCIAGA-DÍAZ, 2011; SLATY *et al.*, 2013), silicato de sódio (AZEVEDO; STRECKER, 2017), hidróxido de cálcio (ALONSO; PALOMO, 2001; MCCARTER; TRAN, 1996), sulfato de cálcio (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ANTONI *et al.*, 2012; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; ZAJAC *et al.*, 2014; ZHANG; CHEN, 2017), entre outros.

A eficiência do ativador está relacionada em grande parte à composição química da adição mineral. Grande parte dos estudos que avaliam a ativação química de materiais com alto teor de cálcio em sua composição (como a escória de alto-forno) utiliza ativadores à base de hidróxidos e silicatos alcalinos, sendo que o principal produto de hidratação resultante é um gel C-S-H similar ao produzido na hidratação do cimento Portland (PALOMO *et al.*, 2014).

Adições minerais ricas em sílica e alumínio, como as argilas calcinadas, também podem ser ativadas com o uso de óxidos e hidróxidos alcalinos. Makhloufi *et al.* (2015) estudaram a influência da ativação química com hidróxido de sódio (NaOH) na resistência de argamassas de cimento Portland, calcário moído, escória de alto forno e pozolana natural. Dois valores de finura Blaine das adições minerais foram testados, sendo ambos maiores que a finura do cimento. A influência do ativador nas primeiras idades foi maior que a da finura da adição. O aumento na finura das adições minerais não resultou em aumento significativo da resistência nos

primeiros dois dias, enquanto que a adição de 1% de NaOH aumentou a resistência à compressão das argamassas.

Embora os ativadores à base de hidróxidos alcalinos sejam amplamente utilizados devido ao baixo custo e alta disponibilidade, os ativadores a base de sulfatos também constituem uma alternativa interessante de ativação química de materiais aluminossilicatos, devido à habilidade do sulfato em reagir com o óxido de alumínio presente na adição mineral para formar etringita (PALOU *et al.*, 2018; ZHANG; CHEN, 2017).

O sulfato de cálcio está presente na composição do cimento Portland, geralmente adicionado na forma de gesso. A adição de gesso na fabricação do cimento é indispensável para controlar a reação do  $C_3A$  e a pega. Na ausência de uma fonte de sulfato, o  $C_3A$  pode dissolver-se rapidamente na água levando à formação de fases intermediárias e pega instantânea. Entretanto, propriedades mecânicas e dimensionais podem ser afetadas de forma negativa se o um teor de gesso superior ao adequado for utilizado (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Quando adições minerais contendo sílica e alumínio substituem o cimento Portland ocorre uma redução no pH inicial da solução, impactando o processo de dissolução dos aluminossilicatos. As ligações Al-O são mais fracas que as ligações Si-O, contribuindo para a elevada concentração de alumínio nas idades iniciais de hidratação quando este tipo de adição está presente (PALOMO *et al.*, 2014). Como já mencionado anteriormente, o alumínio em solução tem impacto negativo na hidratação das fases do cimento Portland. Nesse caso, o uso de um teor adicional de sulfato além do presente na composição do cimento Portland contribui para a remoção de parte do alumínio em solução, resultando na formação de etringita e em um menor retardo das demais reações de hidratação. A geração de etringita torna a estrutura mais densa, aumentando o volume de sólidos e contribuindo para a resistência mecânica nas idades iniciais (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ZAJAC *et al.*, 2017).

O uso de sulfato de cálcio foi avaliado por Antoni *et al.* (2012), em uma das pesquisas pioneiras no estudo da combinação entre argila calcinada (metacaulim) e calcário em substituição ao cimento Portland. A partir das curvas de calorimetria isotérmica os autores observaram que o pico relativo à conversão de etringita em monossulfato era antecipado com o aumento no teor de substituição, decorrente do

consumo do sulfato disponível pelas fases aluminato. A inserção de um teor adicional de sulfato de cálcio ao sistema resultou no aumento no teor de etringita e, conseqüentemente, num aumento da resistência à compressão nas idades iniciais em relação à mistura com o mesmo teor de metacaulim e calcário, mas sem a adição de sulfato de cálcio.

Amin *et al.* (2013) destacam que o uso do ativador químico pode representar uma alternativa mais econômica para aumentar as taxas de reações do que a moagem prolongada da adição mineral ou o uso de elevadas temperaturas de cura. Porém, mesmo apresentando um bom desempenho do ponto de vista químico, pode haver limitações do ponto de vista operacional. Os autores estudaram misturas preparadas com cimento de alta resistência e argila calcinada, utilizando cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) como ativador em percentagens de 1 e 6%, em peso. Nas misturas contendo somente argila calcinada em substituição ao cimento Portland, a resistência à compressão cresceu até um teor de 10%, enquanto que com a adição de 4% de  $\text{CaCl}_2$ , os acréscimos de resistência foram observados até um teor de argila calcinada de 20%. No entanto, devido às conseqüências adversas relacionadas à corrosão do aço, os efeitos benéficos de cloreto de cálcio como ativador em misturas com argila não devem ser explorados em situações onde o aço esteja embutido.

Além disso, o uso de ativadores químicos pode afetar as características das misturas no estado fresco implicando no aumento do consumo dos aditivos que regulam a consistência do concreto para manutenção da trabalhabilidade, conforme observado por alguns autores (LÜBECK *et al.*, 2012). Nesse caso, o incremento de resistência que pode ser adquirido com maiores teores do ativador químico pode não compensar o aumento no consumo de aditivos plastificantes e/ou superplastificantes.

## 2.6. LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COMO ADIÇÃO MINERAL

As estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE) têm gerado volumes cada vez mais altos de resíduos decorrentes do aumento do consumo de água e da geração de efluentes. Em alguns locais do mundo, esse resíduo permanece sendo descartado de forma inadequada, causando impactos negativos ao meio ambiente apesar das normas e regulamentações que proíbem tal prática

(LING *et al.*, 2017). Dessa forma, há um crescente interesse no aproveitamento dos resíduos gerados nestas estações, principalmente o lodo resultante do processo de decantação, pois o volume e a composição deste material limitam os locais de destinação final, o que também eleva os custos associados ao descarte dos mesmos. A incorporação de lodo de ETE na produção de cimento, argamassa e concreto já tem sido bem explorada (BAEZA *et al.*, 2014; ETXEBERRIA; VALLS, 2011; LYNN *et al.*, 2015), porém pouco se conhece sobre a utilização do lodo de ETA nessas aplicações.

A composição e as características do lodo de ETA sofrem influência de muitas variáveis, entre as quais se destacam a qualidade da água bruta, o local de captação, a tecnologia de tratamento, a eficiência das unidades de tratamento, as condições de manutenção e operação, o volume de água tratado, as características e dosagens dos produtos químicos utilizados, entre outros. Grande parte dos resíduos tem sua disposição final realizada em aterros e o tipo de aterro depende da classificação do resíduo (Classe I ou Classe II) realizada de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). Os resíduos de Classe I são aqueles que apresentam características de periculosidade (como inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, entre outros) enquanto que os resíduos de Classe II são caracterizados como não perigosos. Estes últimos ainda são divididos em inertes e não inertes (ABNT, 2004).

Além dos aterros, há registro de utilização dos resíduos gerados em ETAs na fabricação de artefatos cerâmicos, na recuperação de solos para fins agrícolas e de jardinagem, em misturas betuminosas utilizadas em pavimentação e como agregado miúdo (DI BERNARDO L.; DI BERNARDO A.; VOLTAN, 2012; CREMADES; CUSIDÓ; ARTEAGA, 2018; GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017).

O lodo de ETA possui muitos componentes inorgânicos em sua composição, entre os quais podem estar hidróxidos de alumínio ou de ferro provenientes do processo de tratamento. Sabe-se que o alumínio é um elemento de alta toxicidade para o ambiente aquático e para o ser humano, sendo que seu acúmulo no organismo tem sido associado a várias doenças. Nesse sentido, o uso do lodo de ETA como matéria-prima para algum processo produtivo torna-se uma alternativa mais racional à sua disposição final, com benefícios à saúde pública e ao desenvolvimento sustentável (CREMADES; CUSIDÓ; ARTEAGA, 2018).



O uso de lodo de ETA como substituto de parte do agregado miúdo foi estudado por Andrade *et al.* (2018), que avaliaram propriedades mecânicas de argamassas produzidas com diferentes níveis de substituição (2,5% a 10% em peso) de areia natural por agregado produzido a partir do lodo de ETA. A resistência à compressão das argamassas com lodo de ETA foi um pouco menor que a argamassa de referência, enquanto que para a resistência à flexão não foram observadas diferenças significativas. Com relação à resistência de adesão, as argamassas produzidas com teor de lodo de ETA de 5% apresentaram valores médios superiores às especificações exigidas para aplicação em ambientes internos.

Ainda sobre o potencial do lodo de ETA em substituição aos agregados, Sales, Souza e Almeida (2011) investigaram uma mistura feita de lodo de ETA e serragem para ser aplicada em concreto como um agregado graúdo leve. O concreto produzido com o compósito apresentou uma massa específica aparente de 1847 kg/m<sup>3</sup> e uma resistência à compressão média de 11,1 MPa. Além disso, o concreto produzido com o agregado leve apresentou condutividade térmica 23% inferior à apresentada pelo concreto convencional. De acordo com os autores, as misturas obtidas com o agregado leve produzido a partir de lodo de ETA têm potencial para serem utilizadas como concreto leve não-estrutural.

Entre os principais componentes do lodo estão o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), que são também os principais componentes químicos de algumas matérias-primas da produção do cimento (CHEN MA; DAÍ, 2010; LING *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2000) . Gastaldini *et al.* (2015) avaliaram a composição de uma amostra de lodo de ETA calcinado a 600°C e observaram que a soma das porcentagens de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> equivale a cerca de 92,7% da composição do material, predominando o teor de 66,2% para o SiO<sub>2</sub>. Valores semelhantes da soma dos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> foram observados em argilas calcinadas utilizadas por Chakchouk, Samet e Mnif (2006), Castillo *et al.* (2010) e Tironi *et al.* (2013).

Chen, Ma e Daí (2010) estudaram a substituição de parte da argila utilizada na fabricação de cimento por lodo de ETA em proporções que variaram de 4% a 10% em relação ao total de materiais da mistura. A partir dos diferentes cimentos fabricados, foram moldadas amostras de argamassa para avaliação da resistência à compressão. Os autores observaram que a adição de lodo na mistura de matérias-primas pode diminuir o conteúdo de cal livre e aumentar a quantidade de C<sub>3</sub>S e a

taxa de  $C_3A$  e  $C_4AF$ . Quando o montante de lodo utilizado na mistura foi de 10%, as resistências aos 3 e 7 dias aumentaram 13% e 5,6% respectivamente, em relação à argamassa com o cimento de referência. Aos 28 dias, substituições menores de 7% resultaram em resistências maiores que as do cimento de referência.

O uso de lodo de ETA na fabricação de cimentos também foi avaliado por Yen, Tseng e Lin (2011) que utilizaram resíduos da produção de mármore, lodo de esgoto, lodo de ETA e resíduos de fornalhas como substitutos para o calcário, areia, argila e escória de ferro, respectivamente, como matérias-primas para a produção de um eco-cimento. Os resultados mostraram que todos os principais componentes do cimento Portland foram encontrados no clínquer do eco-cimento. O eco-cimento produziu hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado durante o processo de hidratação, aumentando a densificação com a idade de cura.

A composição química do lodo de ETA também tem despertado o interesse dos pesquisadores para seu uso em geopolímeros. O uso do lodo de ETA em conjunto com outras adições minerais (como a cinza de casca de arroz) na presença de ativação alcalina mostrou-se tecnicamente viável, visto que os valores de resistência à compressão foram maiores do que o mínimo exigido para vários tipos de componentes de construção, embora o uso de teores muito elevados de lodo de ETA possa resultar em decréscimos na resistência à compressão (GERALDO; FERNANDES; CAMARINI, 2017; NIMWINYA *et al.*, 2016).

Apesar das similaridades da composição química do lodo de ETA com os componentes do cimento Portland, sua aplicação como adição mineral ainda foi pouco explorada. A utilização do lodo de ETA como material pozolânico em substituição a uma parcela do cimento foi investigada por Gastaldini *et al.* (2015) que utilizaram lodo calcinado a 600°C em proporções de 5 a 30% em substituição ao cimento. Os resultados mostraram que para a mesma relação água/aglomerante, os concretos preparados com lodo de ETA tiveram aumentos de resistência que variam de 3% a 30% em relação ao concreto sem uso de lodo, dependendo da relação água/aglomerante e da taxa de substituição utilizada. O mesmo nível de resistência à compressão do concreto de referência poderia ser obtido com reduções no consumo de cimento que variam de 37 a 200 kg de cimento por  $m^3$  de concreto.

Uma comparação do desempenho de misturas preparadas utilizando a mesma concentração de lodo de ETA, cinza de casca arroz de baixo teor de

carbono ou sílica ativa como substituição ao cimento mostrou que os resultados de resistência à compressão com a utilização de lodo de ETA foram mais elevados, atestando a viabilidade de uso do material (GASTALDINI *et al.*, 2015).

## 2.7. EXEMPLOS DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Para avaliar o desempenho de um material como adição mineral é importante conhecer algumas de suas características. A composição química explica parte do comportamento de uma adição mineral, mas a forma como a estrutura química está organizada possui relação direta com a sua reatividade. No caso de materiais cujo uso é antecedido de um tratamento térmico, há alterações decorrentes das mudanças de temperatura que também precisam ser avaliadas. Além disso, uma das questões fundamentais no uso de adições minerais é o impacto nas propriedades mecânicas bem como a interação com os demais componentes das misturas. Essas questões fazem parte de estudos de reatividade pozolânica e algumas das técnicas experimentais mais utilizadas são apresentadas a seguir.

### 2.7.1. Análises Térmicas

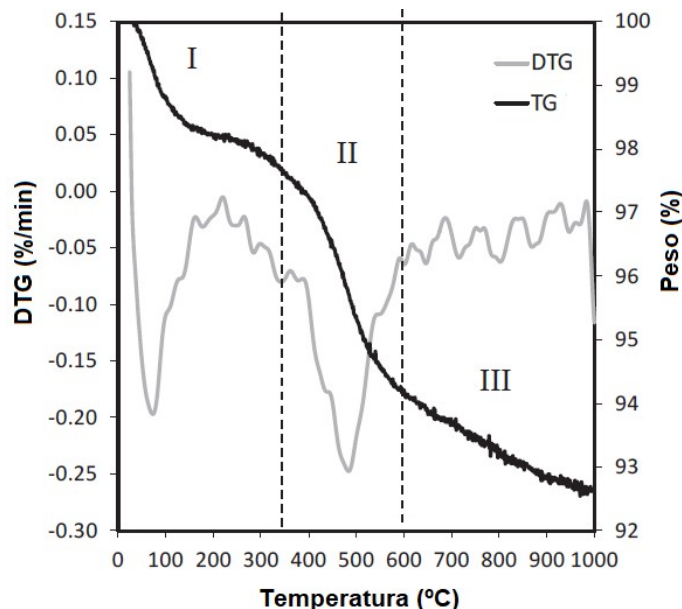
As análises térmicas constituem um conjunto de técnicas pelas quais as propriedades físicas ou químicas de um material são medidas em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada que revela mudanças na estrutura ou outras propriedades importantes dos materiais em análise. Entre os métodos térmicos mais utilizados no estudo de misturas cimentícias estão a termogravimetria e a análise térmica diferencial (DAL MOLIN; KIRCHHEIM, 2017).

A termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de mudanças na massa de uma amostra quando esta é aquecida lentamente sob atmosfera controlada. A amostra pode estar no estado sólido ou líquido, variando de 1 mg a 10 mg, conforme o equipamento utilizado. Uma termobalança é utilizada para medir a variação de massa da amostra em relação à temperatura, de forma que a amostra é continuamente pesada enquanto é aquecida. O resultado do ensaio é expresso através da curva TG que relaciona a massa (ou perda de massa) no eixo

das ordenadas com a temperatura ou tempo no eixo das abscissas, gerando informações sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição do material. A curva resultante da TG apresenta “desníveis” em relação ao eixo das ordenadas que correspondem à variação de massa da amostra (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura é chamada curva DTG. Na curva DTG, a derivada é normalmente posicionada no eixo das ordenadas e os fenômenos correspondentes aos degraus na curva TG são representados por picos (DAL MOLIN; KIRCHHEIM, 2017). A curva DTG fornece um resultado mais detalhado do comportamento da amostra, pois através do início e fim dos picos é possível determinar a que fenômeno o pico está associado, a duração e a temperatura em que o mesmo ocorre com maior precisão que na curva TG, além de ser possível realizar análises quantitativas sobre a perda ou ganho de massa a partir da área da curva DTG (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). Um exemplo de curva DTG utilizada na caracterização de uma argila crua é apresentado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Curvas TG/DTG de uma argila in natura

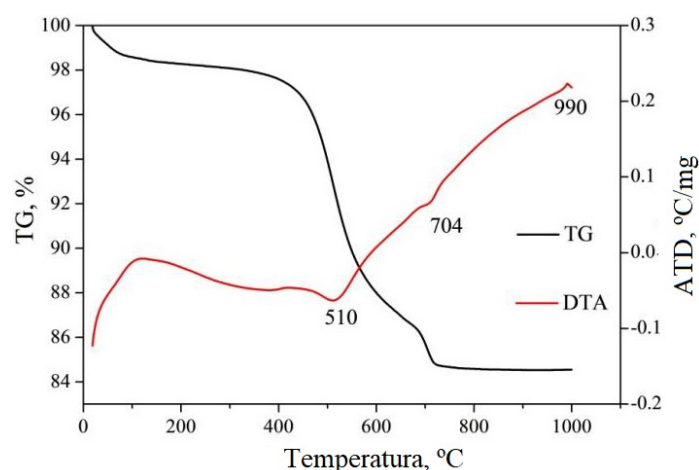


Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2017, p. 1185).

A perda de massa localizada na região I é devido à água evaporável, água adsorvida e água entre camadas. A perda de massa entre 350 e 600°C (região II) é devido à desidroxilação de caulinita e formação de metacaulim. Na região III (entre 600 e 950°C) a perda de massa é atribuída à desidroxilação de outros argilominerais, como illita e montmorilonita. No caso da argila em questão, os fenômenos de recristalização caracterizados por picos exotérmicos não foram observados na faixa de temperaturas monitoradas (ZHOU *et al.*, 2017).

Outra técnica que pode ser utilizada simultaneamente à TG em uma mesma amostra é a Análise Térmica Diferencial (ATD), que mede a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, ambos submetidos ao mesmo processo de aquecimento. O registro é a curva ATD, onde as diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência são normalmente colocadas em ordenadas e o tempo ou temperatura de aquecimento são representados pelas abscissas. No caso de ocorrer um processo endotérmico, a temperatura da amostra sofre um retardo em relação ao material de referência, à medida que continua o processo de aquecimento, enquanto que para processos exotérmicos ocorre o inverso (DAL MOLIN; KIRCHHEIM, 2017). Na Figura 2.6 é apresentado um exemplo de análise conjunta TG-ATD aplicada a uma argila que será posteriormente calcinada, a fim de avaliar seu potencial como pozolana.

Figura 2.6 – Análise TG-ATD de uma argila utilizada com adição mineral



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2018, p. 179).

De um modo geral, as análises térmicas de argilas mostram três fenômenos distintos. A perda de massa até 120°C corresponde à remoção de água adsorvida. A segunda perda de massa significativa na faixa de temperatura de 450 a 630°C é associada à desidroxilação da caulinita, com o centro do pico endotérmico localizado em 510°C na curva ATD. O pico exotérmico registrado na curva ATD a 990°C está relacionado ao fenômeno de recristalização, que reduz a reatividade do material. No caso da argila utilizada no exemplo, também foi registrada uma perda de massa na faixa de 680 a 730°C devido à decomposição da calcita, com o centro localizado a aproximadamente 704°C na curva ATD (HUANG *et al.*, 2018). Os intervalos de temperaturas em que os fenômenos ilustrados na Figura 2.6 ocorreram podem variar dependendo das características do material avaliado.

Cada argila tem uma temperatura de calcinação ótima que produz uma elevada atividade pozolânica. Esta temperatura normalmente está logo acima do final do pico de desidroxilação e abaixo do início do pico de cristalização (RASHAD, 2013). As análises térmicas permitem otimizar o processo de calcinação, evitando que temperaturas fora do intervalo entre desidroxilação e cristalização sejam investigadas, o que resulta em economia de tempo e energia.

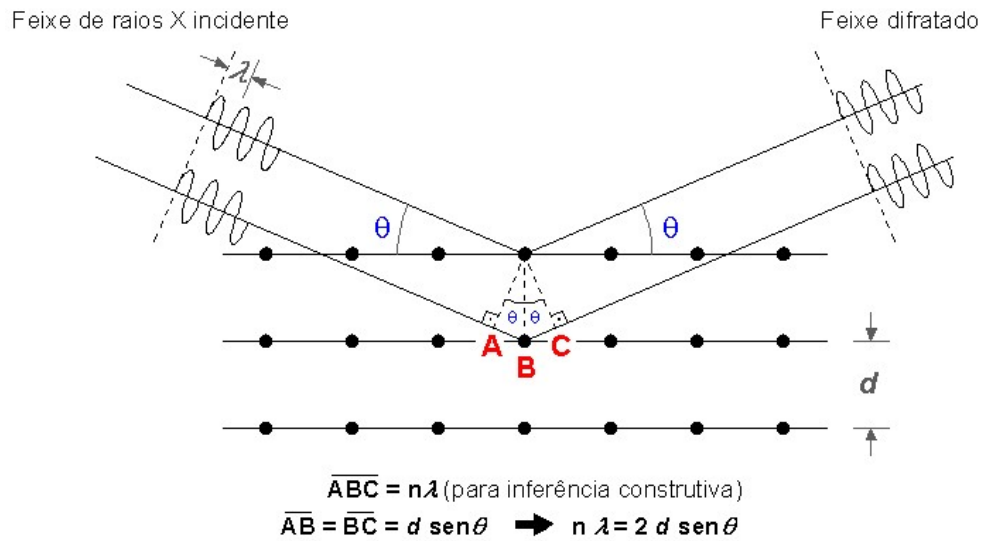
### 2.7.2. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é fenômeno resultante da interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, ou seja, a radiação incide na amostra e os fótons são difratados em direções que dependem da natureza do material (SHACKELFORD, 2008; SNELLINGS, 2016). Em estruturas cristalinas, as direções de espalhamento do feixe difratado satisfazem a Lei de Bragg, dada pela Equação 2.1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1, “n” é um número inteiro de comprimentos de onda “λ”, “d” é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e “θ” é o ângulo de espalhamento, conforme definido na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Geometria da difração de raios X

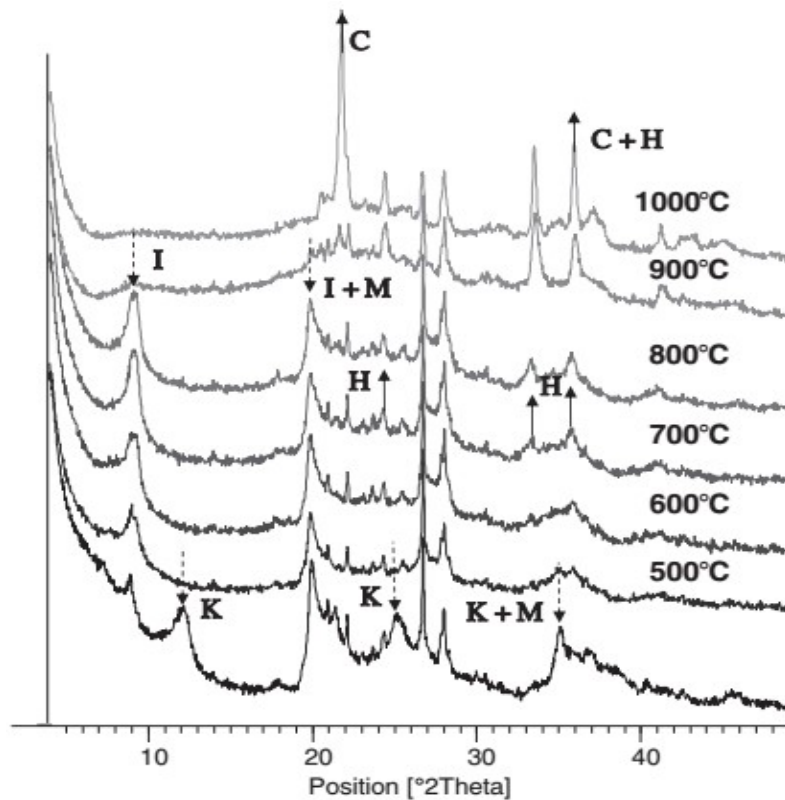


Fonte: Adaptado de Shackelford (2008, p. 70).

Shackelford (2008) explica as análises de DRX frequentemente são feitas com materiais em pó, visto que o pó consiste em muitos grãos cristalinos pequenos orientados aleatoriamente. O experimento é feito em um difratômetro e os resultados da DRX são expressos em um gráfico da intensidade dos raios X em função do ângulo de difração  $2\theta$ , onde cada pico representa a difração do feixe de raios X por um conjunto de planos cristalinos paralelos em várias partículas em pó. Os padrões obtidos a partir da análise do material em pó são utilizados para comparações com uma grande coleção de padrões de difração conhecidos, catalogados pelo ICDD (Centro Internacional para Dados de Difração).

No estudo de materiais e misturas cimentícias, a DRX é utilizada com vários objetivos, como a caracterização de matérias-primas e a avaliação dos produtos de hidratação formados a partir da mistura desses materiais. Na caracterização das matérias-primas, a DRX tem sido empregada para identificar os compostos presentes no cimento e as espécies mineralógicas presentes nas adições minerais. No caso das argilas, a DRX também tem sido utilizada para avaliar as mudanças que ocorrem na estrutura e na mineralogia do material após o tratamento térmico. Na Figura 2.8 é apresentado um exemplo dos diferentes padrões de DRX obtidos no estudo de uma mesma argila submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

Figura 2.8 – Difratoograma raios X para argilas calcinadas a diferentes temperaturas



Fonte: Alujas *et al.* (2015, p. 98).

Legenda: (I) – Ilita, (K) – Caulinita, (M) – Montmorilonita, (C) – Cristobalita, (H) – Hematita.

A diminuição ou desaparecimento dos picos referentes a compostos cristalinos nos padrões de DRX após calcinação na faixa de 500 a 1000°C indicaram colapso dos planos de caulinita em 500° C, associada à desordem estrutural que acompanha o processo de desidroxilação. A esta temperatura ocorrem alterações nos picos de montmorilonita devido à expulsão de água adsorvida entre camadas. O colapso da estrutura da montmorilonita ocorre em torno de 800°C, enquanto que o colapso da estrutura de ilita e a detecção de fases cristalinas de alta temperatura, tais como a mulita e a cristobalita, são observadas simultaneamente em torno de 900°C. A 925°C a desordem estrutural devido à calcinação da argila começa a diminuir devido ao aparecimento dos fenômenos de recristalização.



### 2.7.3. Índice de atividade pozolânica

O uso de adições minerais influencia a resistência à compressão da mistura, visto que alguns materiais podem reduzir a velocidade das reações (principalmente em idades iniciais), afetando a evolução das propriedades mecânicas. A substituição de parte do cimento pela adição mineral através de um procedimento padronizado para avaliar se a mistura resultante atinge uma resistência mínima é uma prática normatizada em vários países e utilizada por diversos autores (BEDIAKO; PUROHIT; KEVERN, 2017; CYR *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2017).

No Brasil, a normatização do ensaio de índice de atividade pozolânica é feita pela NBR 5752 (ABNT, 2014). A norma define a existência de 2 argamassas:

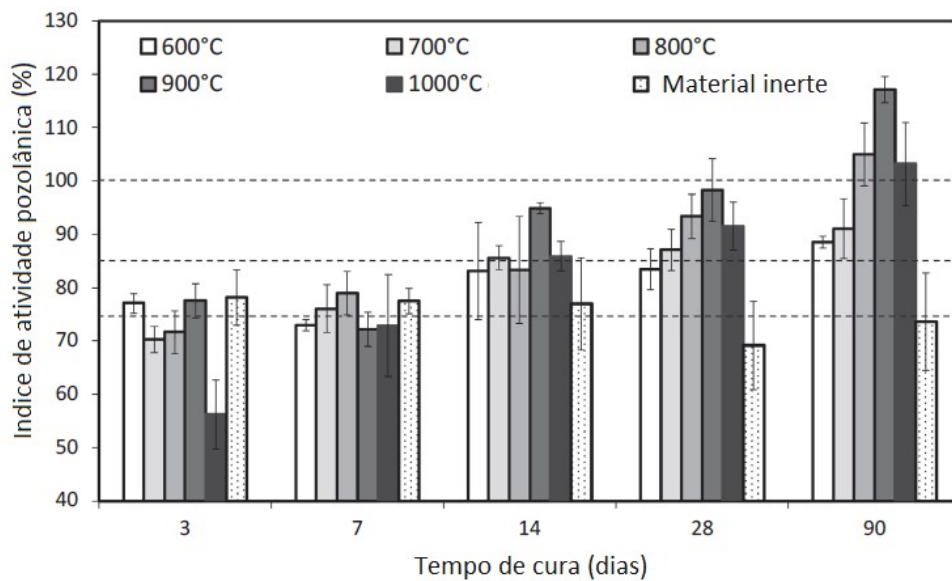
- Argamassa A: contendo cimento CII-F-32, areia normal e água;
- Argamassa B: contendo 25% em massa de material pozolânico em substituição ao cimento CII-F-32, areia normal e água.

As argamassas são produzidas com a mesma relação água/aglomerante e suas consistências são igualadas com o uso de aditivo superplastificante, quando necessário. A resistência à compressão das argamassas é avaliada aos 28 dias e o índice de atividade pozolânica é expresso como a relação entre a resistência da argamassa B e da argamassa A, em percentual. Para ser considerado um material pozolânico esse valor deve superar os 90%, conforme a NBR 12653 (ABNT, 2015).

No caso de argilas calcinadas, o índice de atividade pozolânica também auxilia na determinação das condições mais favoráveis de calcinação e de moagem, quando necessário, pois como as características das argilas *in natura* diferem entre si, a temperatura e a duração da calcinação para atingir a reatividade também variam. Zhou *et al.* (2018) utilizaram o índice de atividade pozolânica para avaliar as condições ideais de calcinação de uma argila escavada, variando as temperaturas de calcinação de 600 a 1000°C, conforme apresentado na Figura 2.9.

Os resultados mostraram que os valores mais altos para o índice de atividade pozolânica em idades mais avançadas foi obtido quando o material foi calcinado a 900°C. A exposição da argila em temperaturas mais elevadas resultou em diminuição da atividade pozolânica, que poderia estar relacionada ao processo de recristalização (ZHOU *et al.*, 2018).

Figura 2.9 – Resultados de índice de atividade pozolânica para argilas calcinadas submetidas a diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2018, p. 1187).

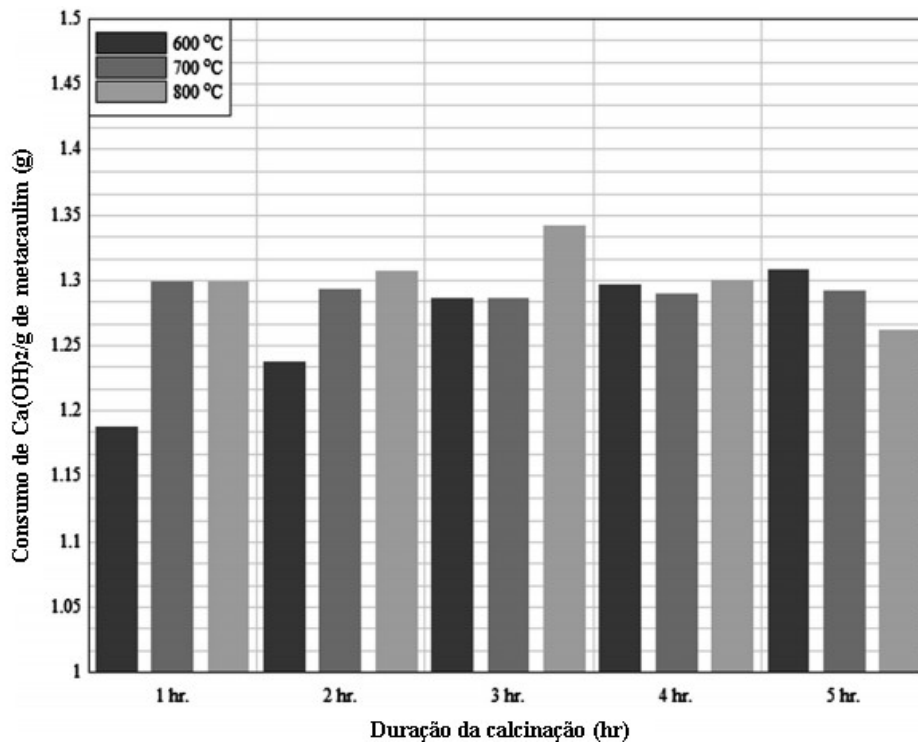
#### 2.7.4. Avaliação do consumo de Hidróxido de Cálcio

A principal característica da reação pozolânica é o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  resultando na formação de C-S-H adicional. Um dos procedimentos padronizados para avaliação da capacidade de consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  por uma adição é o Ensaio de Chapele que, assim como o índice de atividade pozolânica, também é uma técnica utilizada por diferentes autores (HOLLANDERS *et al.*, 2016; SHAFIQ *et al.*, 2015). No Brasil o método é chamado de Chappelle Modificado e normatizado pela NBR 15895 (ABNT, 2010) e consiste em manter sob agitação uma mistura de material pozolânico com óxido de cálcio sob temperatura controlada e determinar o consumo de hidróxido de cálcio através de titulação, que é expresso por grama de material pozolânico.

Assim como o índice de atividade pozolânica, o ensaio de Chappelle ou Chappelle Modificado também pode auxiliar na definição das condições ótimas de calcinação de argilas. Shafiq *et al.* (2015) utilizaram o ensaio de Chappelle para avaliar a pozolanicidade de uma argila calcinada nas temperaturas de 600 a 800°C por diferentes intervalos de tempo e observaram que o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  aumentou com o aumento na temperatura de calcinação, atingindo um valor máximo

quando a argila foi calcinada a 800°C por 3 h, conforme apresentado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para diferentes condições de calcinação



Fonte: Adaptado de Shafiq *et al.* (2015, p. 322).

## 2.8. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA DE MISTURAS CIMENTÍCIAS CONTENDO ADIÇÕES MINERAIS

Várias técnicas podem ser utilizadas no estudo de misturas cimentícias e a escolha da mais apropriada está relacionada aos objetivos pretendidos. O grau de hidratação de uma mistura cimentícia pode ser determinado por diferentes técnicas, baseadas na quantificação do teor de água não evaporável decorrente da transformação de espécies anidras em hidratadas ou na quantificação dos produtos hidratados, na determinação da evolução do calor de reação no decorrer do tempo e na temperatura máxima atingida (DEBOUCHA *et al.*, 2017; WADSÖ *et al.*, 2016). A

seguir serão apresentadas algumas das principais técnicas utilizadas para o estudo de misturas cimentícias presentes na literatura sobre o tema.

### **2.8.1. Calorimetria de condução isotérmica**

A calorimetria isotérmica tem sido empregada com frequência para acompanhar a evolução da cinética de hidratação do cimento durante as primeiras horas após a mistura com a água. A calorimetria de condução isotérmica mede as taxas de calor produzidas pelas reações de hidratação de materiais cimentícios, o que permite monitorar o comportamento do aglomerante nas primeiras idades de hidratação. O formato da curva de fluxo de calor obtida é um indicador do desempenho relativo de misturas cimentícias e das interações entre os materiais utilizados. Em um calorímetro isotérmico, a temperatura é mantida muito próxima de um valor constante para evitar a aceleração das reações caso o calor produzido não seja retirado do sistema (FRØLICH; WADSÖ; SANDBERG, 2016).

As curvas de evolução do calor são úteis para monitorar a velocidade da hidratação e acompanhar o desenvolvimento das reações, bem como identificar variáveis como o período de indução, a taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, a posição e a intensidade do pico máximo de calor. A taxa de liberação de calor no período de aceleração está relacionada à inclinação da curva de calorimetria (QUARCIONI, 2008; WADSÖ *et al.*, 2016).

As curvas resultantes do ensaio de calorimetria também têm sido utilizadas em trabalhos envolvendo misturas com cimento e adições minerais, a fim de comparar os efeitos de diferentes tratamentos e teores de adições na intensidade e posição dos picos de calor. As mudanças nas geometrias das curvas com o uso de adições minerais estão relacionadas com suas propriedades físicas e químicas, que afetam a reatividade da mesma. A substituição do cimento Portland por adições minerais também afeta o calor total acumulado desprendido, que pode ser maior ou menor em relação à amostra de referência dependendo do tipo de adição. Em alguns casos, a redução no calor acumulado é favorável à durabilidade, pois evita grandes variações de temperatura entre o núcleo da estrutura e a superfície exposta à temperatura ambiente, embora seja difícil prever a magnitude dessa redução, que

nem sempre possui uma relação linear com o teor de substituição do cimento (SHANAHAN; TRAN; ZAYED, 2017).

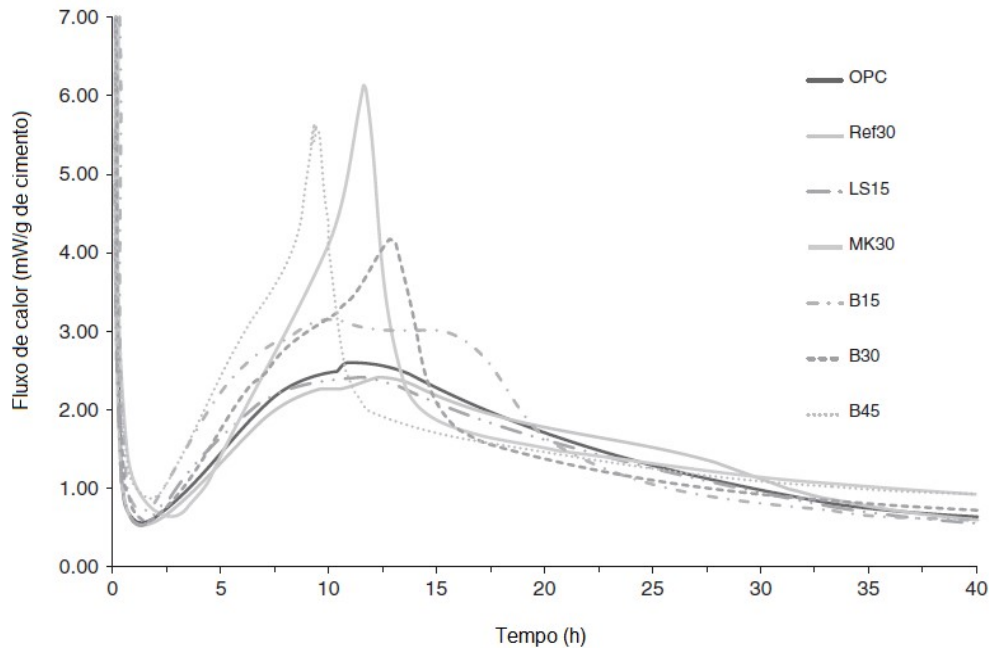
Nas curvas de fluxo de calor, as principais variações observadas são referentes à hidratação das fases silicatos e aluminatos, sendo que em uma curva representativa do cimento Portland a reação dos silicatos antecede à dos aluminatos devido à adição de sulfato de cálcio que controla a reação rápida característica do aluminato de cálcio. Assim que a fase de sulfato de cálcio é esgotada ocorre um aumento no fluxo de calor atribuído a uma aceleração da reação dos aluminatos com aumento da dissolução do  $C_3A$  acompanhada da formação de etringita (HESSE; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2011; MEDJIGBODO *et al.*, 2018).

O pico característico da hidratação dos aluminatos pode ser intensificado na presença de adições minerais contendo alumínio. A superfície específica da adição e o conteúdo de álcalis do cimento podem favorecer um aumento do alumínio solubilizado oriundo da adição mineral, acelerando a hidratação do  $C_3A$  e causando um aumento na magnitude do pico correspondente a essa reação (LAGIER; KURTIS, 2007; MEDJIGBODO *et al.*, 2018).

Antoni *et al.* (2012) estudaram pastas de cimento Portland, metacaulim e calcário e observaram o aumento na inclinação da curva de fluxo de calor no período de aceleração com o aumento no nível de substituição do cimento pelas adições, conforme observado na Figura 2.11. Quanto maior o teor de metacaulim na mistura, mais intenso e antecipado é o pico de reação dos aluminatos correspondente ao consumo de sulfato, sendo que para os níveis mais altos de adição esse pico parece ocorrer antes do pico correspondente à reação principal do silicato.

A composição química das adições minerais difere do cimento Portland, levando a um sistema onde os processos de dissolução e as reações ocorrem em velocidades e idades diferentes. As argilas calcinadas são compostas em grande parte por sílica, alumínio e ferro e alguns desses constituintes necessitam de um ambiente com elevada alcalinidade para favorecer a sua dissolução. Como o cimento é a principal fonte de alcalinidade, a reatividade de uma adição rica em sílica será dependente do teor de substituição do cimento Portland na mistura.

Figura 2.11 – Calorimetria isotérmica de pastas de diferentes composições



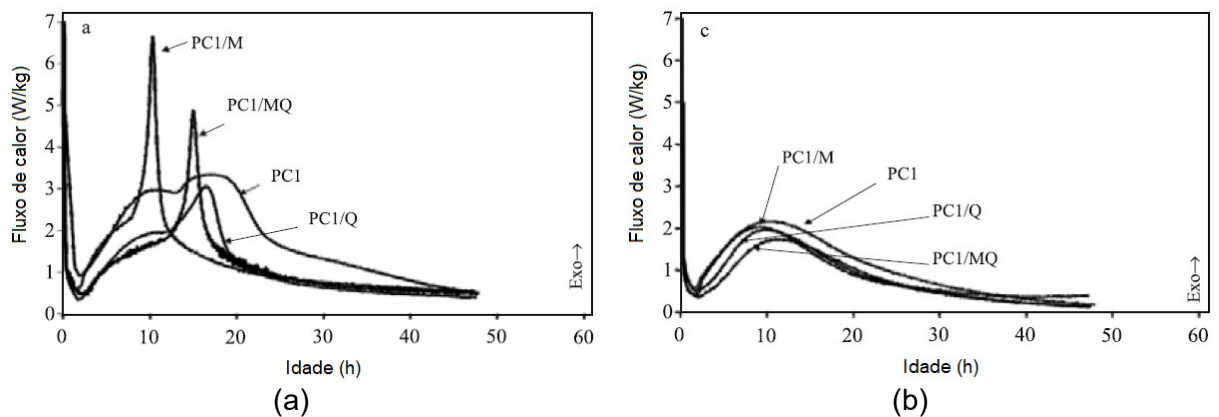
Fonte: Adaptado de Antoni *et al.* (2012, p. 1587).

Composição das pastas: OPC (100% cimento Portland); Ref30 (70% cimento + 30% Quartzos); LS15 (85% cimento + 15% calcário moído); MK30 (70% cimento + 30% metacaulim); B15 (85% cimento + 10% metacaulim + 5% calcário moído); B30 (70% cimento + 20% metacaulim + 10% calcário moído); B45 (55% cimento + 30% metacaulim + 15% calcário moído).

O principal efeito da reação pozolânica é o consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pela sílica reativa presente na adição mineral. Porém, outros íons liberados pelas adições também afetam a hidratação do cimento e a composição das fases resultantes, sendo o alumínio um dos compostos com maior impacto nesse processo. Vários estudos têm apontado o retardo na hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  na presença de elevados teores de alumínio em solução (PUSTOVGAR *et al.*, 2017; NICOLEAU; SCHREINER; NONAT, 2014). Embora o efeito negativo do alumínio na hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  seja conhecido, os mecanismos responsáveis por esse efeito continuam sendo discutidos (BERODIER *et al.*, 2018). Entre os mecanismos sugeridos na bibliografia para explicar o efeito do alumínio na reação dos silicatos estão: a adsorção de íons alumínio na superfície dos silicatos impedindo sua dissolução (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012), a incorporação de alumínio na estrutura do C-S-H que não atua com a mesma eficiência na nucleação e crescimento dos hidratos que o C-S-H proveniente da hidratação do cimento Portland (BEGARIN *et al.*, 2011) e a falta de espaço para a nucleação e crescimento do C-S-H em função dos compostos resultantes da hidratação dos aluminatos (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

A primeira reação dos aluminatos em um sistema cimentício ocorre com o sulfato de cálcio resultando na formação de etringita, de modo que o teor de sulfato também vai influenciar o formato das curvas de fluxo de calor em sistemas com adições minerais contendo alumínio (PALOU *et al.*, 2018; RAHHAL; TALERO, 2008). Um exemplo do efeito das interações entre aluminatos, silicatos e sulfatos nas curvas de fluxo de calor é apresentado na Figura 2.12, que mostra o comportamento de pastas com substituição parcial do cimento Portland por metacaulim e/ou quartzo.

Figura 2.12 – Interação entre aluminatos, silicatos e sulfatos nas curvas de fluxo de calor



Fonte: Adaptado de Rahhal e Talero (2008, p. 830).

Legenda: (PC1) – Cimento Portland; (PC1/M) - Cimento Portland + metacaulim; (PC1/MQ) - Cimento Portland + metacaulim + quartzo; (PC1/Q) - Cimento Portland + quartzo.

As curvas mostradas na Figura 2.12a refletem o comportamento das pastas sem o uso de sulfato de cálcio adicional, estando presente apenas o teor contido na composição do cimento Portland (3,5%)<sup>1</sup>. Nesse caso, o uso do metacaulim resulta no aparecimento de um pico intenso e deslocado para a esquerda. Segundo os autores, essa mudança no formato da curva é o resultado da combinação entre o efeito de diluição da fase silicato devido à substituição do cimento e ao conteúdo de alumínio presente no metacaulim, que favorece a hidratação dos aluminatos em relação aos silicatos nas idades iniciais. Quando um excesso de sulfato de cálcio é adicionado (7%) o comportamento das curvas de fluxo de calor das pastas com adições se aproxima da mistura de referência, conforme observado na Figura 2.12b.

<sup>1</sup> O teor de sulfato se refere a um cimento fabricado fora do Brasil. Os cimentos nacionais possuem teores de sulfato mais elevados.

As propriedades físicas das adições (como tamanho de partícula e superfície específica) também influenciam a velocidade das reações e o fluxo de calor decorrente delas. Porém, o uso de materiais com elevada superfície específica afeta a demanda de água da mistura, sendo necessário o uso de aditivos químicos para a manutenção da consistência. Esses aditivos influenciam a dispersão das partículas e também podem interagir quimicamente com a adição, modificando a cinética de hidratação (MARCHON; FLATT, 2016b; ZARIBAF; KURTIS, 2018).

No caso de aditivos superplastificantes, sabe-se que a adsorção não é a mesma em todas as fases do aglomerante. Na hidratação do  $C_3S$ , os aditivos podem interferir na precipitação e crescimento de hidratos através de mecanismos como: adsorção de partículas nos núcleos de crescimento dos hidratos prejudicando seu desenvolvimento, alteração da cinética de dissolução devido ao efeito dispersivo dos superplastificantes e da adsorção nas partículas anidras e bloqueio das direções normalmente favorecidas no crescimento dos hidratos (MARCHON; FLATT, 2016b).

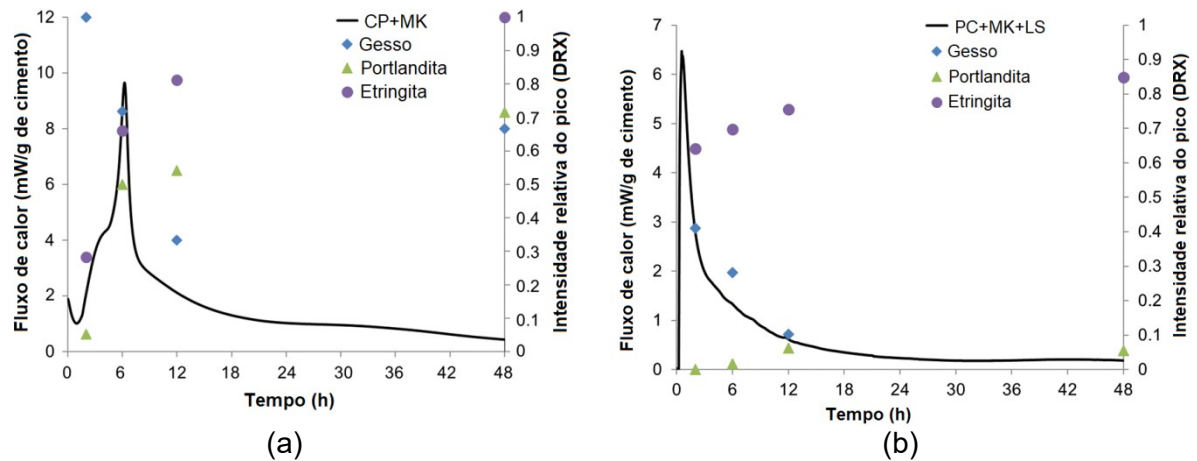
Os aditivos redutores de água e superplastificantes também podem modificar a interação entre aluminatos e sulfatos, resultando em mudanças na forma e no tempo de ocorrência do pico relativo ao consumo do sulfato. Na presença de aditivos químicos esse pico parece ser deslocado para intervalos de tempo anteriores à hidratação dos silicatos (MARCHON; FLATT, 2016b; RODRIGUEZ *et al.*, 2010; ZARIBAF; KURTIS, 2018).

Na Figura 2.13 é apresentado um exemplo do efeito do uso de aditivo redutor de água à base de lignossulfonato de cálcio no fluxo de calor de pastas contendo 70% de cimento Portland e 30% de metacaulim. Junto com a curva de fluxo de calor são apresentadas as intensidades relativas dos picos de etringita, gesso e portlandita nos padrões de DRX.

O pico de hidratação antecipado na pasta contendo o aditivo é resultado da dissolução acelerada da gipsita e formação de etringita catalisada na presença do lignossulfonato de cálcio, conforme observado pelas diferenças nas intensidades relativas aos picos de gesso e etringita (Figuras 2.13a e 2.13b). O calor de hidratação acumulado da pasta com aditivo foi metade do observado para a pasta sem aditivo, sugerindo que a hidratação do  $C_3S$  e a produção de portlandita foi inibida ou fortemente retardada na pasta contendo aditivo, apesar da ocorrência do intenso pico exotérmico nas primeiras horas (ZARIBAF; KURTIS, 2018).



Figura 2.13 – Fluxo de calor de pastas de cimento Portland e metacaulim sem (a) e com (b) a presença de aditivo redutor de água



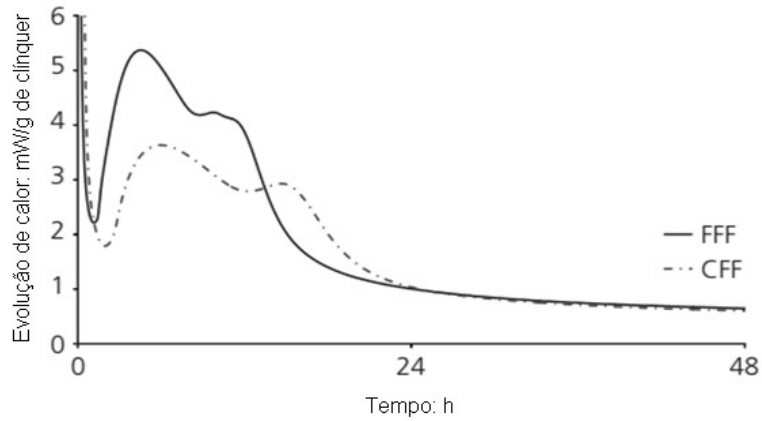
Fonte: Adaptado de Zaribaf e Kurtis (2018, p. 10).

Legenda: (PC) – Cimento Portland; (MK) – Metacaulim; (LS) – Aditivo de lignossulfonato de cálcio.

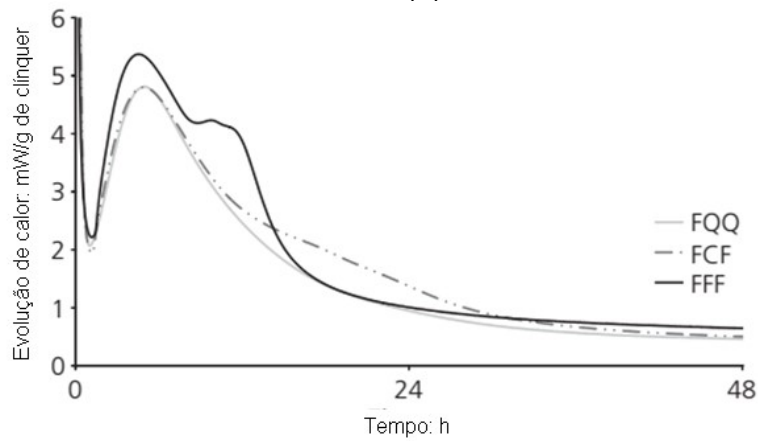
A elevada superfície específica também favorece o contato da adição com a solução. Andrés *et al.* (2015) utilizaram curvas de fluxo de calor para comparar o efeito da finura dos constituintes na hidratação de pastas. Clínquer, calcário e argila calcinada foram moídos separadamente por dois tempos de moagem resultando em um material denominado de graúdo e outro denominado de fino. Foi utilizado um código de 3 letras para identificar cada mistura denotando respectivamente a natureza do clínquer, da argila calcinada e do calcário como graúdo (C) ou fino (F) – por exemplo, CFF significa uma mistura com clínquer na moagem grossa, argila calcinada de moagem fina e calcário na moagem fina.

Na Figura 2.14 são apresentados os resultados de calorimetria. Para o clínquer mais fino, o principal pico de hidratação ocorreu mais cedo e foi mais intenso e houve um aumento do efeito de nucleação, notável pela inclinação mais acentuada deste pico. Em idades precoces a curva de evolução de calor para a argila calcinada fina mostra um ligeiro aumento na declividade, o que pode novamente ser explicado pelo aumento na hidratação do cimento através da criação de sítios de nucleação extras nas partículas de argila muito finas, cujo tamanho médio foi reduzido cerca de cinco vezes através de moagem (ANDRÉS *et al.*, 2015).

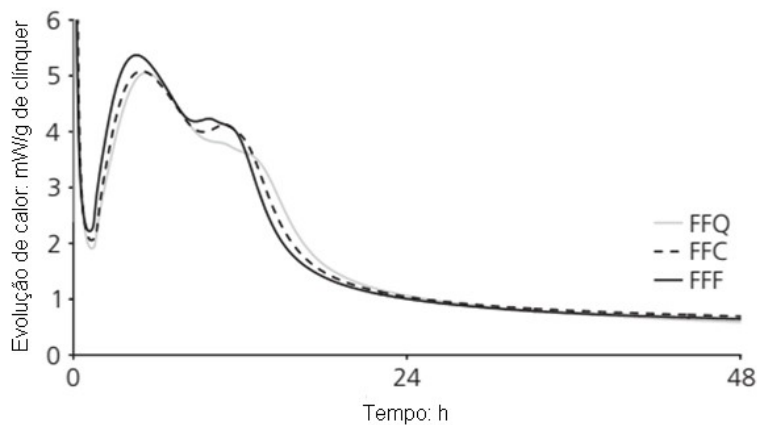
Figura 2.14 – Calorimetria isotérmica de pastas para avaliar a influência da finura do clínquer (a) da argila calcinada (b) e do calcário (c) na hidratação de misturas contendo os três materiais



(a)



(b)



(c)

Fonte: Adaptado de Andrés *et al.* (2015, p. 551-553).

Legenda: Na identificação das curvas de cada amostra, a letra C corresponde à moagem grossa (30 minutos) e a letra F à moagem fina (60 minutos) para clínquer, argila calcinada e calcário, nessa ordem. A letra Q corresponde ao quartzo, utilizado como material inerte para fins de comparação.

A mistura feita com pedra calcária fina mostra um aumento moderado na inclinação da curva do calor de hidratação em idades muito precoces, em que tem sido observado que o calcário fino pode melhorar a hidratação do cimento, fornecendo locais extras de nucleação para o C-S-H. De um modo geral, os autores concluíram que a elevada finura das adições resultou em uma maior hidratação do clínquer, provavelmente através de um efeito de nucleação, tal como observado através das curvas de calorimetria (ANDRÉS *et al.*, 2015).

### **2.8.2. Condutividade elétrica**

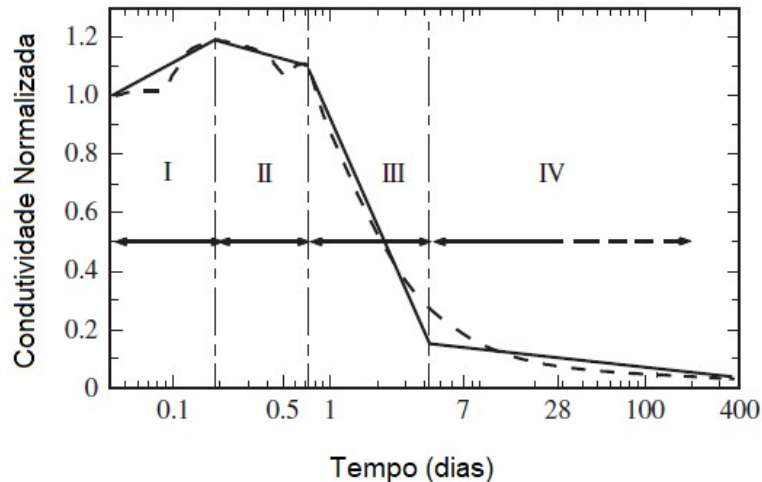
A pasta de cimento é considerada um meio eletricamente condutor em virtude da sua rede de poros interconectados preenchidos por solução contendo íons (SCHWARZ; DUBOIS; NEITHALATH, 2007; TANG *et al.*, 2017). Quando o cimento Portland entra em contato com a água, tem início o processo de dissolução dos íons presentes no material anidro. Enquanto a pasta está no estado fresco, a água livre fornece mobilidade para os íons na solução. À medida que ocorre a formação dos produtos de hidratação e inicia o processo de pega, a mobilidade dos íons diminui e é cada vez mais dificultada pela estrutura que se forma com o avanço no endurecimento da pasta e o consumo de água livre pelos produtos de hidratação.

Dessa forma, a condutividade elétrica de uma pasta está relacionada com as condições de transporte dos íons através da solução de poros e é um importante parâmetro para estudar as mudanças internas decorrentes da hidratação. Em sua maioria, as técnicas que avaliam as propriedades elétricas são não-destrutivas e são vantajosas no estudo da hidratação, visto que a pasta de cimento é um meio eletricamente condutor formado por uma rede de poros interconectados preenchidos com água e íons móveis (TANG *et al.*, 2017). Durante a hidratação, os poros capilares na pasta de cimento que está endurecendo são gradualmente preenchidos com produtos de hidratação e as fases sólidas formam uma rígida microestrutura que dificulta o transporte dos íons reduzindo a condutividade elétrica da pasta com o aumento da idade (TOPÇU; UYGUNOGLU; HOCAOGLU, 2012).

A Figura 2.15 mostra o formato característico de uma curva de variação da condutividade elétrica de um cimento Portland com o tempo, onde a linha tracejada indica os valores medidos e a linha contínua indica a tendência geral de cada região.

No eixo vertical é apresentada a condutividade normalizada em relação ao valor registrado no início do ensaio.

Figura 2.15 – Variação da condutividade elétrica de uma pasta de cimento Portland



Fonte: Adaptado de Mccarter *et al.* (2013, p. 30).

De acordo com Mccarter *et al.* (2013), podem ser definidas quatro regiões distintas:

- Região I: a condutividade permanece relativamente constante ou exibe aumento gradual. Nessa etapa ocorre a dissolução das fases minerais contidas nas partículas cimentícias, o que aumenta a concentração iônica. Mas parte desse aumento é compensado pela precipitação e nucleação dos primeiros hidratos que consomem íons em solução.
- Região II: a condutividade gradualmente diminui. Nessa etapa o processo de precipitação predomina sobre a dissolução, com desenvolvimento contínuo de fases sólidas. Nessa fase ocorre o enrijecimento da pasta, o que faz o valor da condutividade elétrica cair devido à redução na mobilidade iônica. Alguns estudos utilizaram medidas de condutividade elétrica para prever o tempo de pega da pasta (BENTZ; SNYDER; AHMED, 2015; SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013).
- Região III: a condutividade decresce rapidamente devido à precipitação intensa de produtos de hidratação que formam uma estrutura rígida. A

redução na condutividade elétrica é consequência do consumo de íons pelas reações e do aumento da tortuosidade da estrutura de poros.

- Região IV: a condutividade decresce lentamente, com preenchimento gradual da rede de poros capilares com produtos de hidratação. Essa região se estende durante o restante do período de teste.

Além da idade de hidratação, a condutividade elétrica também sofre influência das características da mistura, como relação água/aglomerante e a presença de adições minerais. Com relação às adições minerais, vários trabalhos têm utilizado medidas de condutividade elétrica para avaliar o progresso da hidratação de misturas contendo substituição parcial de cimento por um ou mais tipos de adições (MCCARTER *et al.*, 2013, MANCHIRYAL; NEITHALATH, 2009). Entre os resultados observados estão a redução da condutividade elétrica nas misturas contendo adições em função do refinamento de poros decorrente da reação pozolânica. Nesses casos, os resultados devem ser interpretados considerando que em misturas com adições há diferenças no processo de dissolução iônica em função do conteúdo de cimento reduzido (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013).

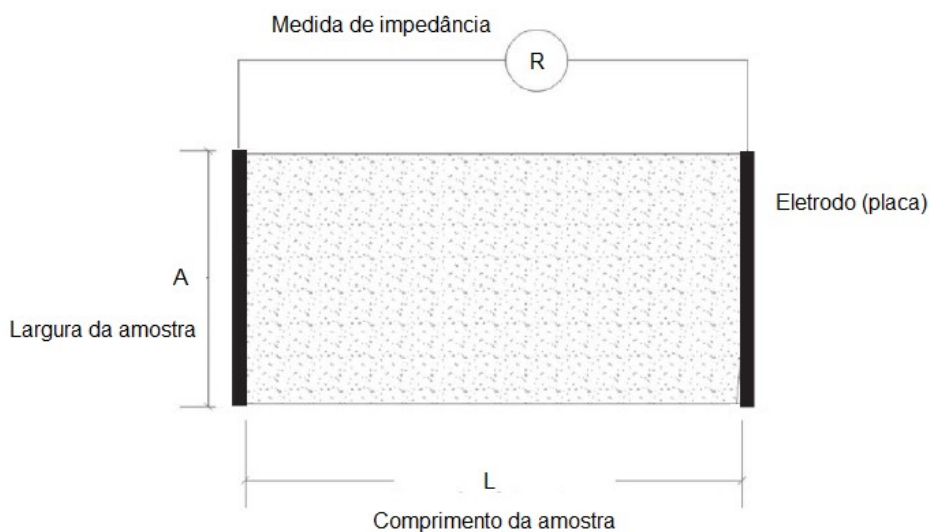
O uso de adições com menor reatividade que o cimento Portland alteram a cinética de reação observada na Figura 2.15. Além disso, substituições de cimento Portland por adições feitas em percentual de massa alteram a relação entre volume de aglomerante e o volume de água, o que também pode reduzir os valores de condutividade elétrica iniciais da pasta, devido ao menor volume de vazios resultante (BENTZ; SNYDER; AHMED, 2015).

A condutividade elétrica é uma importante propriedade de transporte, com influência direta nas características de durabilidade do material, como difusividade dos íons e corrosão de armadura (SNYDER *et al.*, 2000). Nas idades mais avançadas de uma pasta, o progresso das reações faz com que a água seja substituída pelos produtos resultantes da hidratação, reduzindo a quantidade de vazios e a conectividade da estrutura porosa (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013). A redução na condutividade elétrica tende a acompanhar esse refinamento da estrutura de poros.

A determinação da condutividade elétrica de uma mistura cimentícia pode ser feita usando a técnica experimental de espectroscopia de impedância, na qual uma corrente alternada que varia em uma ampla gama de frequências é aplicada e a condutividade da amostra pode ser calculada a partir da resistência medida e da

geometria da amostra (SNYDER *et al.*, 2000). A corrente alternada é utilizada para evitar a eletrólise da pasta (BACKE; LILE; LYOMOV, 2001). A medição da impedância é realizada a partir de eletrodos colocados na amostra. Uma representação de um dos esquemas utilizados em medições de impedância é apresentada na Figura 2.16.

Figura 2.16 – Componentes de um esquema para medição de impedância



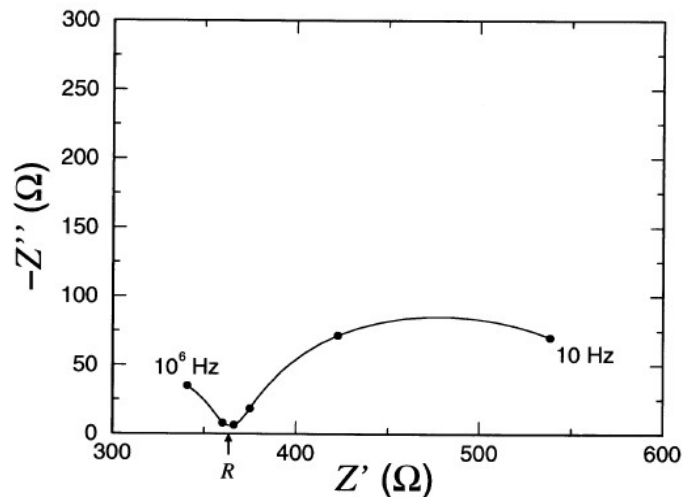
Fonte: Adaptado de Spragg *et al.* (2013, p. 91).

A impedância elétrica é a resistência oferecida pela amostra ao fluxo de corrente através dela. Em um campo elétrico alternado, a impedância é definida como um número complexo, formado por componentes reais e imaginárias (TORRENTS; RONCERO; GETTU, 1998). Os valores de impedância variam de acordo com a frequência, sendo que a partir da medição é construído o gráfico Nyquist, com a componente real no eixo das abscissas e a componente imaginária no eixo das ordenadas. A impedância da amostra é o valor da componente real quando a componente imaginária cruza o eixo horizontal ou alcança o valor mais próximo a ele (BENTZ; SNYDER; AHMED, 2015; SNYDER *et al.*, 2000). Um exemplo do gráfico Nyquist é apresentado na Figura 2.17.

A resistência à passagem da corrente está associada à resistividade elétrica inerente ao material e à geometria da amostra. Por serem grandezas inversas, a

partir da resistividade é possível determinar a condutividade elétrica do material (TORRENTS; RONCERO; GETTU, 1998).

Figura 2.17 – Exemplo do gráfico Nyquist



Fonte: Snyder *et al.* (2000, p. 499).

Legenda: ( $Z'$ ) – Impedância real; ( $Z''$ ) – Impedância imaginária.

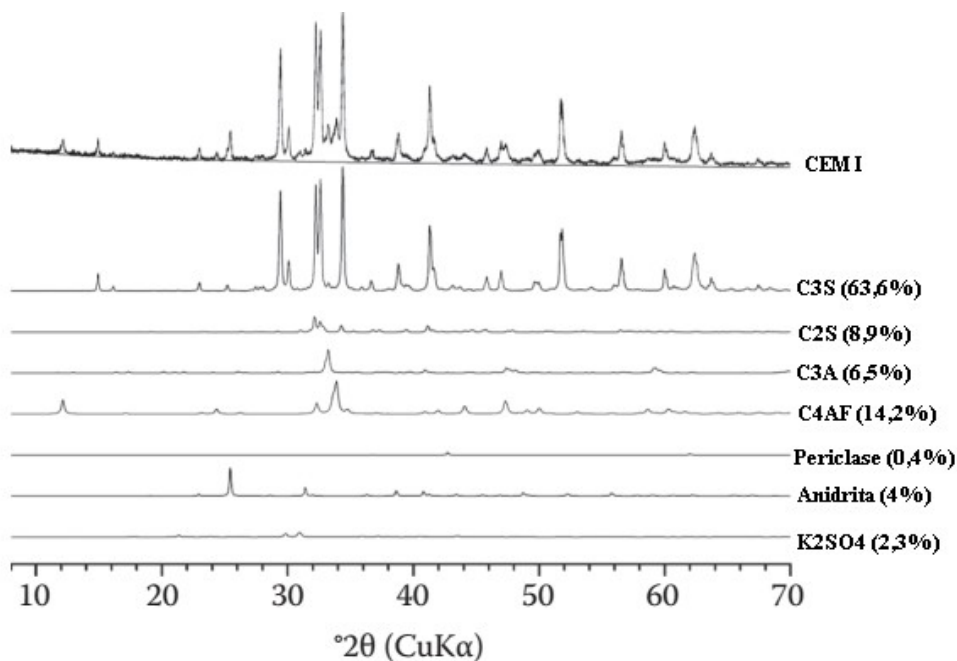
### 2.8.3. Difração de raios X

No estudo de misturas contendo cimento e adições minerais a DRX tem sido aplicada para identificação das fases hidratadas e como uma medida do progresso da reação pozolânica, através do monitoramento da intensidade dos picos de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Conforme mencionado no item 2.7.2, os ângulos de difração são determinados pela simetria do cristal e as intensidades dos picos se relacionam com a natureza e disposição dos átomos dentro da célula unitária do material cristalino de modo que o padrão de DRX de um determinado composto é formado por um conjunto de picos em posições características e com intensidades relativas que permitem identificar a sua presença. Uma pasta de cimento é composta por uma mistura de fases de modo que existe uma relação direta entre as intensidades máximas de pico de uma fase e sua proporção na mistura mesmo quando a DRX é usada como uma técnica qualitativa (SNELLINGS, 2016).

Outra particularidade de materiais que constituem uma mistura de fases é a sobreposição de picos, que frequentemente dificulta a identificação dos compostos.

No padrão de DRX de um cimento anidro ou de uma pasta hidratada a maioria dos picos são compostos e resultam da sobreposição de picos de várias fases. Nestes casos as fases dominantes são de fácil identificação e a dificuldade reside na identificação das fases minoritárias (SNELLINGS, 2016). Na Figura 2.18 é apresentado um exemplo de padrão de DRX de um cimento Portland e a decomposição do mesmo nos padrões de DRX dos diferentes componentes. Apesar do exemplo se referir a um cimento anidro, a sobreposição de picos também é uma característica de padrões DRX de cimentos hidratados.

Figura 2.18 – Exemplo de padrão de DRX de um cimento do tipo CEM I 52.5 N

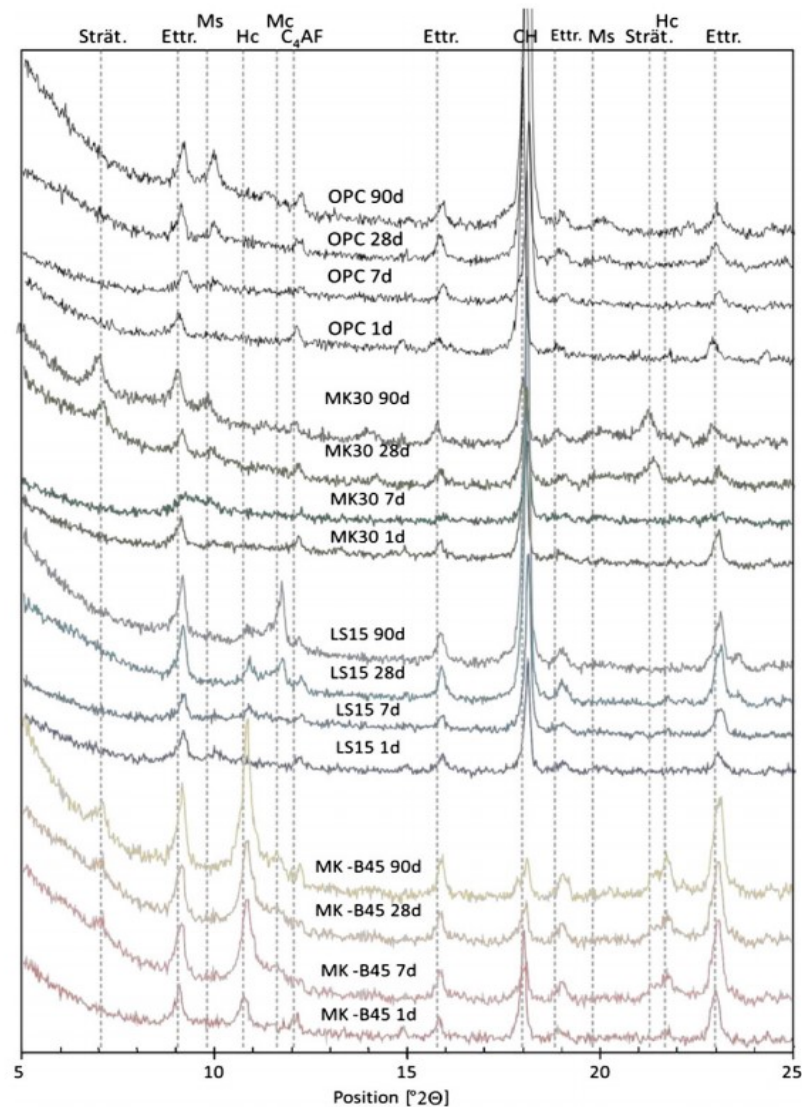


Fonte: Adaptado de Snellings (2016, p. 111).

Apesar das dificuldades no seu uso, a DRX permanece uma das técnicas mais utilizadas para estudo do progresso da hidratação. Um exemplo é o estudo Antoni *et al.* (2012) que avaliaram os compostos presentes em misturas binárias e ternárias contendo cimento Portland, metacaulim e calcário moído em diferentes idades de hidratação e cujos padrões de DRX são apresentados na Figura 2.19.



Figura 2.19 – Padrões de difração de raios X para sistemas contendo cimento Portland, metacaulim e calcário moído em 1, 7, 28 e 90 dias



Fonte: Antoni *et al.* (2012, p.1583).

Legenda: (Strät) – Estratlingita; (Ettr) – Etringita; (Ms) – Monossulfoaluminato; (Hc) – Hemicarboaluminato; (Mc) – Monocarboaluminato; (CH) – Portlandita.

No sistema contendo apenas cimento Portland (OPC) houve a formação de etringita, monossulfoaluminato e uma quantidade crescente de portlandita. No sistema contendo 30% de metacaulim em substituição ao cimento Portland (MK30), foi observada a existência de etringita e estratlingita aos 7, 28 dias e 90 dias, bem como monossulfoaluminato, mas há menos portlandita em comparação com o sistema OPC. A mistura com substituição de 15% do cimento por calcário (LS15) mostrou a formação de hemicarboaluminato a partir de 7 dias e monocarboaluminato

a partir dos 28 dias. Na mistura contendo 15% de calcário moído e 30% de metacaulim (MK-B45), observa-se a formação de etringita e carboaluminatos, enquanto os picos de  $\text{Ca(OH)}_2$  são os menores entre todas as misturas, em função da alta atividade pozolânica deste sistema. Os dados de DRX mostram a redução no pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  com o aumento no teor de substituição e idade, decorrente do progresso da reação pozolânica (ANTONI *et al.*, 2012).

A análise de DRX de uma pasta hidratada requer alguns cuidados quando comparada à análise de um aglomerante anidro, principalmente no que se refere à preparação da amostra. As análises de DRX normalmente são realizadas a partir do material em pó, de modo que a pasta endurecida precisa passar por um processo de moagem. Winnefeld, Schöler e Lothenbach (2016) explicam que as fases de pastas hidratadas são sensíveis à moagem, pois o aumento de temperatura e a fricção que ocorre em um processo de moagem intensa pode causar mudanças como a perda de água do cristal (etringita e gesso são exemplos de compostos sensíveis) de modo que a moagem por processo manual em almofariz é considerada menos agressiva.

Para análise dos compostos presentes em uma determinada idade também é necessário realizar o procedimento de paralisação da hidratação, principalmente porque nem sempre é viável realizar a análise no momento da extração da amostra que caracterizaria a idade de ensaio. Entre os métodos para a interrupção da hidratação mais utilizados estão as técnicas de secagem e o uso de solventes. A secagem em forno pode ser mais destrutiva que a secagem a vácuo, principalmente porque alguns compostos são sensíveis a temperaturas superiores aos 40°C. A secagem suave como o armazenamento em vácuo moderado é eficiente para prevenir a carbonatação e preserva hidratos como etringita e fases AFm, mas é suave demais para parar a hidratação de modo imediato, como é necessário em alguns casos (WINNEFELD; SCHÖLER; LOTHENBACH, 2016).

O uso de solvente provoca menos mudanças na microestrutura e remove não somente  $\text{H}_2\text{O}$ , mas também a solução dos poros minimizando o acúmulo de íons dissolvidos na fase sólida, o que pode ocorrer nos métodos de secagem. O solvente ideal deve ser miscível com água e ter tamanho molecular suficientemente pequeno para entrar nos poros menores e substituir a solução dos poros, mas também não deve ser tão pequeno a fim de evitar a substituição da água nos hidratos. Os solventes comumente usados incluem metanol, etanol, acetona e isopropanol. O

metanol substitui a solução dos poros, mas interage fortemente com os hidratos. O efeito do éter dietílico e do isopropanol é bem menos agressivo, sendo este último frequentemente utilizado em processos de paralisação da hidratação para análises de DRX e termogravimetria (WINNEFELD; SCHÖLER; LOTHENBACH, 2016).

#### 2.8.4. Análises Térmicas

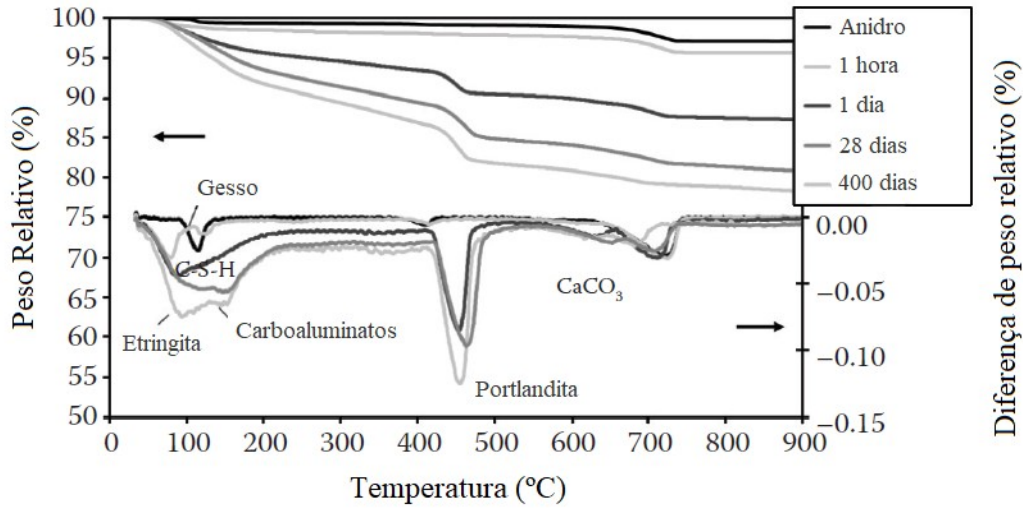
As análises térmicas também são utilizadas para avaliar o comportamento das adições em misturas, com o objetivo de monitorar o consumo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica, acompanhar o impacto das adições na hidratação e identificar os principais produtos hidratados (NEVES JUNIOR *et al.*, 2012). Os componentes do aglomerante ou os produtos da hidratação podem sofrer várias reações térmicas quando submetidos a uma variação de temperatura (desidratação, desidroxilação, descarbonatação, decomposição, entre outras), sendo que a temperatura em que cada processo ocorre é característica de cada material. Estas reações são geralmente associadas a variações de massa ou liberação de calor (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016).

Na Figura 2.20 são ilustrados os intervalos de ocorrência das perdas de massa relativas a alguns dos principais produtos de hidratação de uma pasta de cimento Portland com adição de filer calcário. Observa-se que com o aumento da idade de hidratação, ocorre um aumento nos picos relativos à portlandita, etringita e C-S-H. O pico relativo aos carbonatos diminui com a idade de hidratação devido ao aumento na formação de carboaluminatos.

Na Figura 2.21 é apresentado um exemplo de correspondência entre análise TG-DTG de misturas com a adição de calcário moído em combinação com metacaulim ou cinza volante em substituição à parte do cimento. Ao comparar as curvas de algumas das misturas na idade de 1 dia (Figura 2.21a), os autores observaram um pico em 100° C, ligado à decomposição de C-S-H e etringita, mais elevado para a mistura ternária contendo metacaulim, sugerindo quantidades maiores de C-S-H e/ou a estabilização da etringita na presença de calcário.

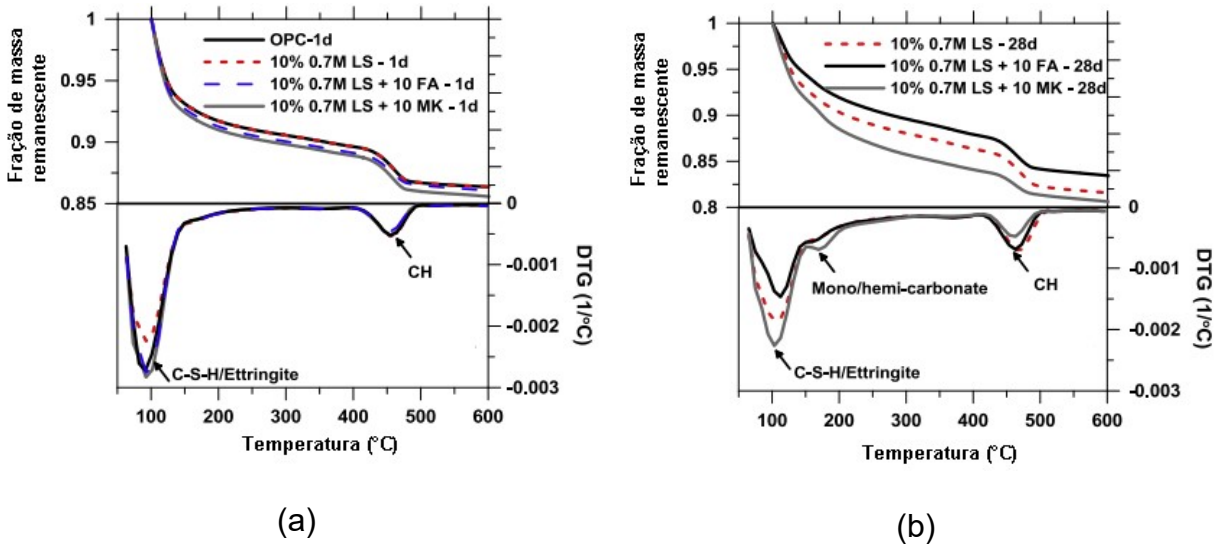
Aos 28 dias (Figura 2.21b) um pico distinto em torno dos 180°C correspondente às fases carboaluminato foi observado. A formação de carboaluminatos em conjunto com a reação pozolânica diminuiu o teor de portlandita, como pode ser observado na curva DTG (VANCE *et al.*, 2013).

Figura 2.20 – Curvas TG-DTG com perdas de massa relativas de produtos de hidratação



Fonte: Adaptado de Lothenbach, Durdziński e De Weerd (2016, p.181).

Figura 2.21 – Curvas TG e DTG para misturas simples, binárias e ternárias contendo cimento Portland, calcário moído e metacaulim/cinza volante com 1 (a) e 28 (b) dias



Fonte: Adaptado de Vance *et al.* (2013, p. 100).

Legenda: (OPC) – Cimento Portland; (0.7M LS) - Calcário moído com tamanho nominal médio de partícula de 0.7 µm; (FA) – Cinza volante; (MK) metacaulim.

A análise termogravimétrica também tem sido utilizada no cálculo da água quimicamente combinada, que integra a microestrutura de vários produtos de hidratação e é liberada por decomposição dos hidratos quando submetidos ao aquecimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Quando o cimento é misturado com água, toda a água presente pode ser classificada como capilar. Com o progresso da hidratação, a fração de água capilar reduz e aumenta a fração de água não evaporável. A hidratação é interrompida quando a água capilar é completamente consumida ou o cimento é completamente hidratado (PANG; MEYER, 2012). A determinação do conteúdo de água não evaporável frequentemente é utilizada em medidas do grau de hidratação de misturas cimentícias, de forma que maiores conteúdos costumam ser associados a um maior grau de hidratação.

Para uma pasta contendo apenas cimento Portland, o conteúdo de água não evaporável aumenta com o aumento da relação água/aglomerante em função da maior quantidade de água disponível para reagir com o cimento e formar produtos hidratados. Quando uma adição mineral substitui parte do cimento, a relação água/cimento aumenta pelo efeito de diluição, mas esse aumento nem sempre vem acompanhado de aumento na água não evaporável devido à menor quantidade de cimento disponível para formar produtos hidratados, principalmente nas idades iniciais (HANEHARA *et al.*, 2001; LAM; WONG; POON, 2000; WANG *et al.*, 2015).

Essas questões têm levado alguns pesquisadores a expressar os resultados de água não evaporável em percentuais relativos ao teor de cimento na mistura. De acordo com Gómez-Zamorano e Escalante-Garcia (2010), a comparação direta do teor de água não evaporável entre pastas contendo apenas cimento e pastas contendo cimento e adições minerais não é totalmente correta devido às diferenças na composição do gel C-S-H, bem como ao consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  devido à reação pozolânica. Segundo os autores, a reação pozolânica consome  $\text{Ca(OH)}_2$  para formar C-S-H, mas a incorporação adicional de água é incerta, podendo ocorrer a formação de C-S-H resultante de diferentes tipos de reações e com diferentes conteúdos de água.

Outra questão relacionada à determinação da água quimicamente combinada está relacionada ao método de cálculo. Muitos trabalhos determinam o teor de água quimicamente combinada a partir da perda ao fogo, ou seja, a parcela de massa perdida quando se aquece a amostra entre temperaturas na faixa de 105° a 1000°C expressa como um percentual da massa final (CHEN; WU, 2013; PANG e MEYER,

2012; SANISH *et al.*, 2013). No caso de misturas contendo adições minerais, este método de cálculo pode superestimar os teores de água quimicamente combinada por não considerar as particularidades dos fenômenos que ocorrem em cada faixa de temperatura, como a descarbonatação do calcário que ocorre acima de 600°C. Por essa razão, trabalhos mais recentes têm levado em consideração outros fatores, como o teor de substituição de cimento Portland por adições e a perda ao fogo dos constituintes do aglomerante (HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; KAMALI; GHAREMANINEZHAD, 2016; PANESAR *et al.*, 2017).

Deboucha *et al.* (2017) propôs um método para o cálculo da água quimicamente combinada a partir de análise termogravimétrica em pastas contendo adições minerais utilizando também a contribuição de outros autores (MONTEAGUDO *et al.*, 2014; PANE; HANSEN, 2005). A Equação 2.2 apresenta os termos considerados:

$$W_b = Ldh + Ldx + 0,41 \cdot (Ldc - Ldc_a) - (m_c \cdot LOI_c + m_A \cdot LOI_A) + m_d \quad 2.2)$$

Onde:

$W_b$  = Água quimicamente combinada

$Ldh$  = Perda de massa no intervalo de 105 a 400°C

$Ldx$  = Perda de massa no intervalo de 400 a 600°C

$Ldc$  = Perda de massa no intervalo de 600 a 1000°C

$Ldc_a$  = Perda de massa no intervalo de 600 a 800°C

$M_C$  = Massa de cimento

$LOI_C$  = Perda de massa do cimento anidro no intervalo de 105 a 600°C

$M_A$  = Massa de adição mineral

$LOI_A$  = Perda ao fogo da adição mineral no intervalo de 105 a 600°C

$m_d$  = variação de massa do cadinho submetido ao aquecimento

De um modo geral, as curvas de TG podem ser divididas em três partes principais, cujos limites dos intervalos são definidos de forma aproximada, pois podem sofrer variações de um material para outro. As perdas de massa no intervalo  $\approx 25-400^\circ\text{C}$  estão relacionadas à perda da água evaporável e à decomposição de hidratos resultantes da hidratação do cimento. No intervalo  $\approx 400-600^\circ\text{C}$  também ocorre a

decomposição de hidratos, mas o fenômeno que se destaca é a desidroxilação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enquanto em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  há o predomínio de reações de descarbonatação.

O valor de 0,41 associado às perdas de massa acima de  $600^\circ\text{C}$  é um fator de conversão para considerar a água quimicamente combinada derivada da carbonatação da portlandita. Nesse intervalo, a equação também considera a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  contido no cimento e nas adições minerais utilizadas ( $L_{dc_a}$ ). No intervalo de  $105^\circ$  a  $600^\circ\text{C}$  também são consideradas as perdas ao fogo dos aglomerantes anidros proporcionais à massa de cada um na mistura. O último termo da equação representa a variação de massa do cadinho vazio quando este é submetido ao aquecimento.

### **2.8.5. Condutividade Elétrica e pH da solução dos poros**

A medida da condutividade elétrica pode ser utilizada como indicativo da reatividade do material. As fases do cimento liberam íons durante sua dissolução e à medida que a precipitação prossegue, os íons vão sendo consumidos. Os íons conduzem corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à concentração, de modo que o acompanhamento na variação da condutividade permite analisar de forma indireta a cinética de hidratação (CINCOTTO, 2011).

A condutividade elétrica do concreto depende das características de estrutura dos poros e da composição química da solução dos poros. Nas primeiras horas após o contato do cimento com a água, concentrações apreciáveis de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  originárias dos componentes do cimento ingressam na mistura. A dissolução dessas espécies na mistura provoca o aumento da condutividade elétrica da solução dos poros (HARBEC, TAGNIT-HAMOU; GITZHOFER, 2016). Após o início das reações de hidratação, a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  diminui, deixando uma solução composta essencialmente por hidróxidos alcalinos dissolvidos. A substituição do cimento Portland por adições minerais com baixo teor alcalino irá incorporar mais álcalis em produtos de hidratação do que o liberado para a solução dos poros, o que resulta numa concentração de álcalis inferior (SHI, 2004).

Um exemplo de mudança na composição da solução de poros com o uso de adições é apresentada na Tabela 2.1. Na idade de 7 dias, a menor solubilidade inicial dos álcalis das adições minerais faz com que o conteúdo alcalino das misturas

com adições seja inferior à mistura de referência. A diferença nos processos de dissolução e nos produtos de hidratação formados (ex: incorporação de alumínio no C-S-H, que também possui menor relação Ca/Si em comparação com a mistura de referência) contribuem para as diferenças na composição da solução dos poros das misturas (FERNANDEZ; GARCÍA CALVO; ALONSO, 2018).

Tabela 2.1 – Composição da solução dos poros de diferentes pastas

Idade (dias)	Amostra	Conteúdo na solução dos poros (mg/L)				
		K	Na	Ca	Al	Si
7	OPC	11842	1705	204	0,27	1,71
	SL	5160	1547	349	0,3	0
	SF	3794	1078	321	0,28	0,59
28	OPC	4947	1369	290	0,37	1,11
	SL	3107	866	399	0,21	0,74
	SF	4567	1347	511	0,67	0,64

Fonte: Adaptado de Fernandez, García Calvo e Alonso (2018, p. 241-247).

Legenda: (OPC) – 100% de cimento Portland; (SL) – 64% de cimento Portland + 30% de escória de alto forno + 6% de calcário; (SF) – 64% de cimento Portland + 26% de escória de alto forno + 10% de cinza volante.

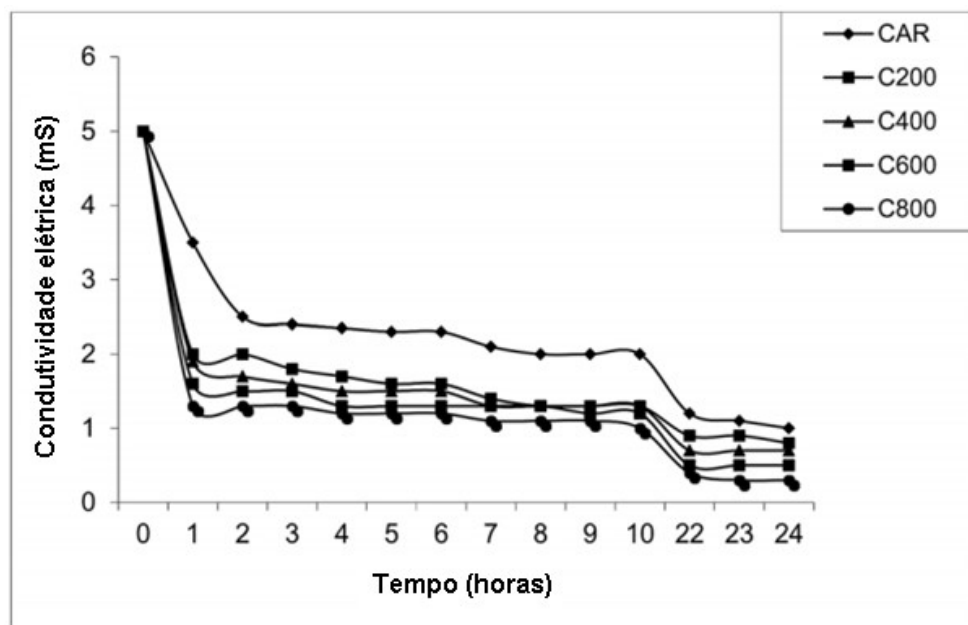
A mudança na composição da solução dos poros altera a condutividade elétrica, sendo que um menor teor de álcalis também implica em um menor valor de pH na solução dos poros (SHI, 2004). A diminuição no valor da condutividade elétrica associada ao consumo de íons por adições minerais foi observada por Amin, Alam e Gul (2015), que avaliaram a condutividade elétrica de 20 ml de solução saturada de hidróxido de cálcio depois da adição de 2 g de argilas calcinadas em diferentes temperaturas. Durante os primeiros 30 minutos ocorreu uma queda na condutividade elétrica da solução devido à alta taxa de utilização de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ , atribuída à fixação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissolvido por partículas de argila calcinada. Este comportamento refletiu a reatividade da argila calcinada com o hidróxido de cálcio e é uma medida da sua atividade pozolânica. De um modo geral, a queda na condutividade elétrica da argila calcinada cresceu com o aumento na temperatura de calcinação da argila, conforme pode ser observado na Figura 2.22.

A condutividade elétrica também pode ser avaliada em misturas hidratadas contendo argila calcinada. Amin *et al.* (2013) utilizaram amostras que consistiam em cubos de argamassa esmagados após 3, 7 e 28 dias e moídos para passar por uma



peneira de malha #100. O material foi colocado em garrafas de extração para o teste de extração de água e os frascos foram rotacionados a 30 rpm até que a composição da fase líquida permaneceu constante. O extrato das amostras foi filtrado e o seu pH e condutividade elétrica foram medidos em equipamentos específicos. Os autores observaram diminuição na condutividade elétrica e no pH com o aumento no teor de argila calcinada utilizada em substituição ao cimento Portland, conforme pode ser visualizado na Figura 2.23.

Figura 2.22 – Condutividade elétrica de amostras de argila tratadas termicamente

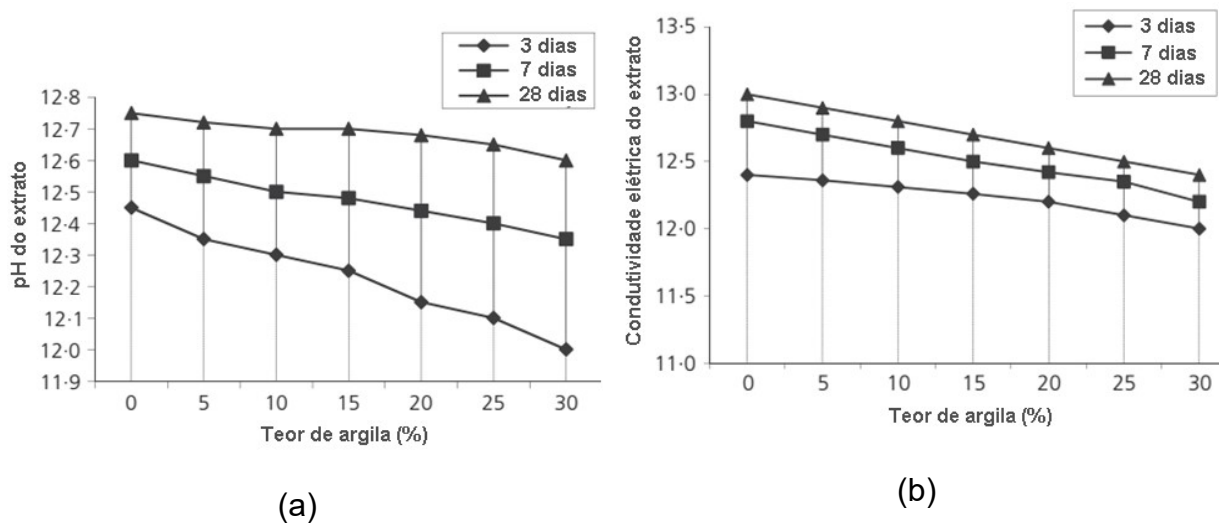


Fonte: Amin, Alam e Gul (2015, p. 6082).

Legenda: (CAR) – Argila natural; (C200) – Argila tratada a 200°C; (C400) – Argila tratada a 400°C; (C600) – Argila tratada a 600°C; (C800) – Argila tratada a 800°C.

Os valores de pH dos extratos das argamassas endurecidas aos 3 dias foram mais baixos que aos 7 e 28 dias, o que é atribuído ao fato de a concentração de íons dissolvidos na solução dos poros aumentar com a diminuição do conteúdo de água livre, sendo que com o aumento da idade ocorre a liberação de álcalis do cimento ou partículas de argila não hidratadas. Pode-se observar tanto os valores de pH e de condutividade reduziram com o aumento no teor de substituição de cimento, devido à absorção de íons da solução dos poros pelas partículas de argila calcinada (AMIN *et al.*, 2013).

Figura 2.23 – Valores de pH (a) e condutividade elétrica (b) para argamassas contendo diferentes teores de argila calcinada em substituição ao cimento Portland



Fonte: Adaptado de Amin *et al.* (2013, p. 167-168).

O pH da pasta de cimento hidratada está relacionado à durabilidade do material. Dependendo da concentração de íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) na pasta de cimento hidratada, o pH varia entre 12,5 e 13,5. O contato de um concreto com ambiente ácido causa desequilíbrio químico, que reduz o valor do pH abaixo dos limites considerados ideais e a redução da alcalinidade da solução dos poros pode levar à desestabilização dos produtos de hidratação dos materiais cimentícios. Além disso, valores de pH abaixo de 11,5 desestabilizam o filme protetor do aço dentro do concreto, potencializando a ocorrência de corrosão (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Embora o pH seja diretamente relacionado ao teor de álcalis, seu valor também é influenciado pelo teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de modo que parte da redução no pH observada com o uso de adições minerais se deve ao menor teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  decorrente do teor reduzido de cimento e da reação pozolânica. A reação de algumas adições com baixo teor de álcalis (como sílica ativa e metacaulim) resultam na formação de C-S-H com baixa relação Ca/Si, que leva a adsorção de álcalis nos silicatos de cálcio hidratados, o que juntamente com o efeito de diluição do cimento causa a redução do pH (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014).

### 2.8.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O sistema de poros em materiais à base de cimento pode ser composto por quatro tipos de poros: microporos com dimensão característica de 0,5 a 10 nm, mesoporos com raio médio variando 5-5000 nm, dentro dos quais estão os poros capilares com raio médio variando 10-1000 nm, e macroporos devido à incorporação de ar ou compactação inadequada. Em concretos, além dos tipos de poros citados, podem haver fissuras devido à retração. A distribuição dos poros influencia diretamente as características de durabilidade de um concreto, bem como sua resistência à compressão (DUAN *et al.*, 2013b; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A porosimetria por intrusão de mercúrio consiste em submeter uma amostra previamente seca a pressões crescentes de mercúrio (líquido não molhante). A maioria dos líquidos penetra facilmente nos poros por capilaridade. Isso ocorre porque a tensão superficial de um líquido molhante (ângulo de contato  $\theta$  menor que  $90^\circ$ ) favorece a penetração. No caso de um líquido não molhante ( $\theta > 90^\circ$ ) a tensão superficial se opõe à intrusão de líquido, sendo necessária a aplicação de uma pressão externa para compensar a diferença de pressão sobre o menisco do mercúrio nos poros (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016). Supondo que os poros sejam cilíndricos, a relação entre a pressão de injeção e o raio dos poros preenchidos é dada pela lei de Washburn (OLLIVIER; TORRENTI, 2014), conforme a Equação 2.3:

$$P = \frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \theta}{r} \quad (2.3)$$

Onde (P) é a pressão de injeção, (r) é o raio de poro, ( $\sigma_{Hg}$ ) é a tensão superficial do mercúrio e ( $\theta$ ) é o seu ângulo de contato.

Existem algumas limitações relacionadas ao método de porosimetria por intrusão de mercúrio, sendo que uma delas é o fato da equação de Washburn ser baseada na suposição de que os poros intrudidos são cilíndricos. Outro fator é o conhecido “efeito frasco de tinta”, no qual o caminho de intrusão do mercúrio até um poro maior é precedido por um gargalo menor, o que pode superestimar o volume de poros menores em relação aos poros maiores. O impacto negativo desse efeito é

maior na resistência à compressão, visto que a durabilidade é mais impactada pela dimensão de entrada do poro do que pela sua dimensão interna. Além disso, o mercúrio alcança a porosidade conectada que pode ser alcançada em determinadas pressões, de modo que os resultados representam distribuições de tamanho de entrada dos poros (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016; MA, H., 2014).

Na avaliação da estrutura de poros por porosimetria por intrusão de mercúrio é necessária a remoção completa de água da amostra, o que pode afetar a sua estrutura. A perda de água de produtos de hidratação do cimento começa em torno de 60°C, de modo que a decomposição de compostos como etringita e gesso tem início em temperaturas próximas a essa. As tensões geradas pelo recuo dos meniscos de água durante a secagem podem gerar o colapso de poros finos, que se reflete no aumento do volume de poros maiores (GALLÉ, 2001).

Apesar dessas limitações, a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio ainda constitui uma importante ferramenta no estudo da estrutura dos poros de materiais à base de cimento, principalmente na comparação de materiais ensaiados nas mesmas condições (BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015). O resultado da técnica aplicada a uma amostra pode ser expresso graficamente como uma relação entre o volume de poro cumulativo e o diâmetro. De acordo com MA (2014), vários parâmetros da estrutura de poros podem ser determinados a partir de medidas de porosimetria, sendo dois deles de particular interesse: o volume intrudido e o diâmetro crítico dos poros. O volume intrudido representa o volume total de poros acessíveis na pressão máxima aplicada e é indicado pelo ponto mais alto da curva de porosidade cumulativa. O diâmetro crítico pode ser definido como o tamanho de poro onde a curva de porosidade cumulativa registra uma mudança brusca na sua inclinação (GUIMARÃES *et al.*, 2015).

O diâmetro crítico corresponde ao menor diâmetro de poro que forma uma rede interligada de vazios, que é considerada responsável por facilitar as trocas de água e vapor entre a estrutura interna dos poros e ambiente externo. Alguns autores também utilizam a relação entre o volume de poros com diâmetro igual ou maior ao diâmetro crítico e o volume total de poros para determinar a porcentagem de poros interconectados (GUIMARÃES *et al.*, 2015).

O uso da porosimetria por intrusão de mercúrio na determinação da porosidade da amostra é discutido na literatura em função da faixa limitada de poros

acessíveis por essa técnica. Desse modo, a relação entre a quantidade total de água removida de amostras saturadas e o volume da amostra pode ser uma estimativa mais representativa da porosidade total da amostra (GALLÉ, 2001).

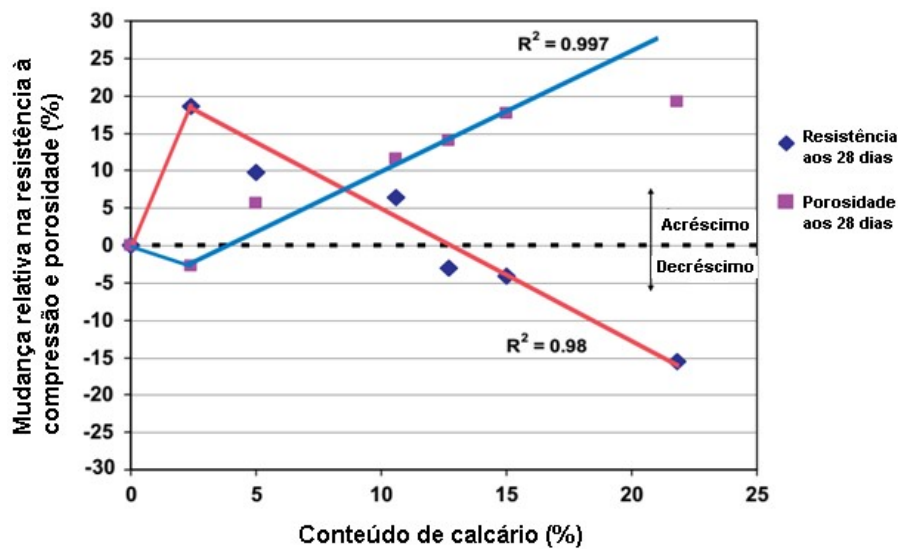
Os resultados de ensaios de porosimetria normalmente são associados ao desempenho mecânico do material, visto que o preenchimento de vazios por produtos de hidratação aumenta a resistência mecânica além da resistência aos agentes agressivos. Ramezaniapour e Hooton (2014) avaliaram a resistência à compressão e a porosidade de misturas feitas com cimentos Portland contendo diferentes teores de calcário em combinação com algumas adições minerais, incluindo o metacaulim. A resistência à compressão e a porosidade relativas aos 28 dias das amostras com e sem metacaulim em função do conteúdo de calcário no cimento são apresentadas na Figura 2.24.

Nas amostras sem metacaulim (Figura 2.24a), a medida que o teor de calcário no cimento aumentou de 0% a 2,4%, a resistência à compressão das amostras aumentou, enquanto a porosidade diminuiu. Até um teor de 5% de calcário, o valor da porosidade das amostras com adições é inferior ao da amostra de referência. Com mais adição de calcário, a resistência à compressão das amostras diminuiu e a porosidade aumenta. Isto sugere que o nível ideal de calcário em termos da resistência à compressão máxima e mínima porosidade é de cerca de 2,4%. A explicação para isso é que o calcário reage com as fases de alumina do cimento e produz carboaluminatos, que contribuem para a resistência por meio da produção de mais hidratos, preenchendo o espaço dos poros. Uma vez que toda a alumina disponível é consumida, o calcário adicional não reage para formar mais hidratos, e, portanto, um aumento na adição de calcário não contribuiria para o aumento da resistência ou redução da porosidade, a não ser pelo efeito físico e de empacotamento (RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2014).

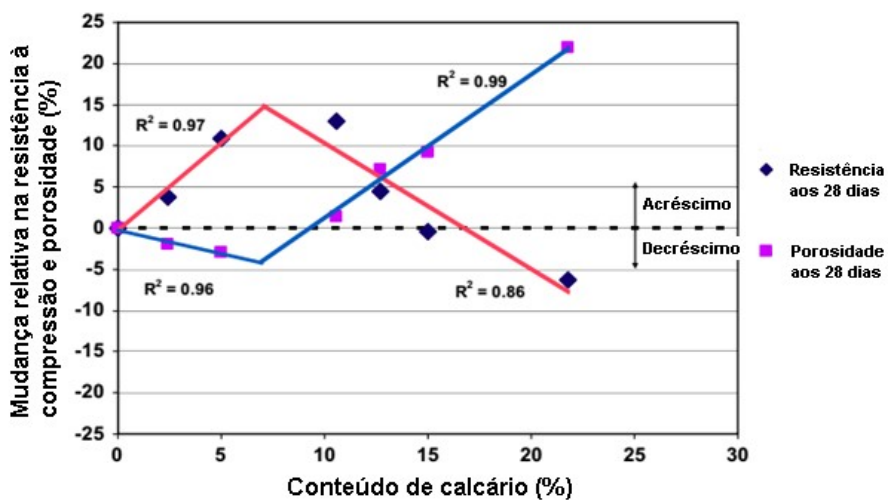
Nas amostras com metacaulim (Figura 2.24b), quando o teor de calcário do cimento aumentou de 0% a 11%, a resistência à compressão das amostras aumentou. Com o uso de um teor de calcário de até 9%, a porosidade das amostras com adições foi inferior à amostra de referência, sendo a mínima porosidade observada para o teor de 5%. Acima de 10%, a adição de calcário resultou numa diminuição da resistência à compressão e aumento da porosidade. A partir de uma análise de regressão entre os pontos da Figura 2.24b concluiu-se que o nível ótimo de calcário em termos de resistência à compressão máxima e porosidade mínima é

de cerca de 8%. A adição de 10% de metacaulim forneceu cerca de 3,4% da massa de alumina na mistura, a maioria da qual parece ser solúvel. Isto implica que mais calcário pode participar das reações de hidratação. Nesta experiência, o nível de calcário ótimo aumentou de 2,4% no caso onde nenhum metacaulim foi adicionado para cerca de 8%, quando 10% de metacaulim foi adicionado à mistura (RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2014).

Figura 2.24 – Relação entre resistência à compressão e porosidade de amostras contendo 100% de cimento (a) e 90% de cimento + 10% de metacaulim (b) com o aumento do teor de calcário moído presente no cimento



(a)



(b)

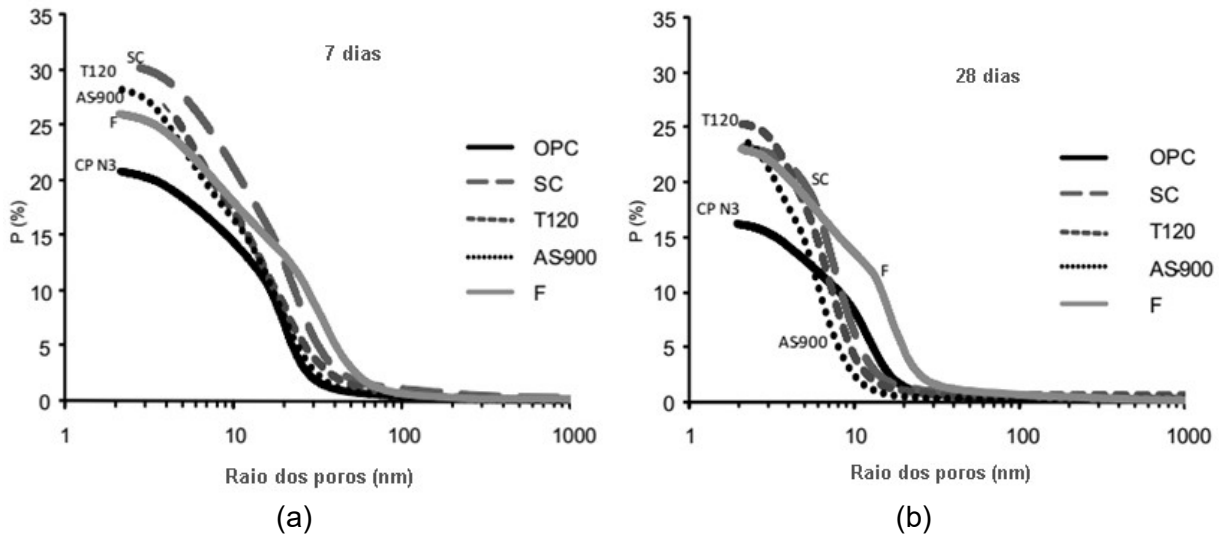
Duan *et al.* (2013a) estudaram o efeito da substituição de 10% do cimento por adições minerais sobre a estrutura de poros do concreto. O volume de intrusão acumulado aos 3, 7, 28 e 180 dias diminuiu com todas as adições em relação ao concreto de referência, sendo que a redução mais significativa ocorreu no concreto com metacaulim. O diâmetro de poro crítico também diminuiu e os autores concluíram que as características dos poros do concreto melhoraram substancialmente com o uso das adições minerais.

A distribuição dos tamanhos de poros está diretamente ligada à composição do aglomerante (GUIMARÃES *et al.*, 2015). As adições minerais têm impacto positivo sobre o refinamento de poros no concreto, especialmente em fases posteriores de cura. Devido à combinação entre o efeito fíler e pozolânico das adições minerais, o volume total de poros do concreto diminui significativamente e a ocorre um deslocamento da distribuição do tamanho de poro em direção aos pequenos diâmetros. As partículas finas colmatam as lacunas entre as partículas de cimento, o que torna a pasta mais densa e géis C-S-H com resistência mais elevada se formam devido a reações entre as adições minerais e o cimento para otimizar a microestrutura do concreto (DUAN *et al.*, 2013a).

Barbhuiya, Chow e Memon (2015) também observaram que pastas com adição de metacaulim apresentaram menor porosidade em comparação com pastas sem metacaulim. Os autores também atribuem os resultados ao efeito físico da adição mineral que proporciona um efeito de empacotamento devido à natureza fina do grão do metacaulim em comparação ao cimento. Além disso, as partículas de metacaulim muito finas podem agir como bloqueadores de poros e ajudar a reduzir a interconectividade dos mesmos. Aliado ao efeito físico, os autores destacam a reatividade pozolânica do metacaulim, através da qual há a reação com o  $\text{Ca(OH)}_2$  e, ao mesmo tempo, a atuação da adição como locais de nucleação, que conduz ao desenvolvimento preferencial de produtos de hidratação.

Castillo *et al.* (2010) observaram que o uso de diferentes adições provocou refinamento dos poros nas pastas estudadas em relação à pasta contendo somente cimento Portland devido aos produtos gerados pela reação pozolânica. A partir dos resultados de porosimetria, os autores observaram mudanças na estrutura de poros das pastas entre os 7 e 28 dias, com redução na proporção de macroporos e aumento na proporção de mesoporos, conforme pode ser observado na Figura 2.25.

Figura 2.25 – Mudança na distribuição dos tamanhos de poros com o uso de adições entre os 7 dias (a) e 28 dias (b)



Fonte: Castillo *et al.* (2010, p. 344).

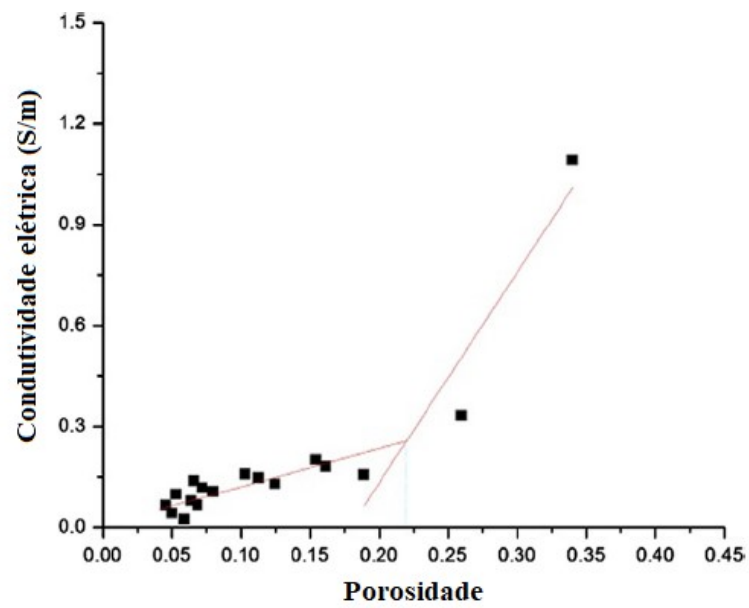
Legenda: (CP N3) – 100% de cimento, (T120) – 70% cimento+30% solo argiloso calcinado, (AS-900) - 70% cimento+30% argilosa calcinada, (SC) - 70% cimento+30% cinza de bagaço de cana, (F) - 70% cimento+30% material inerte.

Krajci *et al.* (2015) ressaltam que o aumento na porosidade total de um sistema é acompanhado pelo aumento do volume de poros. Ao estudarem misturas de cimento com três tipos de metacaulim utilizados separadamente e em diferentes proporções, os autores confirmaram a ocorrência de reação pozolânica. Houve diminuição gradual do raio de poro em geral e do raio dos microporos com o aumento da porcentagem de substituição cimento Portland por metacaulim.

A mudança da estrutura de poros também afeta a condutividade elétrica da mistura, visto que um aumento na tortuosidade dos poros tende a dificultar a mobilidade dos íons dentro do concreto endurecido (SHI, 2004). Esse efeito contribui para a diminuição da permeabilidade do material e aumento da resistência aos agentes agressivos que prejudicam a durabilidade do concreto. A correlação entre condutividade elétrica e estrutura dos poros de pastas contendo adições minerais foi observada por Sanish, Neithalath e Santhanam (2013), conforme apresentado na Figura 2.26.



Figura 2.26 – Relação entre condutividade elétrica e porosidade da pasta



Fonte: Adaptado de Sanish *et al.* (2013, p. 294).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentadas as variáveis de pesquisa, bem como a visão geral das diferentes etapas e a descrição da metodologia utilizada em cada uma delas.

#### **3.1. VARIÁVEIS DE PESQUISA**

##### **3.1.1. Variáveis Independentes**

As variáveis independentes são aquelas que podem influenciar os resultados da pesquisa e são definidas pelo pesquisador. As variáveis independentes utilizadas nas diferentes etapas da pesquisa são listadas a seguir:

- Tipo de cimento utilizado;
- Relação água/aglomerante (ag/agl);
- Tipos e teores de adições;
- Tipo de aditivos;
- Consistência;
- Tipo e teor de ativador químico;
- Idade do ensaio;
- Condições de cura.

##### **3.1.2. Variáveis Intervenientes**

Entre as variáveis que exercem efeito sobre as variáveis dependentes, mas não controlam seu comportamento, estão:

- Volume de pasta;
- Consumo e volume dos materiais constituintes da mistura.

##### **3.1.3. Variáveis Dependentes**

As variáveis mensuradas nas diferentes etapas desta pesquisa são:

- Reatividade pozolânica;

- Resistência à compressão;
- Evolução do calor de hidratação;
- Condutividade elétrica da pasta;
- Produtos de hidratação formados;
- Consumo de hidróxido de cálcio;
- Condutividade elétrica da solução dos poros;
- pH da solução dos poros;
- Distribuição dos tamanhos de poros.

### 3.2. SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL

A pesquisa foi dividida em três etapas. A 1ª etapa teve início com um estudo específico dos parâmetros de tratamento do lodo de ETA de forma a definir:

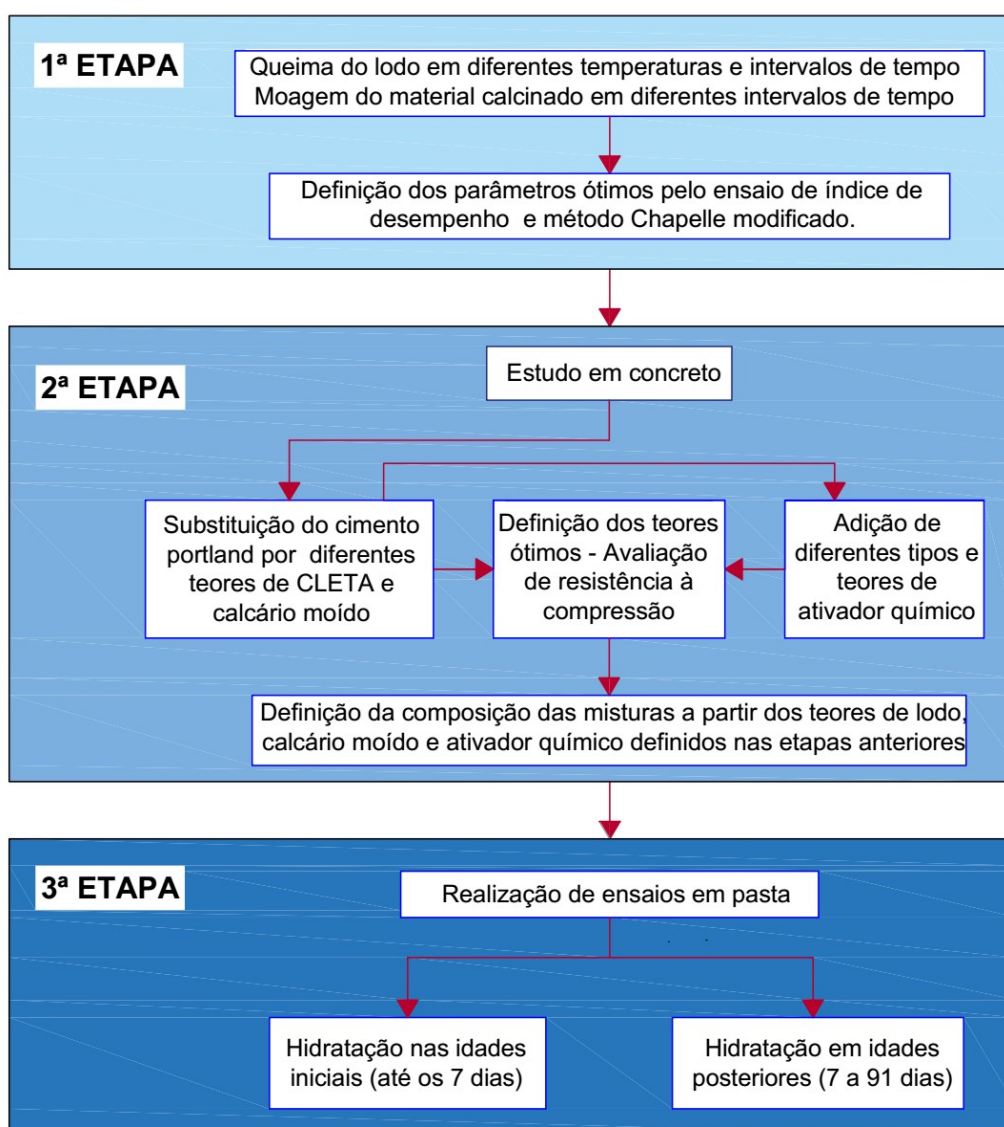
- Temperatura de calcinação adequada;
- Tempo de calcinação adequado;
- Tempo de moagem adequado.

Foram investigadas diferentes temperaturas e tempos de calcinação, bem como tempos de moagem. As cinzas resultantes dos diferentes processos de tratamento foram caracterizadas por diferentes métodos e submetidas ao ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland descrito na NBR 5752 (ABNT, 2014), a fim de avaliar sua pozolanicidade. Algumas amostras também foram submetidas ao ensaio pelo Método de Chappelle modificado descrito na NBR 15895 (ABNT, 2010). Com base nos ensaios de caracterização, nos métodos que avaliam a pozolanicidade e em métodos estatísticos foram definidos os parâmetros mais adequados de preparação do lodo para obtenção da CLETA.

A 2ª etapa do trabalho consistiu de um estudo em concreto utilizando CLETA e o calcário em diferentes teores de substituição do cimento Portland para avaliar quais os teores mais adequados, com base no critério de resistência à compressão avaliada de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1997). Para otimizar a realização dos ensaios foi utilizada metodologia de superfície de resposta e algumas combinações foram escolhidas para estudar a influência do uso de ativador químico nas características mecânicas do concreto.

A 3ª etapa consistiu na realização de ensaios em pasta para avaliar os efeitos do uso de CLETA, calcário moído e ativador químico na hidratação das pastas. O estudo da hidratação foi realizado em duas fases: na primeira foram realizados ensaios de acompanhamento da hidratação até 7 dias e na segunda os ensaios foram realizados no período de 7 a 91 dias. A sequência das diferentes etapas e fases é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Sequência experimental



Fonte: Do autor.

Além das técnicas experimentais utilizadas para avaliar as variáveis de resposta, foram realizados ensaios de caracterização dos aglomerantes e

agregados. As técnicas experimentais utilizadas nas etapas mencionadas são apresentadas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Resumo das técnicas experimentais a serem utilizadas no trabalho

		ENSAIO*	OBJETIVO
<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	1) Lodo de ETA 2) Cimento CPV-ARI 3) CLETA 4) Calcário 5) Agregado Miúdo 6) Agregado Graúdo	Fluorescência de raio X (1,2,3,4)	Avaliação da composição química do material
		Espectroscopia de infravermelho (1,3)	Identificação dos grupos funcionais presentes na amostra
		Análise Granulométrica (5,6)	Determinação da distribuição do tamanho de partículas
		Granulometria por difração a laser (2,3,4)	Determinação da distribuição do tamanho de partículas
		B.E.T. (2,3,4)	Determinação da superfície específica do material
		Difração de raios X (1,2,3)	Avaliação dos compostos mineralógicos presentes
		Análise térmica (1)	Determinação da composição do material e das transformações decorrentes do aquecimento
		Características físicas ou físico-químicas dos aglomerantes	Determinação de massa específica e material retido nas peneiras 200 e 325, perda ao fogo.
Características físicas dos agregados	Determinação de massa específica, massa específica aparente, dimensão máxima característica, módulo de finura, índice de forma e absorção.		
<b>ESTUDO DE POZOLANICIDADE</b>	CLETA	Chapelle Modificado	Avaliação da atividade pozolânica
		Índice de desempenho com cimento Portland	Avaliação da atividade pozolânica
<b>ESTUDO EM CONCRETO</b>	Estado endurecido	Resistência à compressão	Avaliação da resistência à compressão do material
<b>ESTUDO EM PASTA</b>	Estado Fresco	Calorimetria de condução isotérmica	Monitoramento do calor liberado até 168 horas de hidratação
		Condutividade elétrica	Monitoramento da hidratação inicial
	Estado Endurecido	Análise térmica (TG/DTG)	Identificação e monitoramento dos compostos formados.
		Difração de raios X	Identificação dos compostos formados e monitoramento da reação pozolânica
		Condutividade elétrica e pH da solução dos poros	Estudo da evolução da hidratação
		Porosimetria por intrusão de mercúrio	Estudo da estrutura de poros

Fonte: Do autor.

\* Os valores entre parênteses nos ensaios de caracterização dos materiais representam em qual material o ensaio será realizado, conforme numeração da segunda coluna.

### 3.3. 1ª ETAPA – ESTUDO DE POZOLANICIDADE DO LODO DE ETA

#### 3.3.1. Caracterização do lodo in natura

O lodo de ETA utilizado neste estudo foi proveniente da Estação de Tratamento de Água de Santa Maria-RS, operada pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN). O volume médio de água tratado diariamente na ETA de Santa Maria é de 70.000m<sup>3</sup>. A captação da água utilizada para abastecimento é feita exclusivamente em barragem e a ETA utiliza processos de tratamento convencionais compostos pelas seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. O lodo utilizado na pesquisa é resultante de processo de centrifugação do material retido nos decantadores.

O lodo de ETA foi retirado de um mesmo lote de centrifugação totalizando aproximadamente 6m<sup>3</sup> e foi armazenado no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da UFSM, em caixas estanques, forradas com lona e cobertas com tampa, conforme apresentado na Figura 3.2. Para compor o material destinado aos ensaios foram retiradas frações de diferentes pontos da carga, sendo posteriormente feita sua homogeneização.

Figura 3.2 – Lodo in natura armazenado no LMCC



Fonte: Do autor.

A primeira etapa do estudo envolveu a caracterização do lodo de ETA. A composição química do material foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), com o uso de amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), em espectômetro de fluorescência de raios X da marca Bruker, modelo S8 Tiger. A perda ao fogo foi determinada a 1020°C por 2 horas. Essa caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT-USP). A fim de complementar a caracterização dos compostos químicos, a amostra do lodo in natura também foi submetida à análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), em espectrofotômetro da marca Shimadzu, Modelo IR Prestige 21. O Ensaio de FTIR foi realizado na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFSM.

A determinação dos compostos mineralógicos presentes foi avaliada por difração de raios X (DRX). As análises de DRX da etapa de caracterização dos materiais foram realizadas no Laboratório de Mineralogia da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). Foi utilizado um equipamento da marca RIGAKU, Modelo DMAX 110, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e ângulo de varredura de  $5^\circ$  a  $50^\circ 2\theta$ , sendo que a amostra foi moída até o material passar pela peneira #100.

As modificações físicas e/ou químicas no lodo de ETA decorrentes do aquecimento foram estudadas por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). As análises de TG-ATD utilizadas no estudo do tratamento do lodo de ETA para obtenção da CLETA foram realizadas no Laboratório de Mineralogia da ABCP. Foi utilizado um equipamento da marca Setaram, Modelo LabSys Robot ATD-TG-DSC. O material foi moído em almofariz de ágata até passar pela peneira de malha #100 e foi colocado em Cadinho de Pt/Rn. A amostra foi submetida ao aquecimento de  $30^\circ$  a  $1000^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O ensaio foi realizado em atmosfera de ar sintético com vazão de  $3\text{l}/\text{min}$  e em atmosfera neutra.

### **3.3.2. Preparação e caracterização das CLETAS**

O tratamento do lodo para obtenção de CLETA iniciou com a secagem do material em estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas para remoção do excesso de umidade. Em seguida, o lodo foi destorroado em moinho de mandíbulas. A calcinação do material foi realizada em forno tipo Mufla, sendo que as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de calcinação pré-determinada em uma

taxa de 10°C/min. A escolha das temperaturas de calcinação foi realizada com base no ensaio de TG/DTA, sendo priorizadas as temperaturas superiores à ocorrência do pico de desidroxilação dos argilominerais e inferiores a 900°C, conforme sugere a bibliografia (HOLLANDERS *et al.*, 2016; RASHAD, 2013; SHAFIQ *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2017). Após a calcinação, a CLETA foi submetida ao tratamento mecânico em moinho de bolas a fim de uniformizar o tamanho de partícula e compensar parte dos efeitos da sinterização provocada pelo tratamento térmico.

Os parâmetros de tratamento do lodo de ETA utilizados para obtenção da CLETA são apresentados na Tabela 3.1. Na Figura 3.3 são apresentados o forno utilizado na calcinação e o moinho de bolas utilizado na moagem da CLETA.

Tabela 3.1 – Parâmetros de tratamento do lodo de ETA

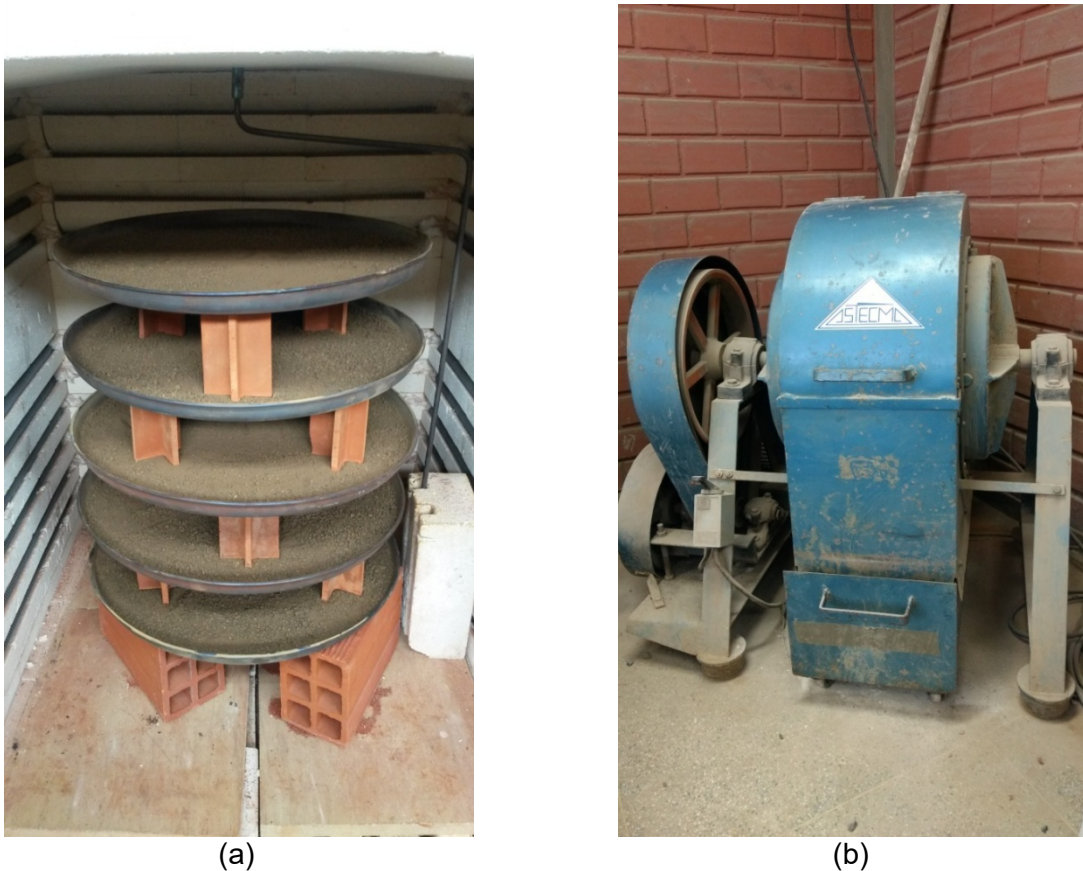
Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de Residência			
	1 Hora		2 Horas	
	Tempo de Moagem		Tempo de Moagem	
	1 Hora	2 Horas	1 Hora	2 Horas
600	X	X	X	X
700	X	X	X	X
800	X	X	-	-

Fonte: Do autor.

As CLETAS resultantes das diferentes combinações entre temperatura de calcinação e tempo de residência foram submetidas às análises de DRX e FTIR, para verificar as alterações no material decorrentes dos diferentes tratamentos. A DRX foi realizada em equipamento marca RIGAKU, modelo MINIFLEX 300, operando a 30kV e 10mA, com radiação de CuK $\alpha$ , ângulo de varredura de 5° a 50° 2 $\theta$ . As amostras foram moídas até o material passar pela peneira de malha #100. As análises de FTIR foram realizadas com o uso de espectrofotômetro de infravermelho FTIR da marca Shimadzu, Modelo IR Prestige 21, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFSM.



Figura 3.3 – Forno utilizado na calcinação (a) e moinho utilizado na moagem da CLETA (b)



Fonte: Do autor.

A atividade pozolânica das CLETAS foi avaliada pelo ensaio de Índice de Desempenho, realizado de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014). O índice de desempenho com o cimento Portland aos 28 dias é calculado como a relação entre a resistência média aos 28 dias das amostras contendo cimento Portland e material pozolânico e a resistência média aos 28 dias das amostras contendo apenas cimento Portland. O ensaio consiste na preparação de argamassas na proporção 1:3 e relação ag/agl de 0,48. O percentual de substituição de cimento por material pozolânico utilizado é de 25%. Para este ensaio foi utilizado cimento CII-F-32 de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), embora no período de realização do ensaio a norma em vigor referente a este cimento era a NBR 11578 (ABNT, 1991). De qualquer forma, as características do cimento utilizado estão de acordo com ambas as normas. Além do cimento, foi utilizada areia normal de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 2015) e água. A caracterização química e físico-mecânica do cimento Portland utilizado é apresentada nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2 – Caracterização química do Cimento CII-F-32

Ensaio	Método de Ensaio	Resultados (% em massa)	Limites da NBR 16697
Perda ao fogo - PF	NBR NM 18/12	4,41	≤ 12,5%
Dióxido de silício total - SiO <sub>2</sub>	NBR 14656/01	16,82	-
Óxido de alumínio - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBR 14656/01	4,54	-
Óxido de ferro - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBR 14656/01	4,28	-
Óxido de cálcio total - CaO	NBR 14656/01	58,01	-
Óxido de magnésio - MgO	NBR 14656/01	6,00	-
Anidrido sulfúrico - SO <sub>3</sub>	NBR 14656/01	2,92	≤ 4,5%
Óxido de sódio - Na <sub>2</sub> O	NBR 14656/01	0,08	-
Óxido de potássio - K <sub>2</sub> O	NBR 14656/01	0,26	-
Óxido de titânio - TiO <sub>2</sub>	NBR 14656/01	0,44	-
Óxido de manganês - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBR 14656/01	0,19	-
Óxido de cálcio livre - CaO (livre)	NBR NM 13/12	2,18	-
Resíduo insolúvel - RI	NBR NM 15/12	1,34	≤ 7,5%
Anidrido carbônico - CO <sub>2</sub>	NBR NM 20/12	2,88	≤ 11,5%
Equivalente alcalino em Na <sub>2</sub> O (0,658 x K <sub>2</sub> O% + Na <sub>2</sub> O%)		0,25	-

Fonte: Do autor.

Tabela 3.3 – Caracterização físico-mecânica do Cimento CII-F-32

Ensaio	Método de Ensaio	Resultados	Limites da NBR 16697				
Finura – resíduo na peneira de 75 µm (%)	NBR 11579/12	0,1	≤ 12,0				
Finura – resíduo na peneira de 45 µm (%)	NBR 12826/14	1,6	-				
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	NBR NM 23/01	3,13	-				
Superfície específica (cm <sup>2</sup> /g)	NBR 16372/15	4140	-				
Água da pasta de consistência normal (%)	NBR NM 43/03	28,8	-				
Início de pega (h:min)	NBR NM 65/03	3:15	≥ 1h				
Fim de pega (h:min)	NBR NM 65/03	5:00	≤ 10h				
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente (mm)	NBR 11582/16	0,0	≤ 5				
<b>Resistência à compressão (MPa) - (NBR 7215/96)</b>							
Idade (dias)	Corpo de Prova N°				Média	Desvio relativo máximo (%)	Limites da NBR 16697
	1	2	3	4			
1	13,9	13,8	14,0	13,7	13,8	1,4	-
3	23,6	22,9	24,4	23,5	23,6	3,4	≥ 10,0
7	33,1	31,8	31,2	33,1	32,3	3,4	≥ 20,0
28	47,4	47,9	46,2	46,8	47,1	1,9	≥ 32,0

Fonte: Do autor.

Após a moldagem, as amostras foram mantidas em câmara úmida durante 24 horas à temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  com a face superior protegida com placa de vidro. Depois de serem retiradas dos moldes, as amostras foram mantidas em água saturada com cal até a idade do ensaio. Os procedimentos de moldagem, cura, capeamento e determinação da carga de ruptura obedeceram ao disposto na NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados do índice de desempenho foram submetidos à análise de variância para identificar quais os fatores mais significativos no tratamento das CLETAS em relação à resistência à compressão das argamassas, bem como ao teste t para avaliar as diferenças significativas em relação à amostra de referência.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015), um dos requisitos para um material ser considerado como pozolânico é que o índice de desempenho alcance o mínimo de 90% da resistência da argamassa de referência aos 28 dias. Outro requisito é que o teor de material retido na peneira de abertura  $45\mu\text{m}$  não ultrapasse 20%. Dessa forma, para as CLETAS que foram utilizadas no ensaio de Índice de Desempenho foi determinado o resíduo retido na peneira de abertura  $45\mu\text{m}$  (#325), de acordo com a NBR 13956-4 (ABNT, 2012).

A partir dos resultados do Índice de Desempenho foram selecionadas algumas amostras para avaliação da atividade pozolânica pelo Método de Chapelle Modificado, visto que a reação pozolânica tem como característica principal o consumo de hidróxido de cálcio. O método é descrito na NBR 15895 (ABNT, 2010) e consiste em manter sob agitação durante 16 horas, uma mistura de 1g do material pozolânico com 2g de óxido de cálcio em 250mL de água isenta de  $\text{CO}_2$ . O ensaio é realizado em banho-maria à temperatura de  $(90\pm 5^{\circ}\text{C})$  e o consumo de hidróxido de cálcio é determinado por titulação.

O índice de atividade pozolânica Chapelle corresponde à quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico. No caso do metacaulim, que é obtido a partir de condições de tratamento semelhantes às utilizadas nessa pesquisa, a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) estabelece que o consumo mínimo pelo índice Chapelle seja de  $750\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{g}$  de metacaulim.

A fim de complementar o estudo da reatividade do material, também foram selecionadas algumas amostras de CLETA para a realização de análise de superfície específica pelo método de adsorção de nitrogênio (B.E.T.). A superfície específica foi determinada através de um equipamento analisador de área superficial

da marca Micromeritics, Modelo: ASAP 2020. Também foi realizada a determinação da perda ao fogo, de acordo com a NBR NM 18 (ABNT, 2012).

### 3.4. 2ª ETAPA – ESTUDO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

#### 3.4.1. Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados para compor os aglomerantes utilizados neste estudo foram cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI), calcário calcítico e a CLETA, cujas condições de calcinação foram definidas na primeira etapa da pesquisa. O cimento CPV-ARI foi escolhido por ser a opção comercialmente disponível que possui os menores teores de adições minerais em sua composição. No caso do cimento CPV-ARI, a versão antiga da NBR 5733 (ABNT, 1991) estabelecia que esse cimento poderia conter adição de material carbonático em um teor máximo de 5%. De acordo como a nova versão da NBR 16697 (ABNT, 2018) esse limite passou a ser de 10%. No caso do cimento utilizado nessa pesquisa, o teor de material carbonático foi estimado em 6,95%, através de ensaio realizado na ABCP com uso de analisador de carbono modelo CHN Leco.

O calcário utilizado neste estudo é proveniente de uma indústria de cimento Portland, sendo misturado ao mesmo como adição mineral (fíler). O material foi moído em moinho de bolas até que atingisse um tamanho de partícula inferior ao do cimento Portland, o que foi alcançado após duas horas de moagem. De acordo com bibliografia consultada, o desempenho do calcário como adição mineral é melhorado quando possui um tamanho de partícula igual ou inferior ao do cimento Portland, devido a efeitos como: melhor empacotamento de partículas, maior superfície específica para atuar como locais de nucleação e maior reatividade quando o calcário participa ativamente das reações (LOTHENBACH *et al.*, 2008; MACHNER *et al.*, 2017; MAKHLOUFI *et al.*, 2015; MEDJIGBODO *et al.*, 2018; VANCE *et al.*, 2013).

A caracterização físico-química do cimento Portland CPV-ARI e do calcário é apresentada nas Tabelas 3.4 e 3.5 e na Figura 3.4. A composição química foi determinada no Laboratório de Caracterização Mineralógica do IPT, a granulometria por difração a laser foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER –

UFRGS), a DRX e a determinação de superfície específica por B.E.T. foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFSM.

Tabela 3.4 – Características químicas do Cimento CPV-ARI e do calcário

Composição Química	Cimento CPV-ARI	Calcário
SiO <sub>2</sub> (%)	16,60	8,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,39	1,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,30	1,31
CaO (%)	64,9	44,30
MgO (%)	2,52	6,02
SO <sub>3</sub> (%)	4,03	0,07
Na <sub>2</sub> O (%)	0,06	0,14
K <sub>2</sub> O (%)	1,26	0,49
MnO (%)	0,06	0,06
TiO <sub>2</sub> (%)	0,19	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,14	0,05
Outros óxidos (%)	0,29	0,01
Perda ao fogo (%)	3,26	36,70

Fonte: Do autor.

Tabela 3.5 – Características físicas do Cimento CPV-ARI e do calcário

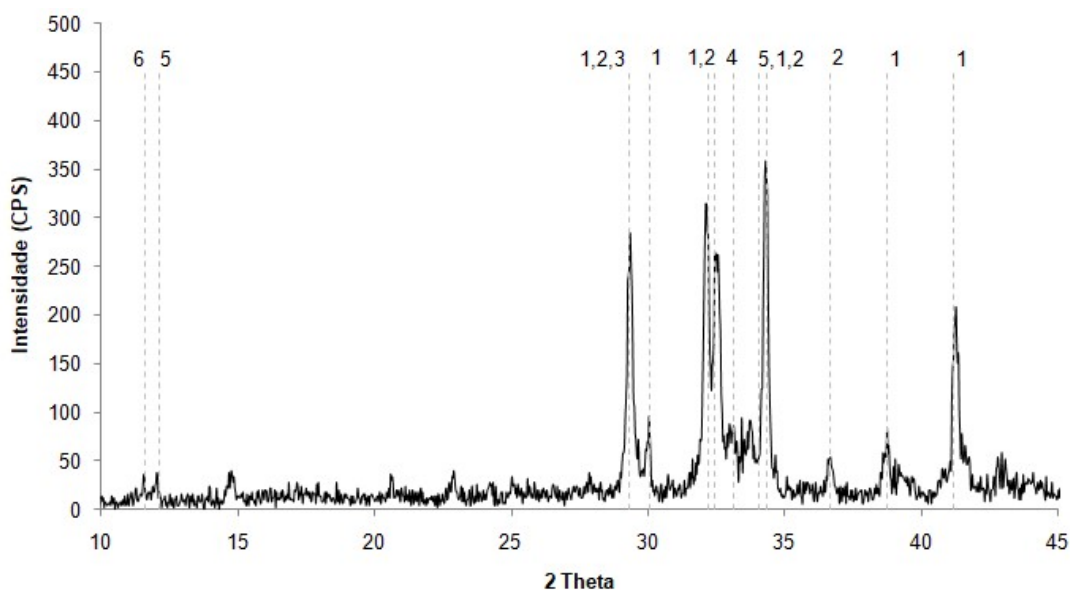
	Cimento CPV-ARI	Calcário
Distribuição do Tamanho de Partícula		
D (v, 0.1)	0,88	0,73
D (v, 0.5)	8,23	3,10
D (v, 0.9)	24,95	18,71
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,10	2,77
Superfície específica B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	2,12	6,10
Finura na peneira 75 µm (%)	0,8	-
Finura na peneira 45 µm (%)	0,6	0,3

Fonte: Do autor.

Na Tabela 3.6 é apresentada a caracterização mecânica do cimento CPV-ARI, realizada no LMCC. Os teores de MgO e SO<sub>3</sub> e a perda ao fogo do cimento CPV-ARI estão de acordo com os limites da NBR 16697 (ABNT, 2018). Da mesma forma, requisitos físicos e mecânicos como resíduo na peneira 75 µm, resistência à compressão aos 7 dias e tempos de início e fim de pega também estão de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018). Os mesmos parâmetros químicos, físicos e mecânicos também estão de acordo com os valores da antiga NBR 5733 (1991).

De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), a estimativa do teor de  $\text{CaCO}_3$  de um material carbonático pode ser obtida dividindo-se o teor de  $\text{CaO}$  por 0,56, visto que o carbonato de  $\text{CaCO}_3$  possui 44% de  $\text{CO}_2$  em sua composição. Nesse caso, o calcário utilizado possui um teor de  $\text{CaCO}_3$  estimado em 79%, valor superior ao mínimo recomendado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para uso do calcário como adição mineral.

Figura 3.4 – Difratoograma de raios X do cimento Portland



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) – Alita, (2) – Belita, (3) – Calcita, (4) –  $\text{C}_3\text{A}$ , (5) –  $\text{C}_4\text{AF}$ , (6) – Gesso.

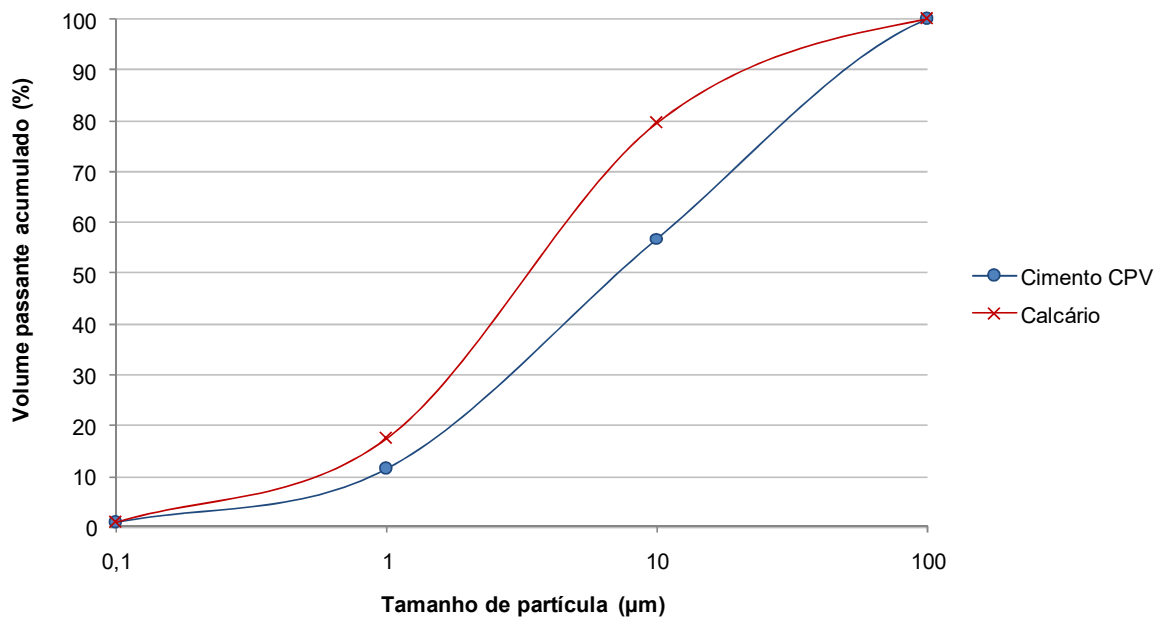
Tabela 3.6 – Características mecânicas do Cimento CPV-ARI

<b>Resistência à compressão axial (MPa)</b>		
Idade	Valor observado	Limite NBR 16697
1 dia	14,46	-
3 dias	32,17	-
7 dias	34,80	<b>≥34</b>
28 dias	43,87	
<b>Tempo de pega</b>		
	Tempo observado	Limite NBR 16697
Início de pega	220 min (3,7h)	≥ 1 h
Fim de pega	290 min (4,8h)	≤ 10 h

Fonte: Do autor.

Na Figura 3.5 são apresentadas as curvas com a distribuição granulométrica dos componentes do aglomerante, onde se observa que a distribuição granulométrica do calcário está situada em tamanhos de partícula inferiores ao cimento Portland.

Figura 3.5 – Distribuição granulométrica do Cimento CPV-ARI e do calcário

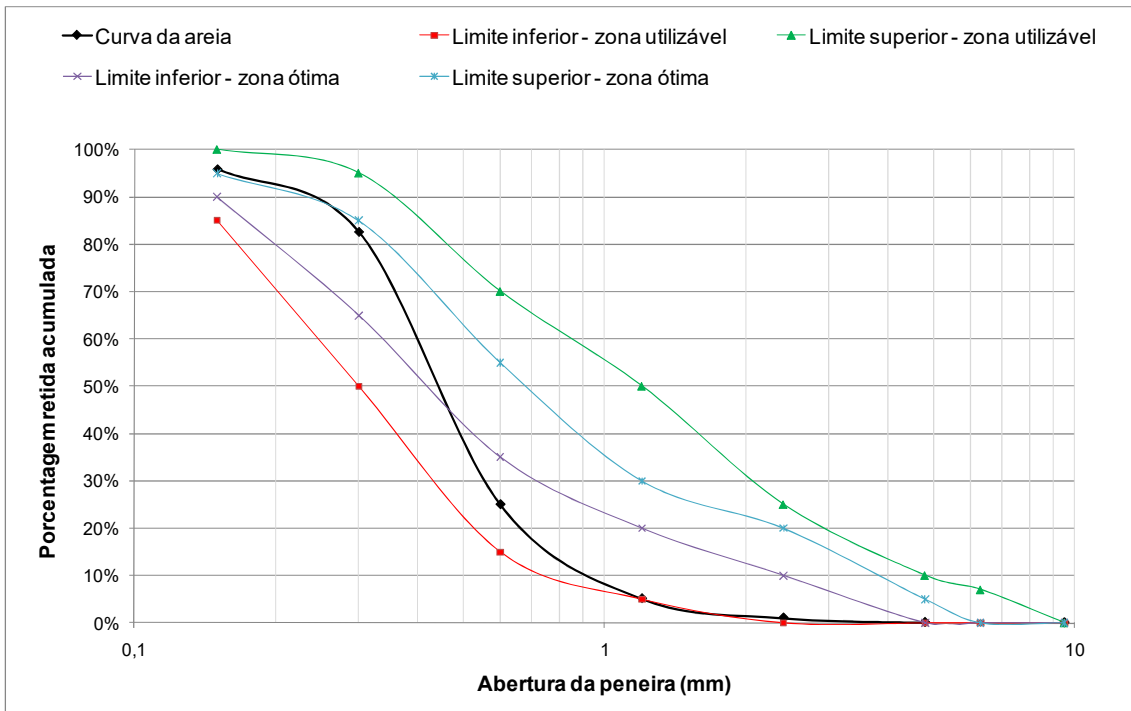


Fonte: Do autor.

O agregado miúdo utilizado no concreto consiste de areia natural quartzosa com massa específica de  $2,64 \text{ g/cm}^3$ , massa unitária de  $1,50 \text{ g/cm}^3$ , módulo de finura de 2,1 e dimensão máxima característica de 1,2 mm. O agregado graúdo utilizado consiste de pedra britada de rocha diabásica com massa específica de  $2,52 \text{ g/cm}^3$ , massa unitária de  $1,42 \text{ g/cm}^3$ , módulo de finura de 6,97 e dimensão máxima característica de 19 mm. As curvas granulométricas dos agregados miúdo e graúdo foram determinadas no LMCC e são apresentadas nas Figuras 3.6 e 3.7.

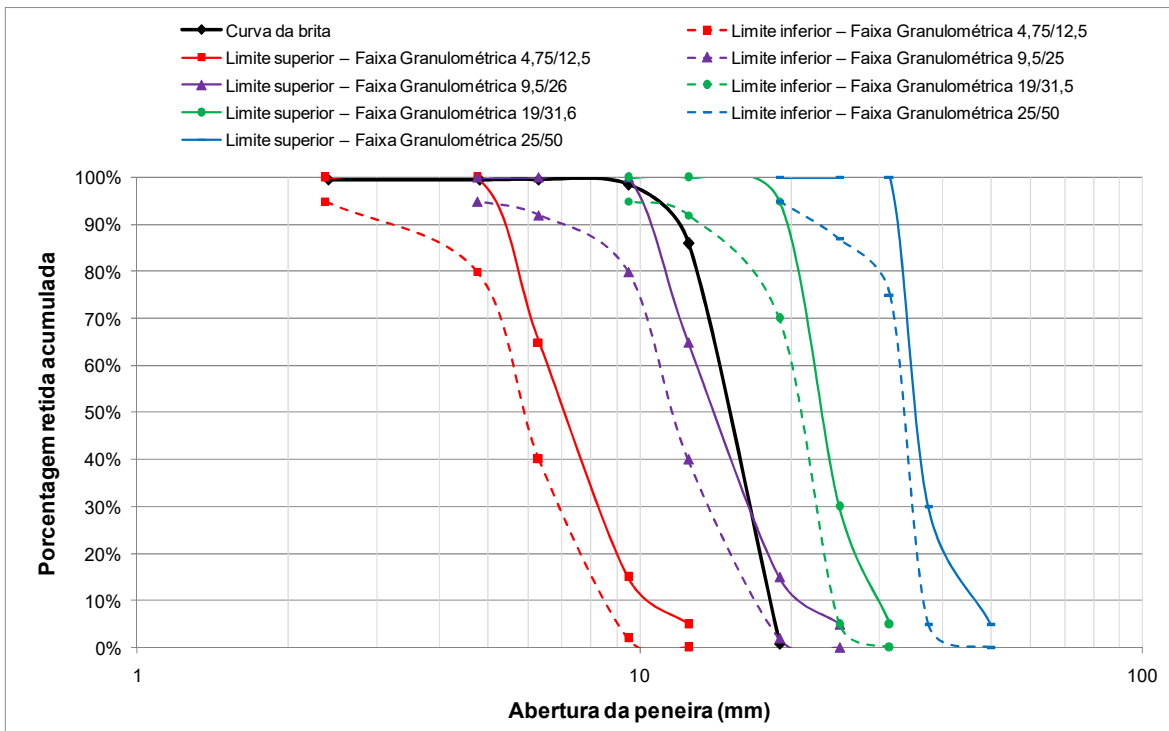
No caso na areia, a distribuição do tamanho de partículas ficou situada entre o limite superior da zona ótima e o limite inferior da zona utilizável de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009).

Figura 3.6 – Curva granulométrica do agregado miúdo



Fonte: Do autor.

Figura 3.7 – Curva granulométrica do agregado graúdo



Fonte: Do autor.



O agregado graúdo é classificado como pertencente à zona granulométrica 9,5/25 mm pela NBR 7211 (ABNT, 2009). A classificação é feita de acordo com as zonas granulométricas correspondentes à maior e menor dimensão, embora parte da curva tenha se situado fora dos limites dessa faixa.

Para ajustar a consistência dos concretos (quando necessário) foi utilizado aditivo plastificante e, em alguns casos, aditivo superplastificante, principalmente nas misturas com relações ag/agl mais baixas e/ou elevados teores de substituição do cimento. Nos concretos com demanda pelo aditivo superplastificante, o procedimento adotado foi o uso de aditivo plastificante até o teor máximo recomendado pelo fabricante (1% da massa de aglomerante) antes da adição do aditivo superplastificante. O objetivo desse procedimento foi a redução de custo, pois o aditivo plastificante apresenta um custo mais reduzido que o aditivo superplastificante. Foi utilizado um plastificante multifuncional de pega normal e um superplastificante de alto desempenho a base de policarboxilatos.

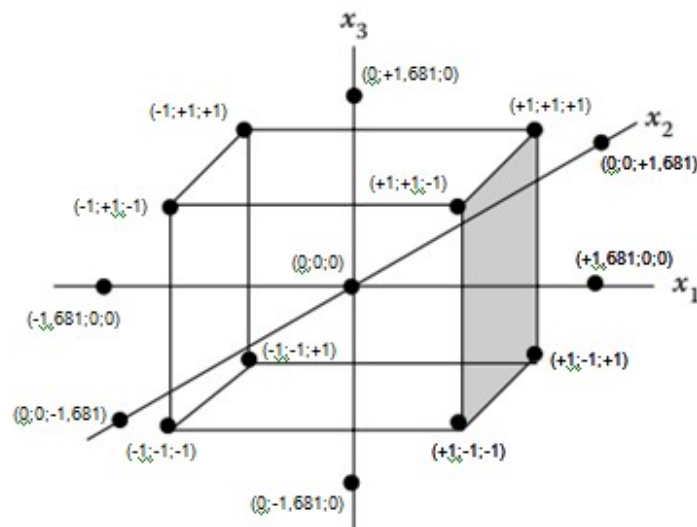
### **3.4.2. Planejamento experimental do estudo em concreto**

Para estudar a influência da substituição do cimento por CLETA e/ou calcário na resistência à compressão do concreto foi utilizado um planejamento experimental estatístico do tipo Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR), com  $2^k$  pontos fatoriais,  $2k$  pontos axiais e 3 pontos centrais. Considerando o uso de 3 fatores ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ), a matriz experimental totalizou 17 corridas experimentais e o espaçamento axial foi de  $\alpha=1,681$ . Na Figura 3.8 é ilustrada a posição dos pontos através da analogia do cubo, onde são indicadas as posições dos pontos do planejamento experimental.

Os fatores utilizados foram: conteúdo de CLETA, conteúdo de calcário e relação ag/agl. Os conteúdos de CLETA e calcário foram definidos em percentual do total de aglomerante. O conteúdo de CLETA variou de 0 a 30% e o conteúdo de calcário variou de 0 a 15%. A escolha dos teores mínimos e máximos das adições foi baseada na bibliografia. Estudos com argilas calcinadas mostram que teores muito elevados de substituição de cimento Portland aumentam a demanda de água para manter uma mesma consistência, devido à elevada superfície específica desses materiais (BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010). No caso de manter constante a

relação ag/agl, essa demanda resulta em elevados consumos de aditivos para regular a consistência. Além disso, elevados teores de substituição nem sempre são viáveis devido aos efeitos adversos da diluição do cimento Portland (HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; MACHNER *et al.*, 2017; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015).

Figura 3.8 – Posição dos pontos no planejamento experimental



Fonte: Adaptado de Rodrigues e Lemma (2015, p.99).

Para o calcário o teor máximo adotado foi metade do utilizado para a CLETA, proporção que tem se mostrado mais adequada segundo autores que estudaram a combinação dessas adições (ANTONI *et al.*, 2012; MEDJIGBODO *et al.*, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018). O limite inferior e superior das relações ag/agl utilizadas foram 0,35 e 0,65 respectivamente, a fim de cobrir uma ampla faixa de resistências. A Tabela 3.7 apresenta os valores reais e codificados das variáveis independentes. e a Tabela 3.8 apresenta os valores reais e codificados para as variáveis em cada ensaio que compõe a matriz experimental.

Tabela 3.7 – Valores reais e codificados das variáveis independentes utilizadas

Variáveis	Código	Valores				
		$-\alpha$ (-1,681)	-1	0	1	$+\alpha$ (+1,681)
Teor de CLETA (%)	$x_1$	0,0	6,1	15,0	23,9	30,0
Teor de calcário (%)	$x_2$	0,0	3,0	7,50	12,0	15,0
Relação ag/agl	$x_3$	0,35	0,41	0,50	0,59	0,65

Fonte: Do autor.

Tabela 3.8 – Valores codificados e reais da matriz experimental

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	CLETA (%)	Calcário (%)	Relação ag/agl
1	-1	-1	-1	6,1	3,0	0,41
2	1	-1	-1	23,9	3,0	0,41
3	1	1	-1	23,9	12,0	0,41
4	-1	1	-1	6,1	12,0	0,41
5	-1	-1	1	6,1	3,0	0,59
6	1	-1	1	23,9	3,0	0,59
7	1	1	1	23,9	12,0	0,59
8	-1	1	1	6,1	12,0	0,59
9	-1,681	0	0	0,0	7,5	0,50
10	1,681	0	0	30,0	7,5	0,50
11	0	-1,681	0	15,0	0,0	0,50
12	0	1,681	0	15,0	15,0	0,50
13	0	0	-1,681	15,0	7,5	0,35
14	0	0	1,681	15,0	7,5	0,65
15	0	0	0	15,0	7,5	0,50
16	0	0	0	15,0	7,5	0,50
17	0	0	0	15,0	7,5	0,50

Fonte: Do autor.

Os resultados de resistência à compressão foram analisados com o auxílio do Software Statistica versão 12. A análise de variância foi utilizada para avaliar a significância dos efeitos principais e das interações entre os diferentes fatores, verificando-se o ajuste de um modelo quadrático com um nível de confiança de 90% através de regressão linear múltipla. Para ilustrar o comportamento das variáveis de acordo com o modelo ajustado, foram geradas superfícies de resposta para cada idade de ensaio.

### 3.4.3. Composição das misturas de concreto

Para definição dos traços de concreto, foram realizadas moldagens experimentais com variados teores de argamassas e diferentes proporções entre cimento e agregados, a fim de obter uma mistura viável no que se refere a consumo de cimento e com coesão e trabalhabilidade adequadas. Dessa forma, chegou-se a um teor de argamassa ótimo de 51% e foram proporcionados três traços com diferentes relações ag/agl para a construção da curva de Abrams. Os traços unitários do concreto de referência são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Composição dos traços de concreto e consumo de materiais por m<sup>3</sup>

Relação ag/agl	Traço unitário	Consumo/m <sup>3</sup>			
		Cimento	Areia	Brita	Aditivo Plastificante
0,35	1 : 1,35 : 2,25	480,69	648,93	1081,54	4,81
0,50	1 : 2,11 : 2,99	355,49	750,07	1062,90	0,00
0,65	1 : 2,88 : 3,72	282,04	812,28	1049,20	0,00

Fonte: Do autor.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados utilizando corpos de prova cilíndricos medindo 10x20cm, conforme procedimentos propostos nas normas brasileiras NBR 5738 (ABNT, 2016) e 5739 (ABNT, 2018). Os corpos de prova foram armazenados em câmara úmida a 23° C ± 2° C e UR ≥ 95% até a idade de 7 dias e após conservados ao ar em laboratório. Foram rompidos 4 corpos de prova em cada idade de ensaio (7 , 28 e 91 dias).

Em função das relações ag/agl intermediárias no planejamento experimental, foram compostos os traços auxiliares referentes às relações ag/agl 0,41 e 0,59, da mesma forma que os demais traços, mantendo o teor de argamassa de 51%. A Tabela 3.10 apresenta as proporções para essas relações ag/agl.

Tabela 3.10 – Composição dos traços de concreto auxiliares e consumo de materiais por m<sup>3</sup>

Relação ag/agl	Traço unitário	Consumo/m <sup>3</sup>			
		Cimento	Areia	Brita	Aditivo Plastificante
0,41	1 : 1,65 : 2,55	421,32	695,17	1074,36	1,69
0,59	1 : 2,57 : 3,43	307,45	790,14	1054,54	0,00

Fonte: Do autor.

Os agregados e aglomerantes foram mantidos em local climatizado antes de cada moldagem e a temperatura da água foi corrigida de acordo com a Equação 3.1, proposta por Mehta e Monteiro (2014, p.407):

$$T = \frac{0,22 \cdot (T_a \cdot W_a + T_c \cdot W_c) + T_w \cdot W_w}{0,22 \cdot (W_a + W_c) + W_w} \quad (3.1)$$

Onde:

T = Temperatura do concreto fresco (°C);

T<sub>a</sub> = Temperatura dos agregados (°C);

T<sub>c</sub> = Temperatura do aglomerante (°C);

T<sub>w</sub> = Temperatura da água (°C);

W<sub>a</sub> = Massa dos agregados (kg);

W<sub>c</sub> = Massa de aglomerante (kg);

W<sub>w</sub> = Massa de água (kg);

As temperaturas dos agregados e do aglomerante foram medidas no momento da moldagem e foi realizada a correção na temperatura da água a fim de que a temperatura de mistura fosse de 20°C. Os concretos foram preparados em igualdade de consistência, utilizando o abatimento padrão de 100±20 mm para todas as misturas. De posse dos diferentes traços, proporções de substituição de cimento por CLETA e/ou calcário moído e características físicas dos materiais utilizados, foi calculado o consumo de material por metro cúbico de cada uma das misturas, conforme apresentado na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Consumo de material por metro cúbico de concreto

Ensaio	CONSUMO DE MATERIAIS POR M³											
	VARIÁVEIS INDEPENDENTES		Aglomerante	Cimento	CLETA	Calcário	Areia	Brita	Água	Aditivo Plastif.	Aditivo Superpl.	
	CLETA	Calcário	Relação ag/agl									
1	6,1	3,0	0,41	421,32	382,98	25,70	12,64	689,27	1074,36	172,74	2,11	0,00
2	23,9	3,0	0,41	421,32	307,98	100,69	12,64	675,80	1074,36	172,74	4,21	3,79
3	23,9	12,0	0,41	421,32	270,06	100,69	50,56	671,95	1074,36	172,74	4,21	2,95
4	6,1	12,0	0,41	421,32	345,06	25,70	50,56	685,42	1074,36	172,74	1,69	0,00
5	6,1	3,0	0,59	307,45	279,47	18,75	9,22	785,83	1054,54	181,39	0,00	0,00
6	23,9	3,0	0,59	307,45	224,74	73,48	9,22	776,00	1054,54	181,39	3,07	0,00
7	23,9	12,0	0,59	307,45	197,07	73,48	36,89	773,19	1054,54	181,39	2,77	0,00
8	6,1	12,0	0,59	307,45	251,80	18,75	36,89	783,03	1054,54	181,39	0,00	0,00
9	0,0	7,5	0,50	355,49	328,82	0,00	26,66	747,37	1062,90	177,74	0,00	0,00
10	30,0	7,5	0,50	355,49	222,18	106,65	26,66	728,21	1062,90	177,74	3,55	1,78
11	15,0	0,0	0,50	355,49	302,16	53,32	0,00	740,49	1062,90	177,74	3,55	0,00
12	15,0	15,0	0,50	355,49	248,84	53,32	53,32	735,08	1062,90	177,74	2,49	0,00
13	15,0	7,5	0,35	480,69	372,53	72,10	36,05	632,32	1081,54	168,24	4,81	3,36
14	15,0	7,5	0,65	282,04	218,58	42,31	21,15	802,54	1049,20	183,33	1,13	0,00
15	15,0	7,5	0,50	355,49	275,50	53,32	26,66	737,79	1062,90	177,74	2,84	0,00
16	15,0	7,5	0,50	355,49	275,50	53,32	26,66	737,79	1062,90	177,74	2,84	0,00
17	15,0	7,5	0,50	355,49	275,50	53,32	26,66	737,79	1062,90	177,74	2,84	0,00

### 3.5. 3ª ETAPA – ESTUDO EM PASTA

O estudo de hidratação foi conduzido através da análise de pastas no estado fresco e endurecido. Os materiais utilizados para compor os aglomerantes das pastas foram os mesmos utilizados no estudo em concreto: cimento Portland CPV-ARI, calcário calcítico e CLETA. Como ativador químico foi utilizado o gesso comercial, cuja composição química foi determinada no Laboratório de Materiais Inorgânicos da UFSM e é apresentada na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Composição química do gesso

Composição Química	% em massa
CaO (%)	48,30
MgO (%)	8,78
K <sub>2</sub> O (%)	0,05
SiO <sub>2</sub> (%)	3,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,14
MnO (%)	0,01
SO <sub>3</sub> (%)	39,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,18
SrO (%)	0,16
Outros óxidos (ZnO+CuO+NiO)	0,01

Fonte: Do autor.

A seleção das pastas a serem estudadas foi realizada a partir do estudo em concreto. Visto que algumas das misturas de concreto fizeram uso de aditivos, os mesmos teores de aditivo foram utilizados nas pastas correspondentes, sendo mantido o uso do plastificante multifuncional de pega normal e do superplastificante de alto desempenho a base de policarboxilatos.

#### 3.5.1. Misturas

A partir dos concretos utilizados na análise de consumo de cimento, foram definidas as composições de 7 pastas para o estudo de hidratação. A proporção entre os materiais sólidos utilizados em cada pasta foi a seguinte:

- 100% de cimento Portland
- 85% de cimento Portland + 15% CLETA

- 77,5% de cimento Portland + 15% CLETA + 7,5% de calcário
- 64% de cimento Portland + 24% CLETA + 12% de calcário
- 62,5% de cimento Portland + 30% CLETA + 7,5% de calcário
- 62,5% de cimento Portland + 30% CLETA + 7,5% de calcário + 2% gesso
- 62,5% de cimento Portland + 30% CLETA + 7,5% de calcário + 4% gesso

Alguns ensaios foram realizados somente nas pastas com relação ág/agl de 0,50 e os demais foram realizados nas 3 relações ag/agl de cada pasta. Na composição das pastas foram utilizados os mesmos teores de aditivos utilizados nos concretos, para a respectiva composição e relação ag/agl. A relação dos ensaios é apresentada na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Relação das técnicas experimentais utilizadas em cada relação ag/agl

RELAÇÃO AG/AGL	ENSAIOS EM PASTA						
	CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA PASTA	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA SOLUÇÃO DOS POROS	pH DA SOLUÇÃO DOS POROS	POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO
0,35			X	X	X	X	X
0,50	X	X	X	X	X	X	X
0,65			X	X	X	X	X

Fonte: Do autor.

Os materiais componentes do aglomerante foram pesados separadamente de acordo com a composição de cada mistura. Após a pesagem, as frações constituintes do aglomerante de cada pasta foram misturadas e homogeneizadas a seco por meio de agitação mecânica.

No caso das pastas destinadas ao ensaio de calorimetria de condução isotérmica, a mistura com água foi feita em recipiente plástico, com auxílio de um agitador mecânico marca Ika, modelo RW20 digital, por tempo total de dois minutos, sendo: um minuto de agitação em rotação crescente (de 500 rpm até 800 rpm) com



pulverização simultânea da mistura seca sobre a água de amassamento com aditivo, em seguida, um minuto de agitação com rotação mais elevada (aproximadamente 1400 rpm).

No caso das pastas destinadas aos demais ensaios, a mistura do aglomerante com a água foi realizada em misturador mecânico da marca Ika modelo RW20 digital. O procedimento de mistura adotado seguiu as seguintes etapas:

- Adição da água na cuba com o misturador desligado;
- Adição do aglomerante com o misturador em funcionamento na velocidade baixa durante 1 minuto;
- Mistura em velocidade alta durante 30 segundos;
- Raspagem do material preso nas paredes da cuba e na parte superior do misturador, durante 30 segundos;
- Mistura em velocidade alta durante 2 minutos;

As pastas destinadas ao ensaio de condutividade elétrica foram colocadas em molde prismático de 4 x 4 x 8 cm, em cujas extremidades foram colocadas placas de aço inox para servirem como eletrodos. As pastas destinadas aos ensaios de análise termogravimétrica, difração de raios X, condutividade e pH da solução dos poros e porosimetria por intrusão de mercúrio foram colocadas em moldes cilíndricos de 5 x 10 cm. Em ambos os casos foi realizado o adensamento com o uso de mesa vibratória durante 1 minuto. A superfície superior dos moldes cilíndricos foi coberta com placa de vidro a fim de evitar a perda de água para o meio externo e os corpos de prova permaneceram em câmara úmida por 24 horas, sendo então desmoldados, identificados e submetidos à cura úmida em água saturada com cal até as datas de ensaio. As extremidades superior e inferior dos corpos de prova cilíndricos foram descartadas para eliminar a influência dos efeitos de exsudação e de parede, que ocorrem na moldagem e compactação.

### **3.5.2. Calorimetria de condução isotérmica**

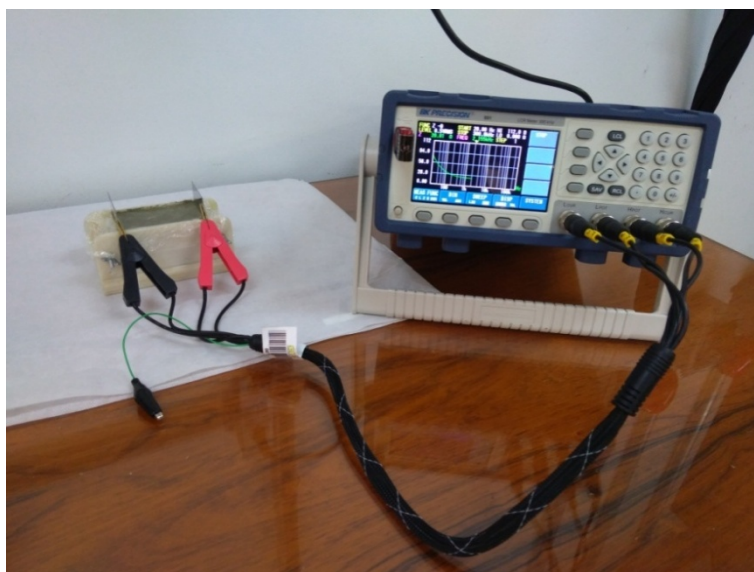
A determinação do calor de hidratação por calorimetria de condução isotérmica foi realizada de acordo com as diretrizes gerais da American Society for Testing and Materials ASTM C1702-17 (ASTM, 2017).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Foi empregado um calorímetro de condução isotérmica marca TA Instruments, modelo Thermometric TAM AIR, configurado isotermicamente na temperatura de 23°C. O ensaio foi realizado pelo período de 7 dias (168 h) e em sistema fechado, de forma a não permitir trocas de calor com meio externo. A partir do ensaio foram determinadas as curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado para cada mistura, bem como os intervalos de ocorrência de cada fenômeno.

### 3.5.3. Condutividade elétrica

A medição da condutividade elétrica das pastas foi realizada com base na metodologia proposta por Sanish, Neithalath e Santhanam (2013). Após as misturas as pastas foram colocadas em molde plástico prismático de dimensões 4 x 4 x 8 cm e nas extremidades foram posicionadas placas de aço inox de 0,8 mm de espessura para servirem como eletrodos. As medidas de impedância foram realizadas com o uso de um equipamento da marca BK Precision numa faixa de frequência de 20Hz-300kHz e com o uso de corrente alternada de 0,5V. O esquema de medição utilizado é apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Esquema de medição para determinação da condutividade elétrica



Os intervalos de medição foram variáveis em função do período de hidratação. Foram adicionadas medições aos intervalos propostos por Sanish, Neithalath e Santhanam (2013) em função do comportamento da condutividade elétrica nas misturas com CLETA, sendo que as medições foram distribuídas da seguinte forma:

- Até 3 horas após a mistura: intervalos de 10 minutos;
- De 3 a 6 horas após a mistura: intervalos de 15 minutos;
- De 6 a 14 horas após a mistura: intervalos de 30 minutos;
- Após 14 horas da mistura: medida na idade 24 horas;
- Após 24 horas da mistura: intervalos de 12 horas até a idade de 7 dias;
- Após 7 dias da mistura: medidas nas idades de 21, 28 e 91 dias.

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) foi calculada com base na medida de impedância e nas dimensões da amostra, conforme a Equação 3.2:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (3.2)$$

Onde:

$l$  = distância entre os eletrodos (m)

$R$  = medida de impedância ( $\Omega$ );

$A$  = área da seção transversal da amostra ( $m^2$ ).

#### **3.5.4. Análise termogravimétrica e difração de raios X**

Para a realização das análises de termogravimetria e difração de raios-X foi necessário realizar o procedimento de paralisação da hidratação. Ambas as análises foram realizadas nas idades de 7, 28 e 91 dias. Foi escolhido o método de substituição da água livre através do uso de solvente, visto que esse método provoca menos mudanças na microestrutura que métodos de secagem, por exemplo. Além disso, o uso de solvente remove não somente  $H_2O$ , mas também a solução dos poros incluindo íons dissolvidos, minimizando assim o acúmulo desses íons na fase sólida, passível de ocorrer nos métodos de secagem. O solvente ideal deve ser miscível com água e ter um tamanho molecular suficientemente pequeno

para entrar nos poros menores e substituir a solução dos poros, mas também não deve ser tão pequeno a fim de evitar a substituição da água nos hidratos. O isopropanol foi escolhido por possuir essas características e por ser um dos solventes que menos interagem com os hidratos da pasta (GALAN *et al.*, 2016; GALLÉ, 2001; WINNEFELD; SCHÖLER; LOTHENBACH, 2016).

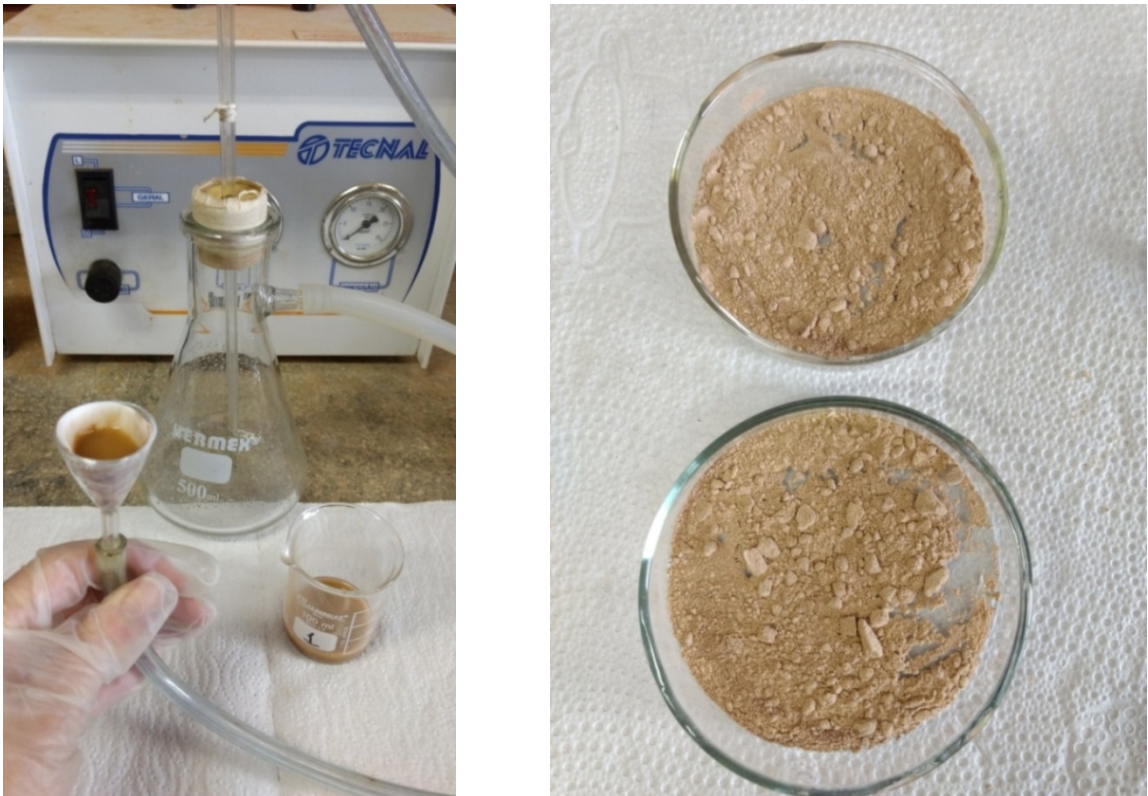
A preparação das amostras para os ensaios de análise termogravimétrica e difração de raios-X foi realizada de acordo com o procedimento recomendado por Lothenbach, Durdziński e De Weerd (2016), que consiste nas seguintes etapas:

- Moer a amostra de pasta;
- Misturar aproximadamente 5 g da pasta moída com 50 mL de isopropanol em recipiente de vidro e deixar a suspensão em repouso por um intervalo de 10 a 15 minutos para remover a solução de poro;
- Filtrar a suspensão usando dispositivo de sucção para remover o excesso de isopropanol;
- Lavar a amostra ainda no dispositivo de filtragem com 5 a 10 mL de éter etílico para remover o isopropanol e prosseguir com o bombeamento até que a amostra obtenha uma coloração mais clara;
- Secar o sólido resultante, espalhando-o sobre uma placa de Petri, durante 8 a 10 minutos na temperatura de 40°C.

Parte das etapas descritas anteriormente é apresentada na Figura 3.10.

As análises de TG foram realizadas no Laboratório de Processos Ambientais da UFSM, com auxílio de analisador térmico da marca Shimadzu, modelo TGA-50 em atmosfera de gás nitrogênio utilizando uma vazão de 50 ml/min. A faixa de variação de temperatura foi de 25 a 1000°C (SCRIVENER *et al.*, 2015; DEBOUCHA *et al.*, 2017) e a taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min. Taxas de aquecimento no intervalo de 10 a 20 °C/min são consideradas adequadas para diferenciar as diferentes perdas de peso decorrentes dos fenômenos que ocorrem na amostra (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016). Os resultados das análises térmicas foram tratados e formatados com o uso do software TA60 versão 2.21.

Figura 3.10 – Filtragem e secagem das amostras para análises de TG e DRX



Fonte: Do autor.

A partir das curvas de perda de massa foi obtida a primeira derivada para auxiliar na identificação dos diferentes fenômenos. A perda de massa relativa ao  $\text{Ca(OH)}_2$  foi determinada através da área do pico correspondente ao fenômeno de desidroxilação na curva DTG, conforme recomendado por Lothenbach, Durdziński e De Weerd (2016). Para determinação do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  foi utilizada a massa molecular do  $\text{Ca(OH)}_2$  (74 g/mol) e da água (18 g/mol), conforme a Equação 3.3:

$$CH = W_{CH} \cdot \frac{74}{18} \quad (3.3)$$

Onde:

CH = teor de  $\text{Ca(OH)}_2$

$W_{CH}$  = perda de massa relativa ao  $\text{Ca(OH)}_2$ ;

Para analisar o conteúdo de  $\text{Ca(OH)}_2$  desconsiderando o efeito de diluição do cimento, também foi calculado o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  referente ao conteúdo de cimento

presente em cada amostra, conforme a Equação 3.4 (DE WEERDT *et al.*, 2011; MACHNER *et al.*, 2017):

$$CH_R = W_{CH} \cdot \frac{74}{18} \cdot \frac{100}{\%CP} \quad (3.4)$$

Onde:

$CH_R$  = teor de  $Ca(OH)_2$  proporcional ao teor de cimento Portland

$\%CP$  = teor de cimento Portland

O teor de água quimicamente combinada ( $W_B$ ) foi calculado a partir das curvas de TG através da metodologia proposto por Deboucha *et al.* (2017), que considera a divisão da curva de perda de massa em diferentes intervalos, bem como a perda ao fogo dos materiais anidros, conforme a Equação 3.5:

$$W_B = Ldh + Ldx + 0,41 \cdot (Ldc - Ldc_a) - (m_c \cdot LOI_c + m_A \cdot LOI_A) + m_d \quad (3.5)$$

Onde:

Ldh = Perda de massa no intervalo de 105 a 400°C

Ldx = Perda de massa no intervalo de 400 a 600°C

Ldc = Perda de massa no intervalo de 600 a 1000°C

Ldc<sub>a</sub> = Perda de massa no intervalo de 600 a 800°C

$m_C$  = Massa de cimento

$LOI_C$  = Perda ao fogo do cimento

$m_A$  = Massa de adição mineral

$LOI_A$  = Perda ao fogo da adição mineral

$m_d$  = variação de massa do cadinho submetido ao aquecimento

Da mesma forma que o teor de  $Ca(OH)_2$ , a água quimicamente combinada também foi calculada em relação ao conteúdo de cimento presente em cada amostra, conforme a Equação 3.6 (DE WEERDT *et al.*, 2011; MACHNER *et al.*, 2017):

$$W_{BR} = W_B \cdot \frac{100}{\%CP} \quad (3.6)$$

Onde:

$W_{BR}$  = água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento Portland

$\%CP$  = teor de cimento Portland

As análises de DRX foram realizadas em equipamento marca RIGAKU, modelo MINIFLEX 300, operando a 30kV e 10mA, com radiação de  $CuK\alpha$ , ângulo de varredura de  $5^\circ$  a  $50^\circ 2\theta$ , na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFSM. A fim de uniformizar a granulometria das amostras, foi utilizado o material passante na peneira de malha #100. Na Figura 3.11 são apresentados os equipamentos utilizados nas análises de TG e DRX.

Figura 3.11 – Equipamentos utilizados nas análises de TG (a) e DRX (b)



(a)



(b)

Fonte: Do autor.



### 3.5.5. Condutividade elétrica e pH da solução dos poros

Para a extração da solução dos poros foi utilizado o processo descrito por Plusquellec *et al.* (2017), composto pelas seguintes etapas:

- Moagem da pasta com auxílio de furadeira de bancada de baixa rotação e almofariz;
- Mistura do pó resultante (passante pela peneira de malha #100) com água deionizada na proporção de 1:1 (em massa). Segundo os autores, essa proporção é considerada adequada, pois permite a extração da solução dos poros sem causar modificações significativas no sistema devido à adição de água;
- Agitação mecânica da mistura com o auxílio de agitadores magnéticos durante o período de 1 hora. A mistura foi isolada do meio externo com o uso de plástico filme;
- Após o período de mistura a solução foi filtrada com o auxílio de papel filtro e bomba de sucção a vácuo e imediatamente submetida à medição dos parâmetros de interesse.

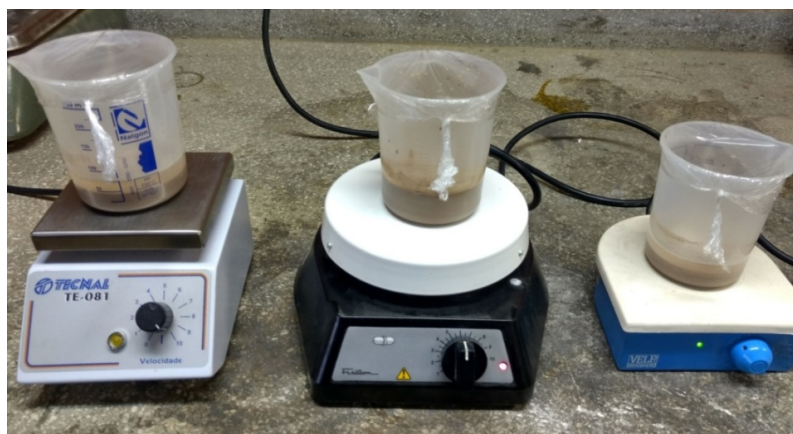
O efeito de diluição, dissolução e hidratação dos grãos de cimento expostos durante o processo de moagem afetam o pH da solução, portanto o pH medido não é o pH real da solução de poros, mas está relacionado a ele e fornece algumas informações da alcalinidade da solução dos poros (XI; SIEMER; SCHEETZ, 1997). O procedimento escolhido foi utilizado em todas as misturas investigadas e todas as relações ag/agl adotadas, e seus resultados foram comparados. Embora o LCMM/UFSM disponha do equipamento, o procedimento sugerido por Longuet, Burglen e Zelwer (1973) e por Barneyback e Diamond (1981) não foi adotado devido à dificuldade de extração da solução de poros de misturas com adições minerais e relação ag/agl  $\leq 0,40$ . A partir dos dados de pH é possível determinar a concentração do íon  $\text{OH}^-$ , através da equação 3.7:

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] \quad (3.7)$$



As análises foram realizadas nas idades de 7, 28 e 91 dias. As medidas de pH e condutividade elétrica da solução dos poros foram realizadas com uso de sonda multiparâmetros da Marca Mettler e Toledo, modelo SevenExcellence, provida de módulo para medição de pH (desvio de medição  $\pm 0,002$ ) e módulo para medição de condutividade elétrica (desvio de medição  $\pm 0,5\%$ ). Antes de cada medição, os eletrodos foram calibrados com as soluções padrão para pH e condutividade elétrica. As etapas de mistura, filtragem e medição são apresentadas na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Etapas da medição de condutividade elétrica e pH da solução dos poros



### 3.5.6. Porosimetria por intrusão de mercúrio

As análises de porosimetria por intrusão de mercúrio em pastas foram realizadas nas idades de 28 e 91 dias. Para a preparação das amostras utilizou-se o procedimento recomendado por Chen e Wu (2013). Na idade de ensaio as amostras foram cortadas no formato de cubos com arestas de aproximadamente 5mm de dimensão. Segundo Ma (2014) um tamanho de amostra reduzido é mais representativo da real distribuição de tamanho dos poros, visto que reduz a fração de poros menos acessíveis no interior da amostra. O tamanho da amostra normalmente é caracterizado por uma escala de comprimento em vez de um volume, com a adoção de uma dimensão mínima que permite a conexão de uma maior fração de poros diretamente à superfície da amostra, reduzindo o “efeito do frasco de tinta”. Porém, se a dimensão mínima da amostra for inferior a 5 mm o efeito no resultado do ensaio em função da conexão dos poros é menos significativo, sendo recomendado que a dimensão da amostra fique próxima a esse limite.

Os cubos foram imersos em álcool isopropílico a fim de paralisar a hidratação da pasta, sendo posteriormente seco em estufa a 105°C. Embora os métodos de secagem possam causar modificações na estrutura de poros, o uso de uma amostra totalmente seca é um pré-requisito para o uso da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016; DUAN *et al.*, 2013a; GUIMARÃES *et al.*, 2015). Para os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foi utilizado um porosímetro da marca Micromeritics, modelo Autopore II 9220, com pressão de 414 MPa. As análises foram realizadas no Laboratório de Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. RESULTADOS DO ESTUDO DE POZOLANICIDADE DO LODO DE ETA

#### 4.1.1. Caracterização do lodo in Natura

A composição química do lodo de ETA determinada por FRX é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química do lodo da ETA de Santa Maria

<b>Composição Química</b>	<b>% em massa com Perda ao Fogo</b>	<b>% em massa sem Perda ao Fogo</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	29,9	45,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	24,3	36,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8,39	12,65
CaO (%)	0,25	0,38
MgO (%)	0,43	0,65
SO <sub>3</sub> (%)	0,74	1,12
Na <sub>2</sub> O (%)	0,08	0,12
K <sub>2</sub> O (%)	0,64	0,97
MnO (%)	0,29	0,44
TiO <sub>2</sub> (%)	0,5	0,75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,48	0,72
Outros óxidos (%)	0,3	0,45
Perda ao fogo (%)	33,7	-

Fonte: Do autor.

A partir da Tabela 4.1 é possível observar a predominância de três componentes no lodo de ETA antes da calcinação: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além da elevada perda ao fogo que caracteriza a presença de matéria orgânica. No caso de argilas utilizadas como pozolanas, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são frequentemente encontrados em teores semelhantes aos da Tabela 4.1 quando a perda ao fogo não é considerada (SOURI *et al.*, 2015; TAYLOR-LANGE *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2014). Apesar de o teor de ferro normalmente observado nesses materiais ser menor do que o indicado na Tabela 4.1, diversas pesquisas já atestaram a pozolanicidade de materiais com um teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semelhante ao observado no lodo de ETA (CHITVORANUND *et al.*, 2015; HAJJAJI; MLEZA, 2014; LOPEZ, 2009). Teores mais elevados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> normalmente são responsáveis pela coloração avermelhada do material

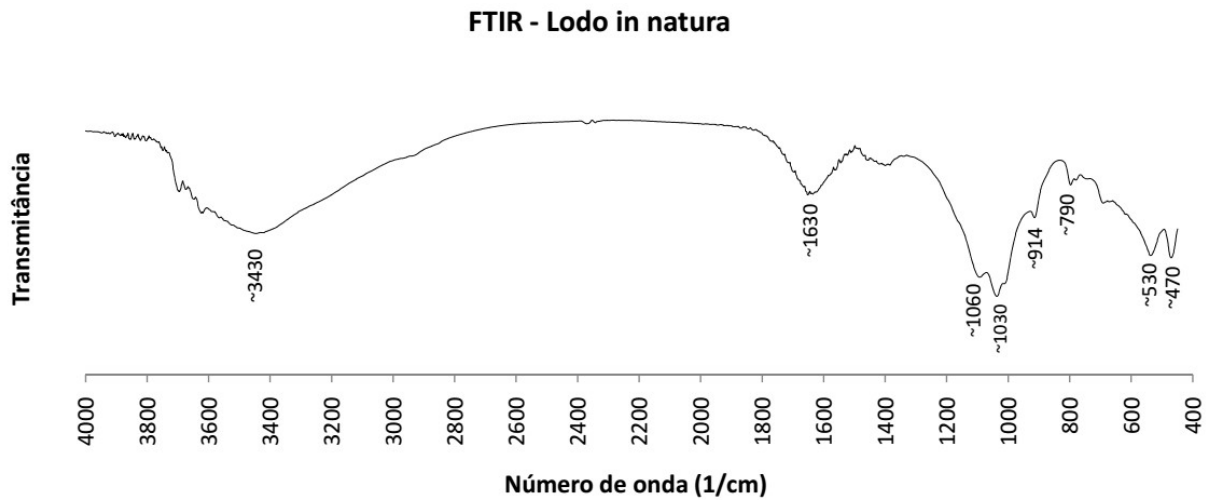
(CHAKCHOUK; SAMET; BOUAZIZ, 2012). Embora a composição do lodo de ETA varie de acordo com os processos de tratamento e características do manancial de captação, a soma dos três óxidos também corresponde à maior parte dos compostos observados em pesquisas sobre caracterização e utilização de lodos de ETA (AHMAD *et al.*, 2016; RODRIGUES; HOLANDA, 2013; TARTARI *et al.*, 2011).

A presença de um teor elevado de matéria orgânica é consequência das características do manancial no qual é realizada a captação de água para tratamento. A barragem de onde é realizada a captação situa-se próxima às nascentes do rio Ibicuí e é cercada de áreas de produção agrícola, o que também explica a presença de MnO. Além disso, a presença de matéria orgânica no lodo desidratado também é consequência do uso de um polímero no processo de precipitação e posterior centrifugação. A presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SO<sub>3</sub> pode estar relacionada com o fato de o manancial receber aporte de esgotos domésticos e ser bacia de drenagem de zonas agrícolas.

Na Figura 4.1 é apresentado o resultado do ensaio de FTIR do lodo *in natura*. As 4 bandas observadas entre 3600 a 3700 cm<sup>-1</sup> são características da caulinita, na região de estiramento dos grupos O-H. Conforme o grau de ordenação do mineral diminui, as intensidades dessas bandas tendem a enfraquecer e até mesmo desaparecer (MADEJOVÁ, 2003; HOLLANDERS *et al.*, 2016; LING *et al.*, 2017). A banda próxima a 3430 cm<sup>-1</sup> está relacionada à vibração de grupos H-O-H provenientes da água adsorvida (MADEJOVÁ, 2003; LING *et al.*, 2017) enquanto a banda presente próxima a 1630 cm<sup>-1</sup> está associada à deformação angular de grupos hidroxila da água (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

As bandas próximas a 1100 cm<sup>-1</sup> são características de ligações Si-O e a banda situada em torno de 914 cm<sup>-1</sup> está associada a ligações Al-OH, enquanto a banda próxima a 790 cm<sup>-1</sup> é característica de ligações Si-O provenientes de quartzo ou sílica (CHAKCHOUK; SAMET; BOUAZIZ, 2012; MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001). As bandas localizadas em 530 e 460 cm<sup>-1</sup> correspondem a ligações Al-O-Si e Si-O-Si (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001). A presença de bandas características de ligações O-H, Si-O, Si-O-Si e Al-O-Si está em concordância com a composição química do lodo *in natura* determinada por FRX.

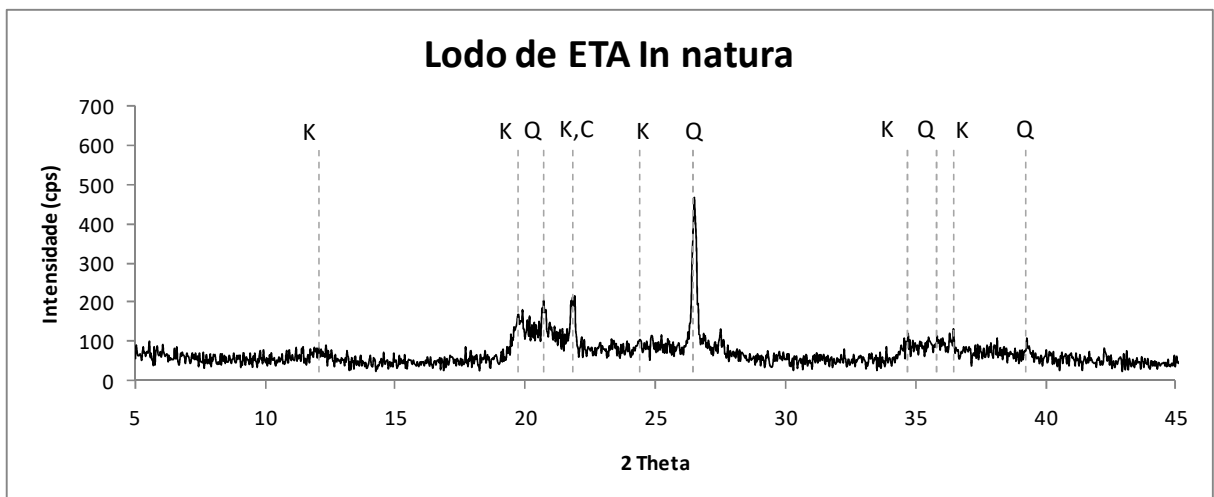
Figura 4.1 – Espectros de infravermelho do lodo *in natura*



Fonte: Do autor.

Os principais compostos mineralógicos observados por DRX na amostra de lodo *in natura* foram caulinita e quartzo, conforme apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Difratoograma do lodo *in natura*



Fonte: Do autor.

Legenda: (K) - Caulinita; (C) – Cristobalita; (Q) – Quartzo.

Devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica no lodo de ETA optou-se por realizar o ensaio de TG-ATD com atmosfera neutra, utilizando gás

argônio, e com atmosfera oxidante, utilizando ar sintético. Com base nas curvas termogravimétricas foram determinadas as perdas de massa e, a partir destas, foi estimado o teor de caulinita presente na amostra. Os teores de caulinita foram calculados com base na perda de massa teórica desse mineral de 13,9% (caulinita pura) e na perda de massa decorrente da desidroxilação da caulinita no ensaio de TG da amostra (entre 420 e 600°C). Os resultados das perdas de massa e dos teores estimados de caulinita nos ensaios em atmosfera neutra e oxidante são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

Tabela 4.2 – Resultados termogravimétricos – atmosfera neutra (argônio)

Perda de massa (%)						Teor de caulinita (%)
20-200°C	200-420°C	420-600°C	600-800°C	800-980°C	Total	
8,1	12,9	6,3	2,4	3,6	33,3	49

Fonte: Do autor.

Tabela 4.3 – Resultados termogravimétricos – atmosfera oxidante (ar sintético)

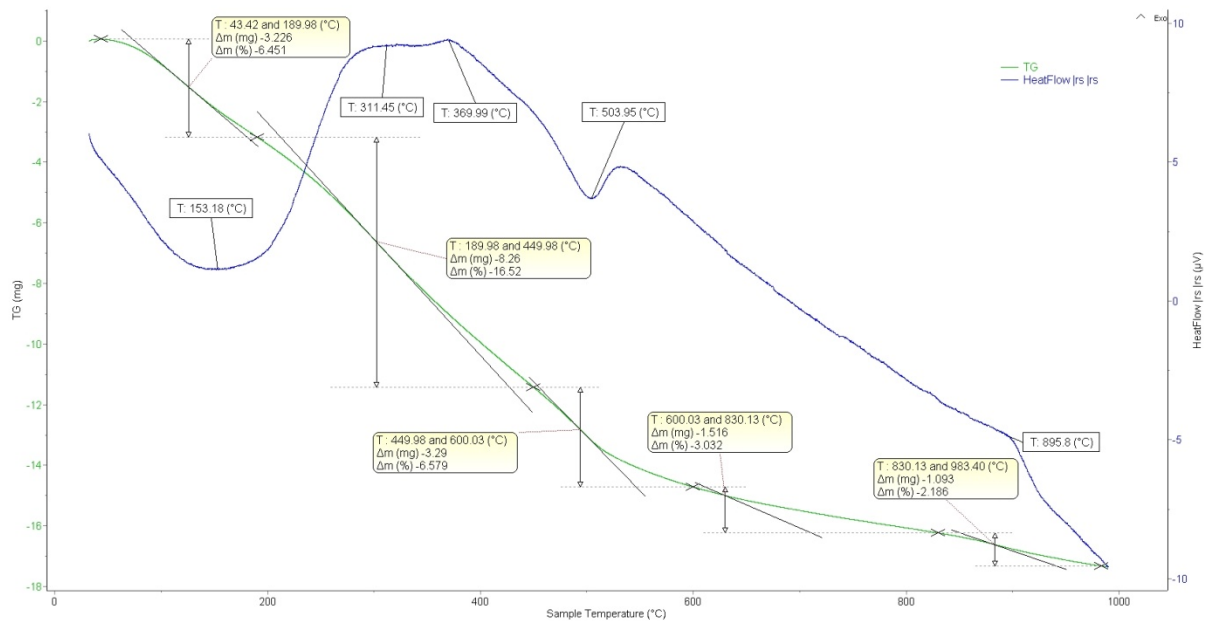
Perda de massa (%)						Teor de caulinita (%)
20-200°C	200-420°C	420-600°C	600-800°C	800-980°C	Total	
6,4	16,5	6,6	3,0	2,2	34,7	51

Fonte: Do autor.

As curvas termogravimétrica e termodiferencial da amostra de lodo em atmosfera oxidante são apresentadas na Figura 4.3. A partir da curva ATD é possível identificar diferentes fenômenos que ocorrem na amostra de lodo de ETA decorrentes do aquecimento em atmosfera oxidante. O primeiro pico situado em torno dos 150°C é endotérmico e está associado à perda de água livre e/ou adsorvida (KIZINIEVIC *et al.*, 2013; LING *et al.*, 2017). O segundo pico no intervalo de 300-370°C é exotérmico e está relacionado à oxidação da matéria orgânica (KIZINIEVIC *et al.*, 2013; LING *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2008) enquanto o último pico endotérmico no intervalo 470-510°C está relacionado à desidroxilação de argilominerais (LING *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2008). O pico exotérmico próximo a 900° C pode estar associado à formação de compostos cristalinos,

conforme observado por outros autores (ALUJAS *et al.*, 2015; BEDIAKO; PUROHIT; KEVERN, 2017; LING *et al.*, 2017).

Figura 4.3 – Gráfico de TG-ATD do lodo de ETA *in natura* em atmosfera oxidante



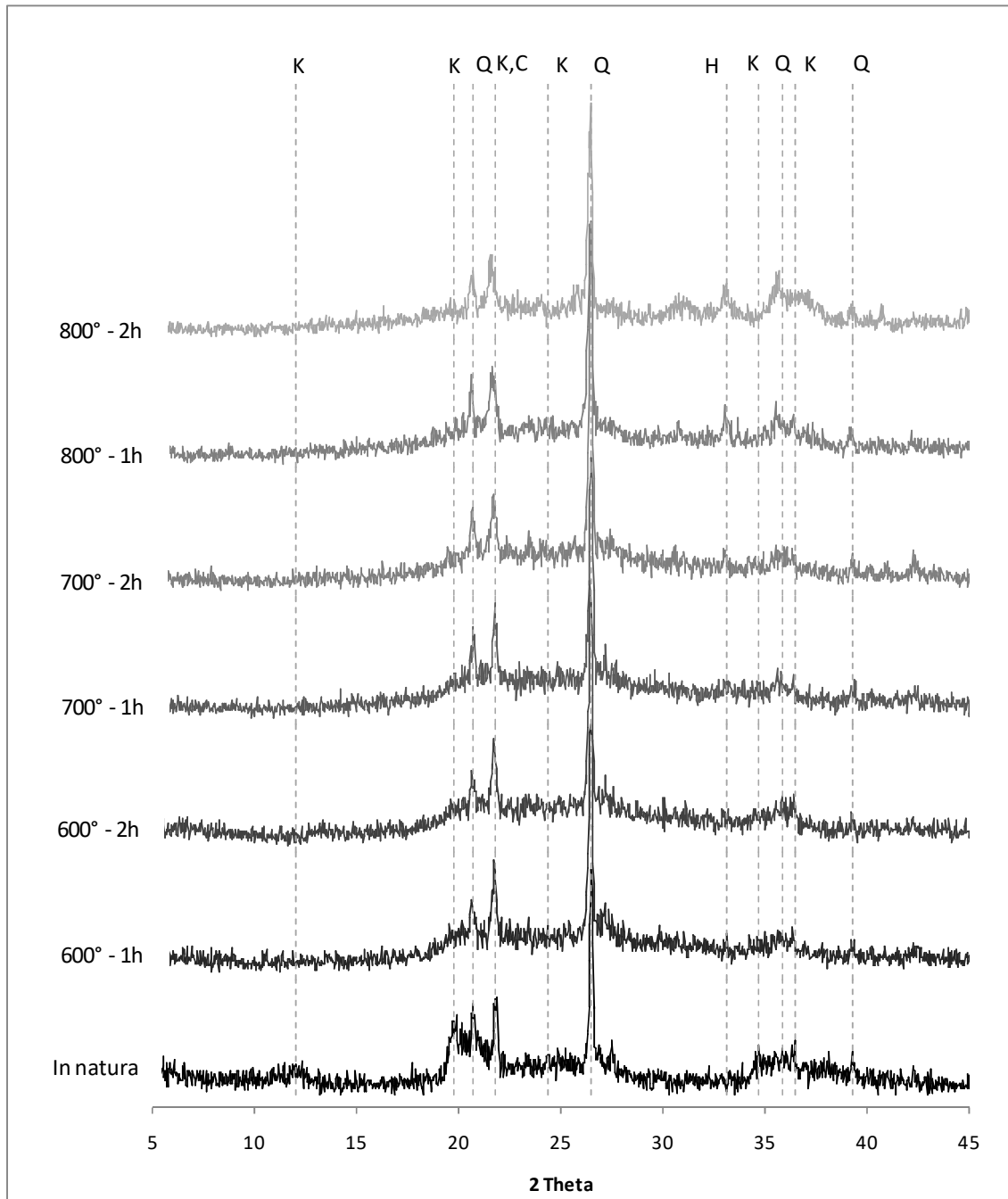
Fonte: Do autor.

#### 4.1.2. Tratamento do lodo de ETA para obtenção da CLETA

As CLETAS resultantes da calcinação em diferentes temperaturas e tempos de residência foram avaliadas por DRX. As análises de DRX frequentemente são utilizadas para avaliar os efeitos do tratamento térmico na estrutura de argilas calcinadas através da variação na intensidade dos picos característicos de estruturas cristalinas e do surgimento de um “halo de amorfização” nos difratogramas de raios X no intervalo  $2\theta = 20$  a  $30^{\circ}$  (HOLLANDERS *et al.*, 2016; KAKALI *et al.*, 2001; SAMET; MNIF; CHAABOUNI, 2007), que caracteriza a transição na estrutura da argila para um material amorfo.

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 4.4 e as amostras são identificadas pela sigla CLETA seguida da temperatura de calcinação e do tempo de residência na respectiva temperatura.

Figura 4.4 – Difratomogramas de raios X para diferentes temperaturas e tempos de calcinação



Fonte: Do autor.

Legenda: (C) – Cristobalita, (K) – Caulinita, (Q) – Quartzo, (H) – Hematita

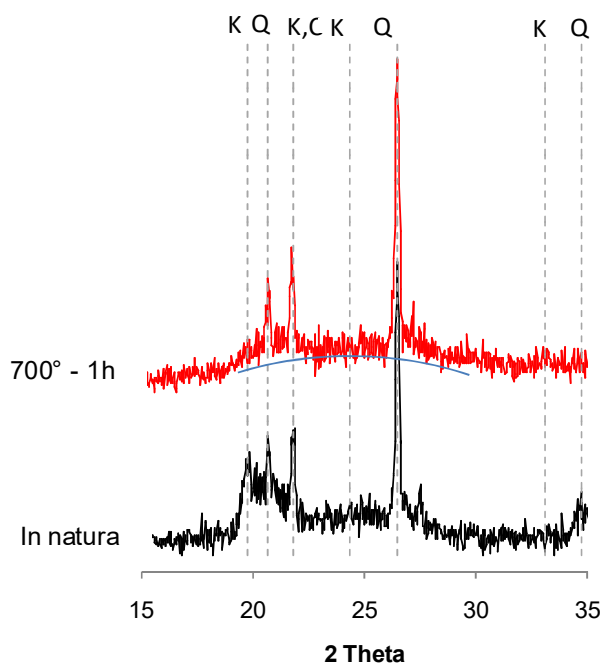
A partir da Figura 4.4 observa-se que a calcinação do lodo de ETA resultou no desaparecimento dos picos atribuídos à caulinita, com destaque para o pico situado em torno de  $2\theta=20^\circ$  e na manutenção dos picos relativos ao quartzo. A análise



química do lodo *in natura* mostrou um teor considerável de óxido de ferro, que não aparece no padrão de DRX anterior à calcinação, o que indica a presença de compostos de ferro amorfos ou mal-cristalizados. O aumento da temperatura e/ou tempo de calcinação altera a estrutura destes compostos. Nas CLETAS calcinadas a partir de 700°C e 2h, picos de hematita aparecem como resultado desse efeito. De acordo com Lemma, Irassar e Rahhal (2015), a formação de hematita pode ter início a 600 ° C e aumentar até a temperatura de 950° C, sendo que a cor avermelhada das argilas calcinadas está associada à presença de hematita. No caso do lodo utilizado neste trabalho, a CLETA calcinada a 800°C apresentou uma intensa coloração avermelhada.

Na Figura 4.5 é ilustrada a comparação entre o lodo *in natura* e a CLETA obtida por calcinação a 600° e tempo de residência de 1 hora, na qual se verifica a presença do “halo de amorfização” entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $30^\circ$ , característico de materiais amorfos, conforme observado por outros autores (CHAKCHOUK; SAMET; MNIF, 2006; JIANG; RONG; SUN, 2015; SAID-MANSOUR *et al.*, 2011).

Figura 4.5 – Presença de halo de amorfização nos difratogramas de raios X

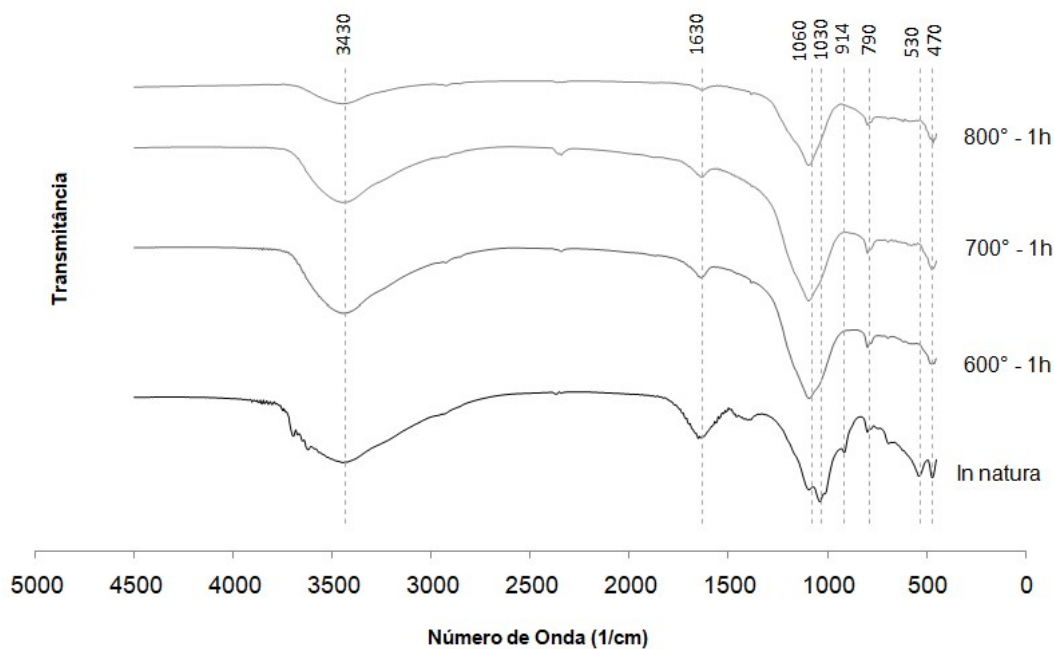


Fonte: Do autor.

Na Figura 4.6 são apresentados os espectros de FTIR do lodo *in natura* e das amostras de CLETA obtidas pela calcinação em diferentes temperaturas durante 1

hora. A comparação entre os espectros mostra uma diminuição dos picos relativos à ligação OH próximos a  $3430\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  com o aumento na temperatura de calcinação, sugerindo a formação de sítios de condensação quando o material é calcinado em temperaturas mais elevadas.

Figura 4.6 – Espectros de infravermelho do lodo *in natura* e das CLETAS obtidas pela calcinação em diferentes temperaturas durante 1h



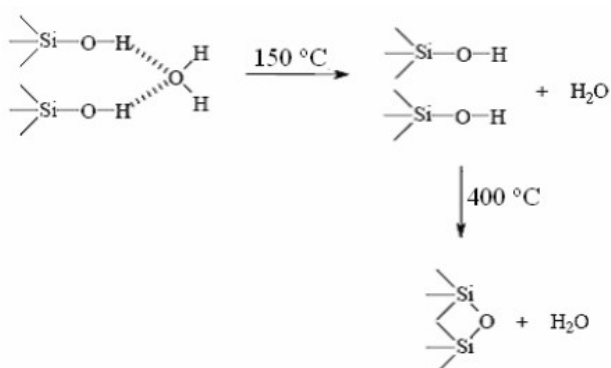
Fonte: Do autor.

Na estrutura da sílica normalmente estão presentes grupos OH de superfície que atuam como centros de reação (CARVALHO; LIMA; SOARES, 2015). Durante o tratamento térmico ocorre a perda desses grupos hidroxila, que inicia em torno de  $150^{\circ}\text{C}$  quando ocorre a remoção da água fisicamente adsorvida ou ligada por pontes de hidrogênio, iniciando também as reações de condensação que são intensificadas a partir de  $400^{\circ}\text{C}$  (VILAR, 2007). Esse processo é ilustrado na Figura 4.7.

O aumento das reações de condensação em temperaturas mais elevadas tende a diminuir a reatividade do material. No caso do lodo de ETA, a diminuição mais pronunciada das bandas relativas às ligações OH na CLETA calcinada a  $800^{\circ}\text{C}$  em relação às demais pode explicar a diminuição da reatividade do material medida pelo índice de desempenho em CLETAS calcinadas acima de  $700^{\circ}\text{C}$ , que será discutido a seguir. Na Figura 4.6 também foi possível observar a transformação das

bandas características da ligação Si-O da caulinita presentes no lodo *in natura* ( $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ) em uma banda única de absorção, a qual é característica da sílica amorfa e o desaparecimento da banda atribuída a ligações Al-OH próxima a  $914\text{ cm}^{-1}$ , conforme também foi observado por outros autores (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; CHACKCHOUK *et al.*, 2012; SOURI *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2012).

Figura 4.7 – Etapas da reação de condensação da sílica



Fonte: Vilar (2007, p. 10).

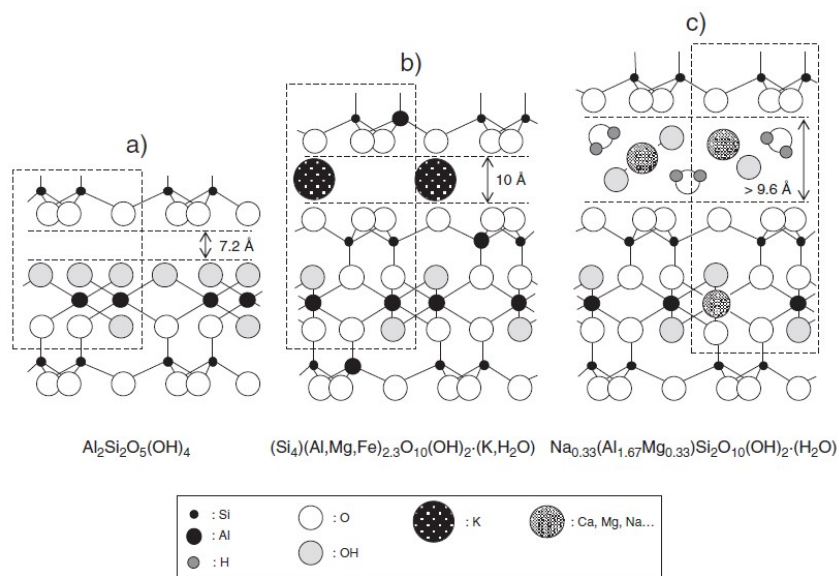
O desaparecimento das bandas localizadas a  $914$  e  $530\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à desidroxilação da caulinita (LI; SUN, 2009; TIRONI *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2017). A redução nas intensidades das bandas a  $530$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  indica a distorção intensa das camadas que compoem a estrutura da argila e mudanças nas ligações dos átomos de oxigênio, confirmando a mudança da caulinita para uma fase amorfa (DANNER, 2013).

A diminuição na intensidade da banda relativa às ligações Si-O ( $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ) com o aumento na temperatura de calcinação indica a dissociação de tetraedros de sílica a partir da polimerização da sílica amorfa, o que afeta negativamente a atividade pozolânica (TANTAWY, 2015). A menor intensidade desta banda no espectro de FTIR da CLETA calcinada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  está de acordo com a redução na atividade pozolânica desta amostra em relação às demais.

No caso do lodo de ETA, as modificações na estrutura do material decorrentes da calcinação foram mais visíveis nos padrões de FTIR do que nos padrões de DRX. Situação semelhante foi observada por Fernandez, Martirena e Scrivener (2011) que compararam os efeitos do tratamento térmico nos minerais caulinita, ilita e montmorilonita por diferentes métodos. Os autores observaram

alterações nos padrões de ressonância magnética nuclear que comprovaram a perda de grupos OH<sup>-</sup> da illita e montmorilonita, porém, como o número de grupos hidroxila nesses minerais é menor que na caulinita (Figura 4.8), a desidroxilação provocou um efeito muito pequeno na cristalinidade observada por difração de raios X. O lodo de ETA, apesar de conter caulinita, não pode ser considerado uma argila pura, o que pode estar associado às menores alterações observadas nos padrões de DRX.

Figura 4.8 – Diferenças nas estruturas da caulinita (a), illita (b) e montmorilonita (c)



Fonte: Fernandez, Martirena e Scrivener (2011, p. 114)

#### 4.1.3. Avaliação da Pozolanicidade pelo Índice de Desempenho e pelo Método de Chapelle Modificado

Os resultados do índice de desempenho avaliado de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014) são apresentados na Tabela 4.4. A identificação das argamassas com adição é composta pela sigla CLETA, seguida da temperatura de calcinação, do tempo de residência e do tempo de moagem.

As CLETAS resultantes de todos os tratamentos podem ser consideradas materiais pozolânicos do ponto de vista da resistência à compressão, visto que atingiram o mínimo de 90% do valor de referência, conforme a NBR 12653 (ABNT,

2015). Os valores de resistência à compressão das argamassas produzidas com a adição de CLETA oscilaram de 93 a 107% do valor da resistência de referência. De um modo geral, o aumento da temperatura de calcinação provocou um aumento na resistência à compressão até 700°C, quando as amostras são comparadas em iguais condições de tempo de residência e tempo de moagem. A redução dos valores do índice de desempenho com o aumento da temperatura para 800°C está associada ao aparecimento de compostos cristalinos observados nos padrões de DRX e a redução da banda próxima a 1060 cm<sup>-1</sup> nos espectros de FTIR, indicando cristalização da sílica amorfa com efeito negativo na reatividade.

Tabela 4.4 – Resultados do índice de desempenho com cimento Portland

Identificação da argamassa	Índice de consistência (mm)	Material retido na peneira 45 µm (#325)	Resistência Média (MPa)	Índice de resistência (%)	Desvio relativo máximo
REFERÊNCIA	167	-	43,44	-	2,7%
CLETA 600°-1H-1H	163	12%	42,20	97%	2,7%
CLETA 600°-1H-2H	169	6%	43,24	100%	3,0%
CLETA 600°-2H-1H	157	19%	40,57	93%	2,5%
CLETA 600°-2H-2H	166	6%	42,47	98%	3,0%
CLETA 700°-1H-1H	166	16%	44,47	102%	2,4%
CLETA 700°-1H-2H	173	6%	45,94	106%	4,0%
CLETA 700°-2H-1H	158	17%	44,24	102%	3,5%
CLETA 700°-2H-2H	169	6%	46,40	107%	2,1%
CLETA 800°-1H-1H	170	14%	41,91	96%	3,8%
CLETA 800°-1H-2H	161	3%	41,64	96%	3,4%

Fonte: Do autor.

O aumento no tempo de residência na temperatura final de calcinação reduziu ou não alterou a resistência à compressão, quando se comparam as amostras em igualdade de temperatura de calcinação e tempo de moagem. Até a temperatura de 700°C, o aumento do tempo de moagem também provocou aumento no valor da resistência à compressão para amostras calcinadas na mesma temperatura e pelo mesmo tempo de residência.

Visto que a CLETA calcinada a 800°C por uma hora apresentou redução na resistência à compressão, optou-se por não realizar o ensaio em tempos de residência maiores, bem como em temperaturas mais elevadas. Para avaliar quais

os fatores do tratamento das CLETAS tiveram maior influência nos resultados de índice de desempenho e a significância da interação entre os fatores, foi realizada uma análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Análise de variância

<b>Fator de variação</b>	<b>G.L.</b>	<b>Q.M.</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>F<sub>0,05</sub></b>	<b>Significância</b>
Temperatura de calcinação	1	86,42	63,72	4,26	S.
Tempo de calcinação	1	3,74	2,76	4,26	N.S.
Tempo de moagem	1	18,02	13,28	4,26	S.
Temperatura x tempo de calcinação	1	2,09	1,54	4,26	N.S.
Temperatura x tempo de moagem	1	0,01	0,01	4,26	N.S.
Tempo de calcinação x tempo de moagem	1	2,28	1,68	4,26	N.S.
Temperatura x tempo de calcinação x tempo de moagem	1	0,08	0,06	4,26	N.S.
Erro	24	1,36			

Fonte: Do autor.

Legenda: (G.L.) – Graus de liberdade; (Q.M.) – Quadrado médio; (F<sub>calc</sub>) – Valor calculado de F; (F<sub>0,05</sub>) – Valor tabelado de F para o nível de significância de 95%; (S.) – Fator significativo; (N.S.) – Fator não significativo.

A partir dos resultados obtidos na ANOVA observou-se que o fator mais significativo foi a temperatura de calcinação, seguida do tempo de moagem. O tempo de calcinação e as interações entre os diferentes fatores foram considerados não significativos. Visto que o aumento no tempo de residência não provocou efeitos positivos no desempenho da CLETA, as análises seguintes para definir os demais parâmetros de tratamento foram conduzidas considerando as CLETAS obtidas com tempos de residência de 1 hora. A fim de avaliar se os valores de resistência do ensaio de índice de desempenho obtidos nas argamassas contendo as CLETAS diferem estatisticamente da argamassa de referência, foi realizado um teste de comparação de médias com nível de significância de 95%. O teste T foi realizado entre a amostra de referência e as amostras contendo CLETAS calcinadas por 1 hora. Os resultados do Teste T são apresentados na Tabela 4.6 e a identificação dos grupos segue o mesmo padrão da Tabela 4.4.

Conforme observado na Tabela 4.6, o valor de resistência das argamassas com CLETAS calcinadas a 600°C não diferiram estatisticamente da amostra de

referência. Situação oposta ocorre com as argamassas contendo CLETAS calcinadas a 700°C, que apresentaram diferença significativa nos valores de resistência para os dois tempos de moagem. A fim de avaliar se o ganho de resistência da argamassa com a CLETA 700-1-2 em relação à CLETA 700-1-1 justifica o gasto energético com o tempo de moagem, o teste T foi realizado entre estas duas amostras e a diferença entre elas foi considerada não significativa.

Tabela 4.6 – Resultado do Teste T

Grupos comparados		P-valor	Significância
REFERÊNCIA	CLETA 600-1-1	0,20	Não significativo
REFERÊNCIA	CLETA 600-1-2	0,80	Não significativo
REFERÊNCIA	CLETA 700-1-1	0,05	Significativo
REFERÊNCIA	CLETA 700-1-2	0,03	Significativo
CLETA 700-1-1	CLETA 700-1-2	0,32	Não significativo

Fonte: Do autor.

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados do consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  determinado pelo Método de Chapelle Modificado. A norma brasileira NBR 15894-1 (ABNT, 2010), que trata dos requisitos para o uso do metacaulim como adição mineral, exige que o consumo mínimo pelo índice Chapelle seja de 750 mg  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$  de metacaulim para que o material seja considerado pozolânico. No presente estudo, o consumo mínimo de  $\text{Ca(OH)}_2$  foi atingido pelas CLETAS calcinadas a 600 e 700°C.

Tabela 4.7 – Atividade pozolânica medida por Chapelle Modificado

Amostra	mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de amostra
CLETA 600-1-1	867
CLETA 600-1-2	1218
CLETA 700-1-1	1270
CLETA 700-1-2	1311

Fonte: Do autor.

Além do ensaio de Chapelle Modificado, as amostras de CLETA obtidas pela calcinação em tempo de residência de 1 hora foram submetidas à análise da

superfície específica por B.E.T. Os resultados para as diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 4.8.

A partir dos resultados de B.E.T. é possível observar que o aumento na temperatura de calcinação provocou a redução da superfície específica. Esse comportamento está relacionado à aglomeração e sinterização de partículas que ocorre com o aumento da temperatura ou tempo de calcinação (HOLLANDERS *et al.*, 2016; RASHAD, 2013; SOURI *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2017). O fenômeno de aglomeração também pode ser observado na Tabela 4.4, onde o resíduo na peneira #325 aumenta com o aumento no tempo de calcinação para uma mesma temperatura e para o tempo de moagem de 1 hora.

Tabela 4.8 – Resultados de B.E.T. para as CLETAS calcinadas por 1 hora

Temperatura de queima	Tempo de moagem	Superfície Específica (B.E.T.)
600°C	1 hora	60 m <sup>2</sup> /g
700°C	1 hora	47 m <sup>2</sup> /g
800°C	1 hora	26 m <sup>2</sup> /g
600°C	2 horas	66 m <sup>2</sup> /g
700°C	2 horas	51 m <sup>2</sup> /g
800°C	2 horas	29 m <sup>2</sup> /g

Fonte: Do autor.

A superfície específica está relacionada à reatividade do material, o que ajuda a explicar a queda de resistência no índice de desempenho quando a temperatura de calcinação aumenta de 700°C para 800°C. Porém, não se observa a redução da resistência das argamassas em função da queda de superfície específica quando a temperatura aumenta de 600°C a 700°C. Esse efeito pode estar relacionado com o fato de a redução de superfície específica quando a temperatura de calcinação passa de 600°C para 700°C ser menos acentuada do que quando a temperatura de calcinação passa a 800°C. A CLETA calcinada a 800°C tem a superfície específica reduzida em cerca de 60% quando comparada com a CLETA calcinada a 600°C. Além disso, parte da queda de superfície específica na CLETA calcinada a 700°C pode ter sido compensada pelo maior consumo de Ca(OH)<sub>2</sub> observado no ensaio de Chapelle Modificado e pela menor perda ao fogo, realizada pelo aquecimento da



amostra até  $950\pm 50^{\circ}\text{C}$  de acordo com a NBR NM 18 (ABNT, 2012), conforme a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados de perda ao fogo para as CLETAS calcinadas por 1 hora

<b>Temperatura de calcinação da CLETA</b>	<b>Perda ao fogo (%)</b>
600°C	7,98
700°C	5,18

Fonte: Do autor.

A partir dos resultados das diferentes técnicas utilizadas na avaliação da pozolanicidade do lodo de ETA, a temperatura de calcinação para obtenção da CLETA a ser utilizada nas etapas seguintes da pesquisa foi definida como 700°C. Como o aumento no tempo de residência diminui a atividade pozolânica das CLETAS analisadas, o tempo de residência de 1 hora mostrou ser adequado, bem como o tempo de moagem de 1 hora, visto que o aumento no tempo de moagem da CLETA calcinada a 700°C por 1 hora não resultou em aumento significativo no índice de atividade pozolânica.

Definidos os parâmetros de calcinação e moagem da CLETA, foi realizada a caracterização do material resultante. Nas Tabelas 4.10 e 4.11 é apresentada a caracterização química e física da CLETA e na Figura 4.9 é apresentada a distribuição do tamanho de partícula determinada por granulometria a laser. Para fins de comparação também é apresentada a distribuição do tamanho de partícula do cimento CPV-ARI e do calcário.

As características químicas da CLETA apresentadas na Tabela 4.10 atendem às exigências da NBR 12653 (ANBT, 2015) que trata de materiais pozolânicos, entre as quais se destacam:

- Teores de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ ;
- Perda ao fogo  $< 10\%$ ;
- Teor de  $\text{SO}_3 < 4\%$ ;

Da mesma forma, o resíduo na peneira de abertura 45  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.11) também foi inferior ao limite de 20% estabelecido pela NBR 12653 (ANBT, 2015). A posição da curva granulométrica da CLETA ficou situada em tamanhos de partículas superiores ao cimento Portland, o que pode estar associado à dificuldade de

dispersão e desaglomeração de adições minerais com elevada superfície específica (ANDRES *et al.*, 2015; PAIVA *et al.*, 2012; PARDO *et al.*, 2011).

Tabela 4.10 – Características químicas da CLETA calcinada a 700°C por 1 hora e submetida à moagem por 1 hora

Composição Química	CLETA (com perda ao fogo)	CLETA (sem perda ao fogo)
SiO <sub>2</sub> (%)	44,70	47,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	33,90	35,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	11,80	12,44
CaO (%)	0,41	0,43
MgO (%)	0,58	0,61
SO <sub>3</sub> (%)	0,30	0,32
Na <sub>2</sub> O (%)	0,17	0,18
K <sub>2</sub> O (%)	0,92	0,97
MnO (%)	0,39	0,41
TiO <sub>2</sub> (%)	0,70	0,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,70	0,74
Outros óxidos (%)	0,25	0,26
Perda ao fogo (%)	5,18	-

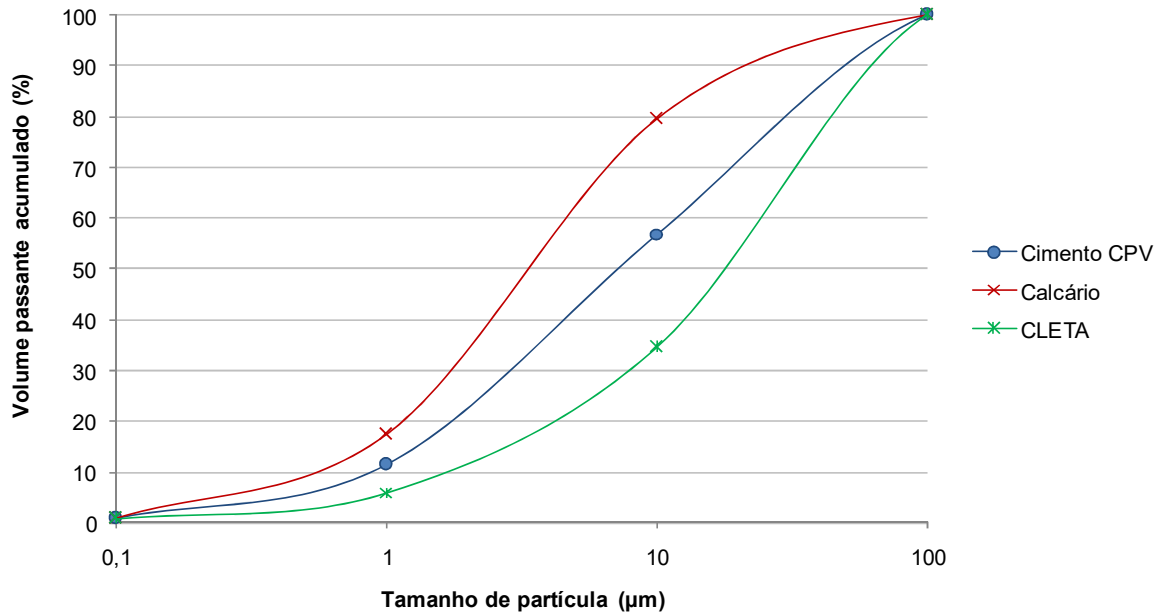
Fonte: Do autor.

Tabela 4.11 – Características físicas da CLETA calcinada a 700°C por 1 hora e submetida à moagem por 1 hora

	CLETA
Distribuição do Tamanho de Partícula	
D (v, 0.1)	1,98
D (v, 0.5)	20,80
D (v, 0.9)	56,68
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,56
Superfície específica B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	46,94
Resíduo na #45 μm (%)	15,60
Resíduo na #75 μm (%)	6,82

Fonte: Do autor.

Figura 4.9 – Distribuição dos tamanhos de partícula da CLETA, do cimento CPV-ARI e do calcário



Fonte: Do autor.

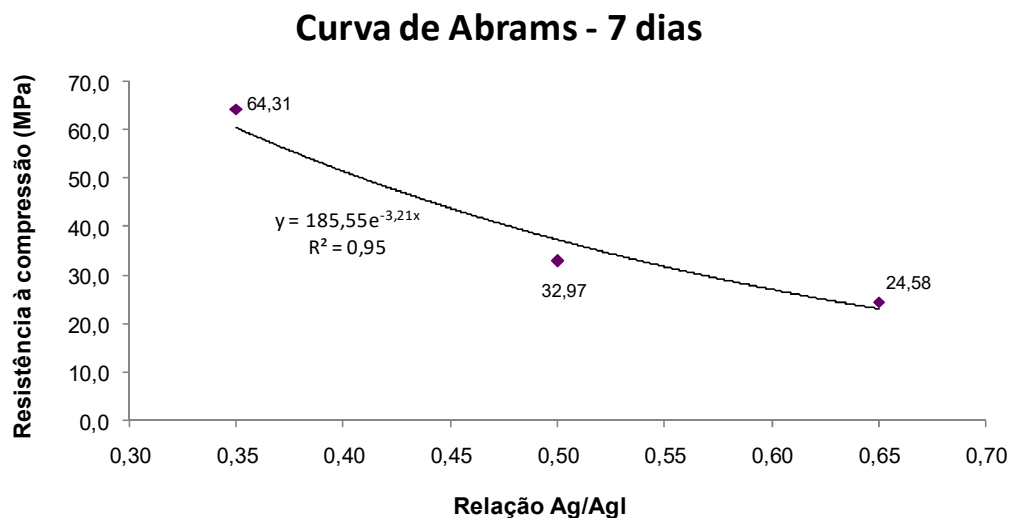
## 4.2. RESULTADOS DO ESTUDO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

### 4.2.1. Resistência à compressão aos 7 dias

Na Figura 4.10 é apresentada a curva de Abrams para a resistência à compressão do concreto de referência aos 7 dias. O valor de  $R^2$  para a Curva de Abrams aos 7 dias indica que 95% dos valores de resistência à compressão são explicados pela equação.

Os valores da resistência à compressão aos 7 dias dos concretos produzidos com aglomerante composto de cimento Portland, CLETA e calcário são apresentados na Tabela 4.12. A maioria das misturas apresentaram resistências à compressão aos 7 dias superiores aos concretos contendo apenas cimento Portland. O percentual da resistência de referência foi calculado considerando a resistência à compressão de concretos contendo apenas cimento Portland em igualdade de relação ag/agl através da curva de Abrams apresentada na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 7 dias



Fonte: Do autor.

Tabela 4.12 – Resistência à compressão dos concretos aos 7 dias

Ensaio	Valores codificados			Valores reais			Resistência média à compressão (MPa)	CV (%)	% da Resistência de Referência
	X1	X2	X3	CLETA (%)	Calcário (%)	Ag/AgI			
1	-1	-1	-1	6,1	3,0	0,41	51,57	2,36	103%
2	1	-1	-1	23,9	3,0	0,41	40,11	4,81	80%
3	1	1	-1	23,9	12,0	0,41	46,87	0,67	94%
4	-1	1	-1	6,1	12,0	0,41	39,82	4,33	80%
5	-1	-1	1	6,1	3,0	0,59	32,18	2,35	115%
6	1	-1	1	23,9	3,0	0,59	22,02	5,86	79%
7	1	1	1	23,9	12,0	0,59	24,47	3,07	87%
8	-1	1	1	6,1	12,0	0,59	31,30	4,39	112%
9	-1,681	0	0	0,0	7,5	0,50	34,21	3,13	104%
10	1,681	0	0	30,0	7,5	0,50	5,59	1,94	17%
11	0	-1,681	0	15,0	0,0	0,50	44,82	3,53	136%
12	0	1,681	0	15,0	15,0	0,50	40,75	2,15	124%
13	0	0	-1,681	15,0	7,5	0,35	68,19	2,22	106%
14	0	0	1,681	15,0	7,5	0,65	33,57	4,34	137%
15	0	0	0	15,0	7,5	0,50	44,46	1,25	135%
16	0	0	0	15,0	7,5	0,50	44,27	1,93	134%
17	0	0	0	15,0	7,5	0,50	43,73	2,21	133%

Fonte: Do autor.

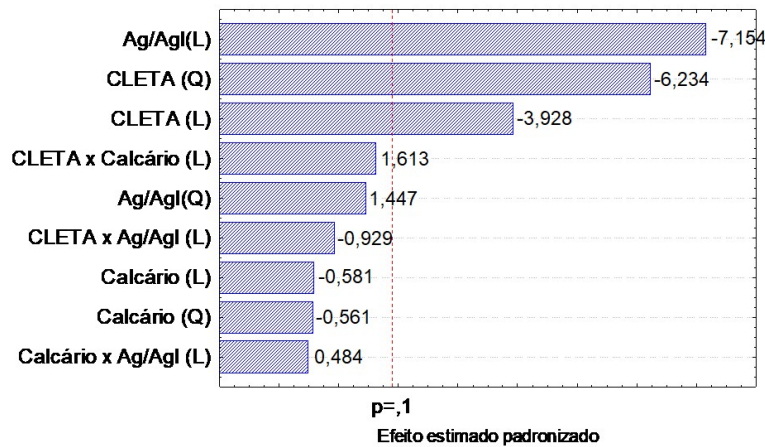
De um modo geral, a substituição de cimento Portland por até 15% de CLETA resultou em uma resistência à compressão relativa superior a 100%, exceto para o concreto resultante do ensaio n°4, que apresenta um excesso de calcário em relação ao teor de CLETA. A partir da inserção dos resultados de 7 dias no software Estatística foi possível identificar quais os fatores significativos na resistência à compressão nessa idade. A Tabela 4.13 apresenta análise dos efeitos de cada fator, bem como os coeficientes de regressão do modelo e na Figura 4.11 é apresentado o Diagrama de Pareto com os efeitos ordenados de acordo com a respectiva significância.

Na Figura 4.11 observa-se que, para a resistência à compressão aos 7 dias, os fatores do modelo estatisticamente significativos são a relação ag/agl (termo linear) e o percentual de CLETA (termo linear e quadrático), sendo que os fatores são apresentados no diagrama por ordem de significância, do maior para o menor. O sinal negativo do efeito padronizado da relação ag/agl significa que a resistência à compressão aumenta à medida que a relação ag/agl diminui. Já o sinal negativo no efeito quadrático da CLETA indica que há um ponto de inflexão, ou seja, um percentual de CLETA máximo que pode ser adicionado a partir do qual a resistência à compressão diminui. Os demais fatores não foram considerados significativos para a resistência à compressão aos 7 dias, ou seja, a variação dos demais fatores dentro dos intervalos utilizados neste estudo não produziu uma diferença estatisticamente significativa na resistência à compressão.

Tabela 4.13 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 7 dias

<b>Termo do modelo</b>	<b>Coefficiente da regressão</b>	<b>pvalor</b>
<b>Média/Termo independente</b>	44,2446	0,0000
<b>CLETA – Linear</b>	-5,0927	0,0057
<b>CLETA – Quadrático</b>	-8,8990	0,0004
<b>Calcário – Linear</b>	-0,7525	0,5798
<b>Calcário – Quadrático</b>	-0,8011	0,5922
<b>Relação Ag/AgI - Linear</b>	-9,2743	0,0002
<b>Relação Ag/AgI - Quadrático</b>	2,0648	0,1913
<b>Interação CLETA x Calcário</b>	2,7307	0,1509
<b>Interação CLETA x Relação Ag/AgI</b>	-1,5731	0,3839
<b>Interação Calcário x Relação Ag/AgI</b>	0,8195	0,6432

Figura 4.11 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 7 dias



Fonte: Do autor.

A Tabela 4.14 apresenta a ANOVA da regressão, bem como o valor do coeficiente  $R^2$ . O valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi superior ao valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (aproximadamente 4 vezes maior), o que indica o ajuste do modelo aos dados observados. Além disso, o valor do coeficiente de determinação  $R^2$  indica que 94,56% da variabilidade dos dados é explicada pelo modelo. Na Figura 4.12 é ilustrada a relação entre os valores previstos e observados, onde se verifica que a maioria dos pontos apresenta pouca dispersão em relação à diagonal.

Tabela 4.14 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 7 dias

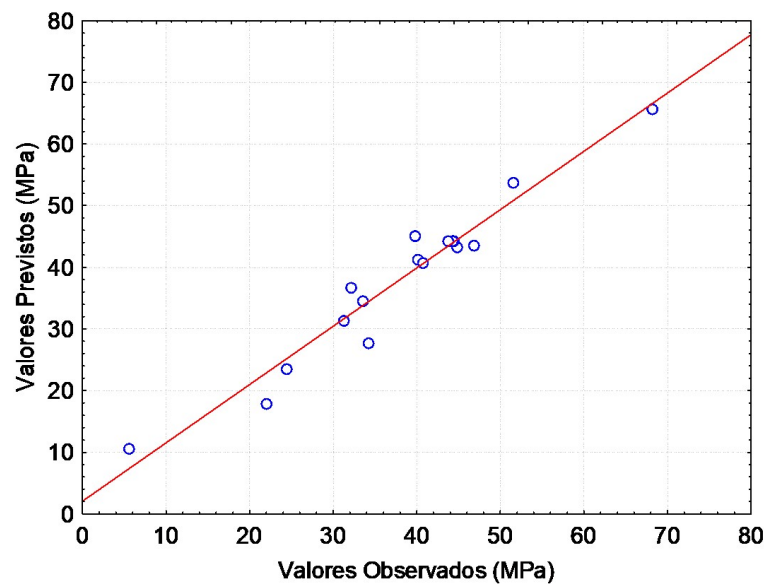
	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}}$	p-valor	$R^2$
<b>Regressão</b>	2791,0441	9	310,1160	13,52	2,72	0,0012	0,9456
<b>Erro</b>	160,5857	7	22,9408				
<b>Total</b>	2951,62	16					

Fonte: Do autor.

Na Figura 4.13 são ilustradas as superfícies de resposta para a resistência à compressão aos 7 dias em função dos fatores analisados. Para facilitar a interpretação, a relação ag/agl foi utilizada como fator fixo na geração das superfícies de resposta. Observa-se que os valores de resistência à compressão aos 7 dias decrescem à medida que aumenta a relação ag/agl, embora a região ótima de cada relação ag/agl praticamente não muda de posição em relação ao eixo

horizontal do gráfico. A transição das regiões de mesma resistência no eixo horizontal é mais rápida que no eixo vertical, indicando que pequenas variações no teor de CLETA modificam de forma significativa o valor da resistência à compressão, enquanto pequenas modificações no teor de calcário não produzem o mesmo efeito.

Figura 4.12 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 7 dias

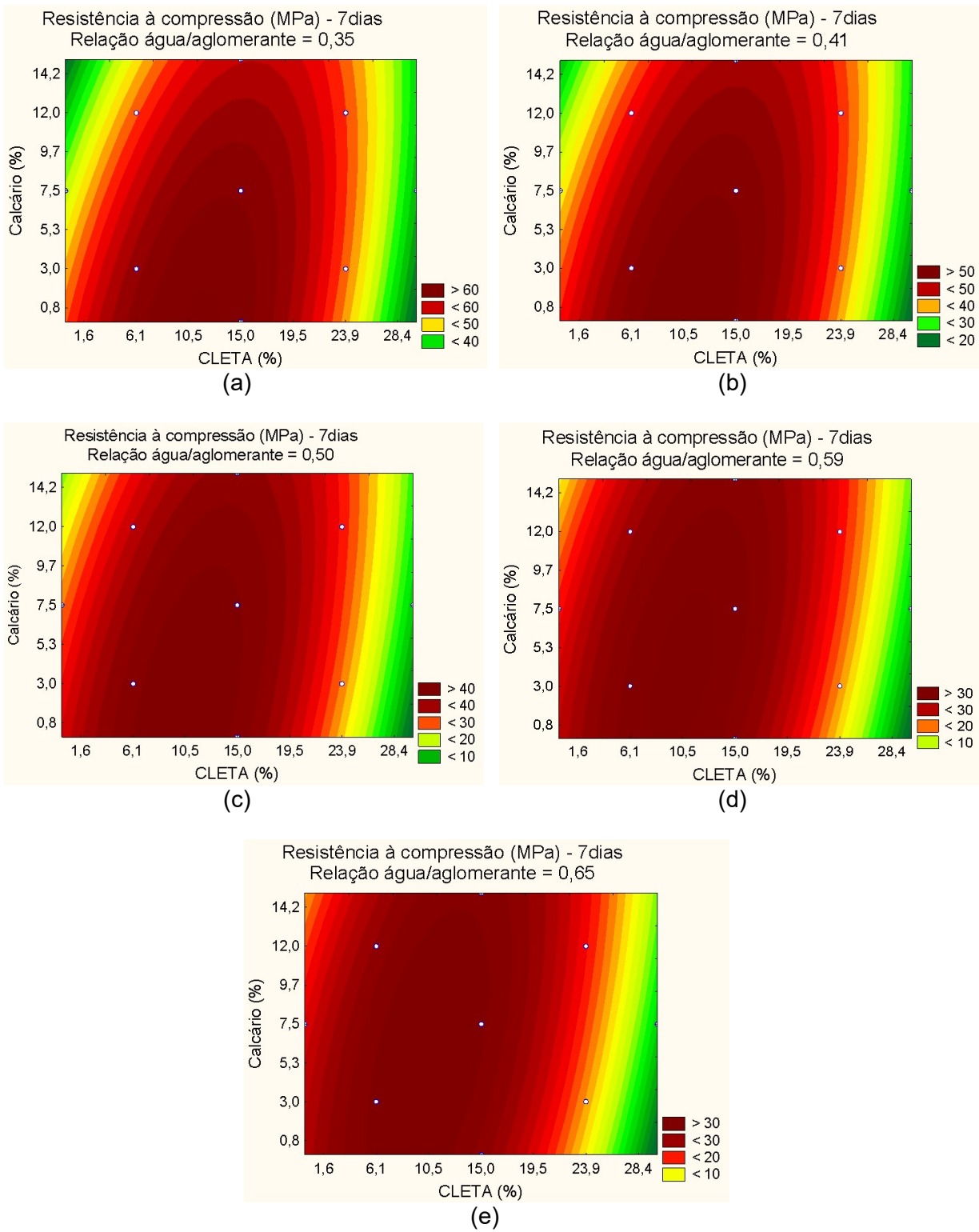


Fonte: Do autor.

Na Tabela 4.12 foi observado que os concretos com teor de calcário superior ao teor de CLETA apresentaram variações na resistência à compressão relativa em função da relação ag/agl. Enquanto a mistura nº 4 (com relação ag/agl=0,41) mostrou resistência à compressão relativa inferior a 100%, a mistura nº 8 (com relação ag/agl=0,59) apresentou resistência à compressão relativa de 112% resultante da interação positiva entre os fatores calcário e relação ag/agl, conforme observado nas Figuras 4.11 e 4.13.

Na Figura 4.14 são apresentados os valores ótimos de cada fator considerando os demais fatores com o valor fixo no ponto médio do intervalo utilizado. Dessa forma, considerando uma relação ag/agl de 0,50 e um teor de calcário de 7,5%, o teor ótimo de CLETA estaria situado em torno de 12%, embora o valor da resistência à compressão nesse ponto esteja muito próximo do valor obtido no ponto central do planejamento experimental, com o uso de 15% de CLETA.

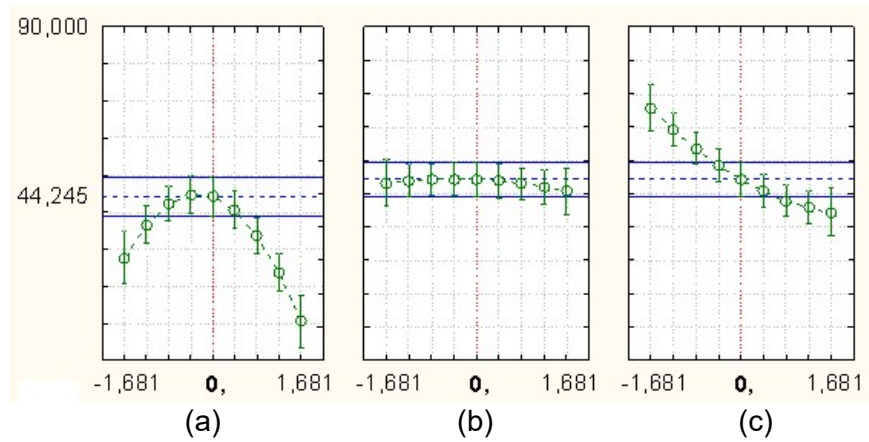
Figura 4.13 – Comportamento da resistência à compressão aos 7 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e)



Fonte: Do autor.



Figura 4.14 – Valores ótimos dos parâmetros CLETA (a), calcário (b) e relação ag/agl (c) para o modelo de resistência à compressão aos 7 dias

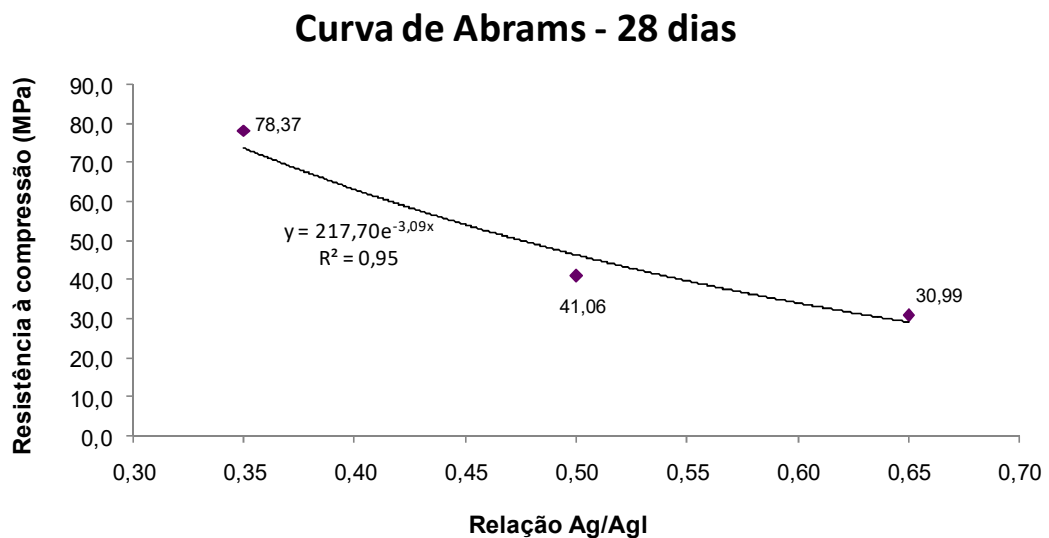


Fonte: Do autor.

#### 4.2.2. Resistência à compressão aos 28 dias

Na Figura 4.15 é apresentada a curva de Abrams para o concreto de referência aos 28 dias, onde o valor de  $R^2$  indica que 95% dos valores de resistência à compressão são explicados pela equação. Os valores da resistência à compressão aos 28 dias dos concretos produzidos com aglomerante composto de cimento Portland, CLETA e calcário são apresentados na Tabela 4.15.

Figura 4.15 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Tabela 4.15 – Valores de resistência à compressão aos 28 dias

Ensaio	Valores codificados			Valores reais			Resistência média à compressão (MPa)	CV (%)	% da Resistência de Referência
	X1	X2	X3	CLETA (%)	Calcário (%)	Ag/agl			
1	-1	-1	-1	6,1	3,0	0,41	59,31	1,58	97%
2	1	-1	-1	23,9	3,0	0,41	74,30	5,02	121%
3	1	1	-1	23,9	12,0	0,41	72,06	2,94	118%
4	-1	1	-1	6,1	12,0	0,41	49,23	0,68	80%
5	-1	-1	1	6,1	3,0	0,59	46,23	2,09	132%
6	1	-1	1	23,9	3,0	0,59	41,04	4,05	117%
7	1	1	1	23,9	12,0	0,59	41,53	2,54	118%
8	-1	1	1	6,1	12,0	0,59	44,35	3,48	126%
9	-1,681	0	0	0,0	7,5	0,50	40,58	3,14	99%
10	1,681	0	0	30,0	7,5	0,50	30,08	2,15	73%
11	0	-1,681	0	15,0	0,0	0,50	57,86	4,42	141%
12	0	1,681	0	15,0	15,0	0,50	55,25	2,14	135%
13	0	0	-1,681	15,0	7,5	0,35	89,16	1,51	114%
14	0	0	1,681	15,0	7,5	0,65	44,85	1,93	145%
15	0	0	0	15,0	7,5	0,50	60,38	1,61	147%
16	0	0	0	15,0	7,5	0,50	58,95	2,84	144%
17	0	0	0	15,0	7,5	0,50	58,09	2,06	141%

Fonte: Do autor.

Da mesma forma que aos 7 dias, a maioria das misturas apresentaram resistências à compressão aos 28 dias superiores aos concretos de referência. Em 4 ensaios os valores foram inferiores aos concretos de mesma relação ag/agl contendo apenas cimento Portland, porém 2 destes alcançaram o mínimo de 97% da resistência de referência. Os concretos contendo 15% de CLETA e relações ag/agl de 0,50 e 0,65 apresentaram as maiores resistências relativas aos 28 dias.

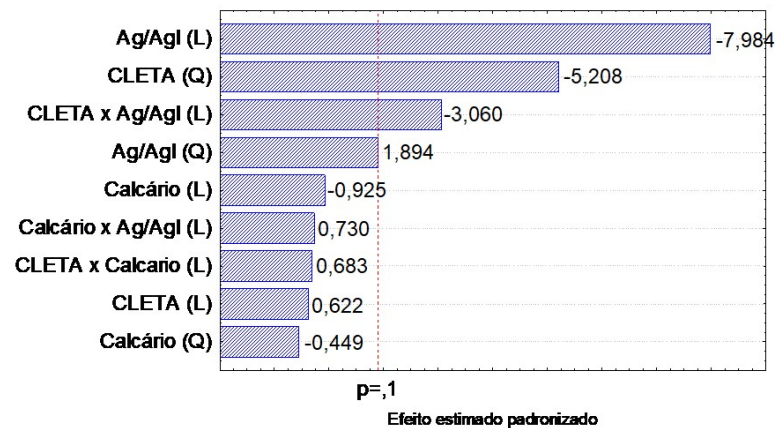
A partir da inserção dos resultados de 28 dias no software Estatística identificaram-se os fatores significativos na resistência à compressão nessa idade. Na Tabela 4.16 é apresentada a análise dos efeitos de cada fator, bem como os coeficientes de regressão do modelo e na Figura 4.16 é apresentado o Diagrama de Pareto com os efeitos de forma ordenada.

Tabela 4.16 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 28 dias

Termo do modelo	Coeficiente da regressão	pvalor
Média/Termo independente	59,0794	0,0000
CLETA – Linear	0,8910	0,5540
CLETA – Quadrático	-8,2210	0,0012
Calcário – Linear	-1,3254	0,3860
Calcário – Quadrático	-0,7094	0,6667
Relação Ag/AgI - Linear	-11,4447	0,0001
Relação Ag/AgI - Quadrático	2,9902	0,1000
Interação CLETA x Calcário	1,2788	0,5166
Interação CLETA x Relação Ag/AgI	-5,7294	0,0183
Interação Calcário x Relação Ag/AgI	1,3672	0,4890

Fonte: Do autor.

Figura 4.16 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Na Figura 4.16 observa-se que, para a resistência à compressão aos 28 dias, os fatores do modelo estatisticamente significativos são a relação ag/agl (termo linear e quadrático), o percentual de CLETA (termo quadrático) e a interação entre CLETA e a relação ag/agl (termo linear), ordenados de acordo com a significância, do maior para o menor.

A Tabela 4.17 apresenta a ANOVA da regressão, bem como o valor do coeficiente  $R^2$ . O valor de  $F_{\text{calculado}}$  superior ao valor de  $F_{\text{tabelado}}$  indica o ajuste do modelo aos dados observados e o valor do coeficiente de determinação  $R^2$  indica

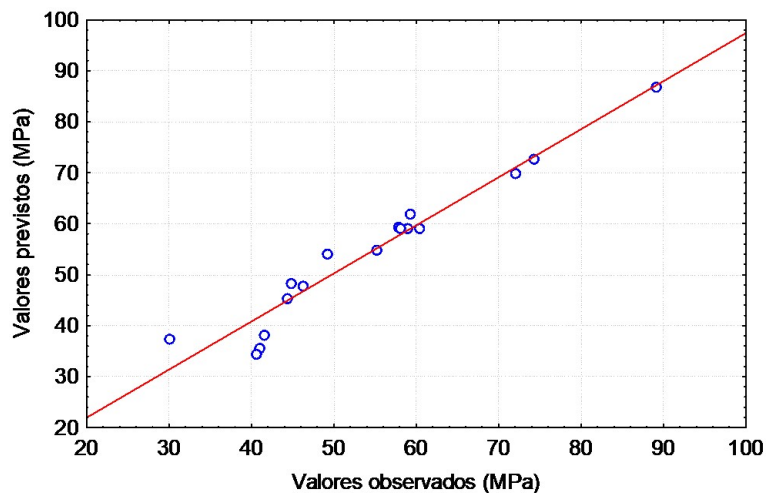
que 94,28% da variabilidade dos dados é explicada pelo modelo. Na Figura 4.17 é ilustrada a relação entre os valores previstos e observados.

Tabela 4.17 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 28 dias

	SQ	GL	MQ	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	p-valor	R <sup>2</sup>
<b>Regressão</b>	3239,1588	9	359,9065	12,83	2,72	0,0014	0,9428
<b>Erro</b>	196,3745	7	28,0535				
<b>Total</b>	3435,5333	16					

Fonte: Do autor.

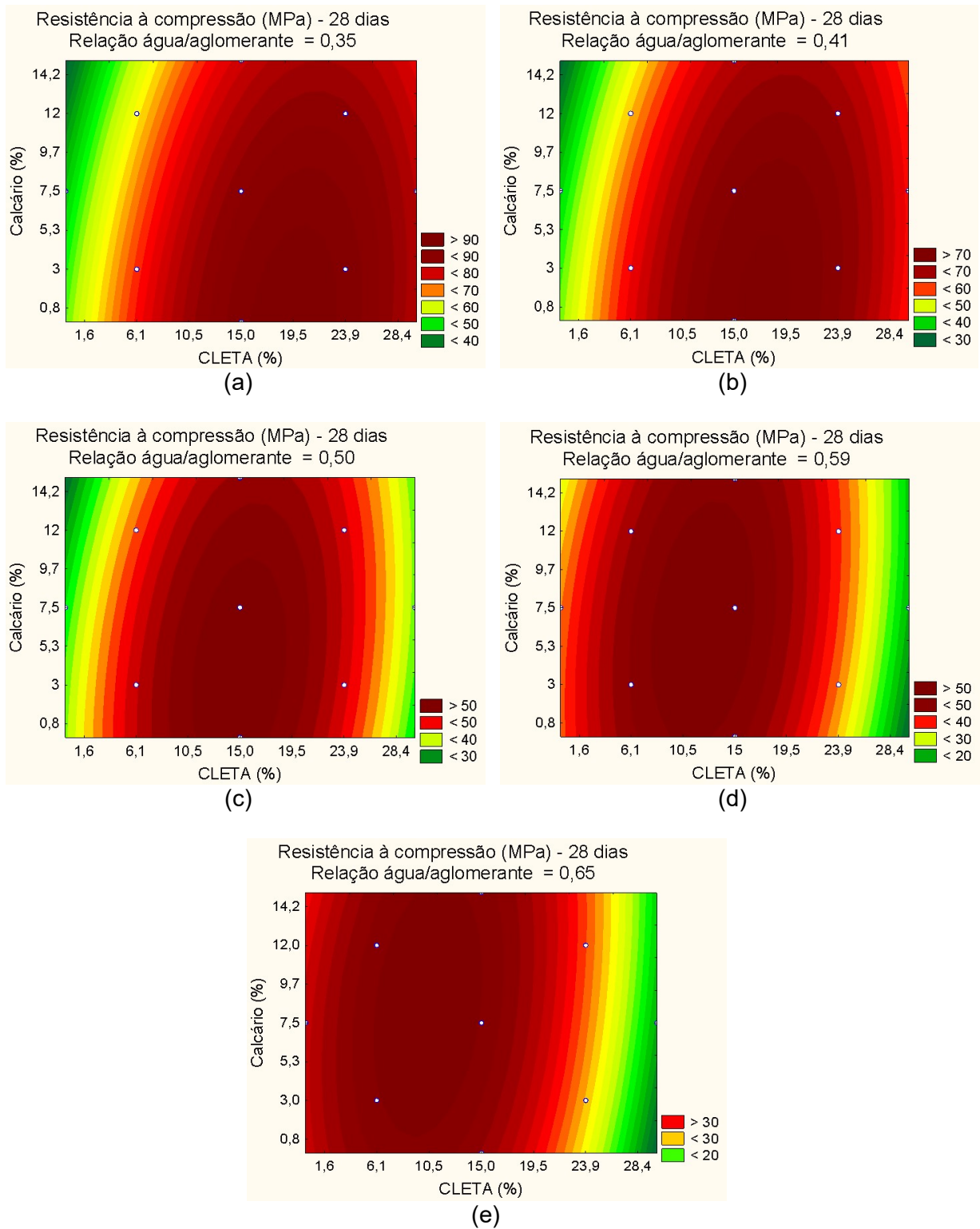
Figura 4.17 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Na Figura 4.18 são ilustradas as superfícies de resposta para o comportamento da resistência à compressão aos 28 dias em função dos fatores analisados. Da mesma forma, a relação ag/agl foi utilizada como fator fixo na geração das superfícies de resposta. Observa-se a redução dos valores de resistência à compressão aos 28 dias com o aumento da relação ag/agl. A região ótima de cada relação ag/agl reflete a interação entre o teor de CLETA e a relação ag/agl considerada significativa pelo modelo. Para menores relações ag/agl, o ponto ótimo de CLETA está situado em teores superiores aos observados aos 7 dias. Com o aumento da relação ag/agl ocorre um deslocamento da região de maior resistência para um teor de CLETA mais baixo.

Figura 4.18 – Comportamento da resistência à compressão aos 28 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e)



Fonte: Do autor.

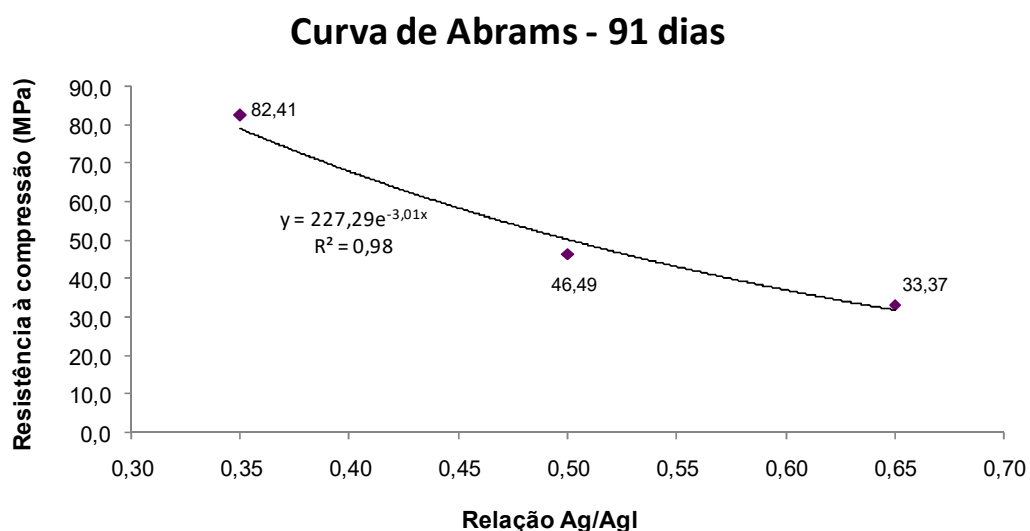
Da mesma forma que aos 7 dias, a transição das regiões de mesma resistência no eixo horizontal é mais rápida que no eixo vertical, refletindo que as

variações no teor de calcário não exercem efeito significativo na resistência à compressão aos 28 dias.

#### 4.2.3. Resistência à compressão aos 91 dias

Na Figura 4.19 é apresentada a curva de Abrams para a resistência à compressão do concreto de referência aos 91 dias. O valor de  $R^2$  indica que 98% dos valores de resistência à compressão são explicados pela equação.

Figura 4.19 – Curva de Abrams para o concreto de referência aos 91 dias



Fonte: Do autor.

O comportamento da resistência à compressão aos 91 dias dos concretos produzidos com aglomerante composto de cimento Portland, CLETA e calcário é apresentado na Tabela 4.18. Aos 91 dias, 14 misturas apresentaram resistências à compressão superiores aos concretos de referência. Apenas as misturas 1, 4 e 10 apresentaram valores de resistência à compressão inferiores aos concretos de mesma relação ag/agl contendo apenas cimento Portland, assim como ocorreu aos 28 dias. Os concretos contendo 15% de CLETA e relações ag/agl de 0,50 e 0,65 permaneceram apresentando as maiores resistências relativas na idade de 91 dias.

A partir da inserção dos resultados de 91 dias no software Estatística identificaram-se os fatores significativos na resistência à compressão nessa idade. Na Tabela 4.19 é apresentada a análise dos efeitos de cada fator e os coeficientes

de regressão do modelo e na Figura 4.20 é apresentado o Diagrama de Pareto com os efeitos de forma ordenada.

Tabela 4.18 – Valores de resistência à compressão aos 91 dias

Ensaio	Valores codificados			Valores reais			Resistência média à compressão (MPa)	CV (%)	% da Resistência de Referência
	X1	X2	X3	CLETA (%)	Calcário (%)	Ag/agl			
1	-1	-1	-1	6,1	3,0	0,41	64,08	2,03	97%
2	1	-1	-1	23,9	3,0	0,41	83,05	2,34	126%
3	1	1	-1	23,9	12,0	0,41	76,74	4,51	116%
4	-1	1	-1	6,1	12,0	0,41	56,97	2,38	86%
5	-1	-1	1	6,1	3,0	0,59	47,70	2,98	124%
6	1	-1	1	23,9	3,0	0,59	41,91	3,79	109%
7	1	1	1	23,9	12,0	0,59	42,50	1,73	111%
8	-1	1	1	6,1	12,0	0,59	45,62	1,99	119%
9	-1,681	0	0	0,0	7,5	0,50	49,55	3,63	107%
10	1,681	0	0	30,0	7,5	0,50	33,50	2,42	72%
11	0	-1,681	0	15,0	0,0	0,50	63,05	1,43	136%
12	0	1,681	0	15,0	15,0	0,50	57,13	4,36	123%
13	0	0	-1,681	15,0	7,5	0,35	98,77	5,06	120%
14	0	0	1,681	15,0	7,5	0,65	46,83	4,06	140%
15	0	0	0	15,0	7,5	0,50	63,28	2,30	136%
16	0	0	0	15,0	7,5	0,50	61,67	1,31	133%
17	0	0	0	15,0	7,5	0,50	61,16	1,70	132%

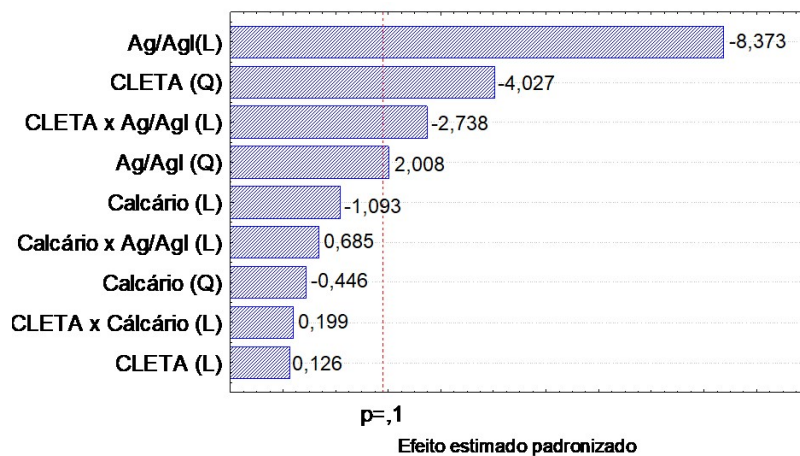
Fonte: Do autor.

Tabela 4.19 – Coeficientes de regressão para a resistência à compressão aos 91 dias

Termo do modelo	Coeficiente da regressão	pvalor
Média/Termo independente	62,0726	0,0000
CLETA – Linear	0,2094	0,9035
CLETA – Quadrático	-7,3859	0,0050
Calcário – Linear	-1,8212	0,3105
Calcário – Quadrático	0,8177	0,6692
Relação Ag/AgI - Linear	-13,9479	0,0001
Relação Ag/AgI - Quadrático	3,6829	0,0846
Interação CLETA x Calcário	0,4322	0,8482
Interação CLETA x Relação Ag/AgI	-5,9570	0,0290
Interação Calcário x Relação Ag/AgI	1,4910	0,5153

Fonte: Do autor.

Figura 4.20 – Diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 91 dias



Fonte: Do autor.

Na Figura 4.20 observa-se que, para a resistência à compressão aos 91 dias, os fatores do modelo estatisticamente significativos são a relação ag/agl (termo linear e quadrático), o percentual de CLETA (termo quadrático) e a interação entre CLETA e a relação ag/agl (termo linear), ordenados de acordo com a significância, do maior para o menor. A partir da comparação entre o diagrama de Pareto para as idades de 28 e 91 dias observa-se que os fatores com maior significância permanecem os mesmos para as duas idades. A Tabela 4.20 apresenta a ANOVA da regressão e o valor do coeficiente  $R^2$ :

Tabela 4.20 – Análise de variância – Resistência à compressão aos 91 dias

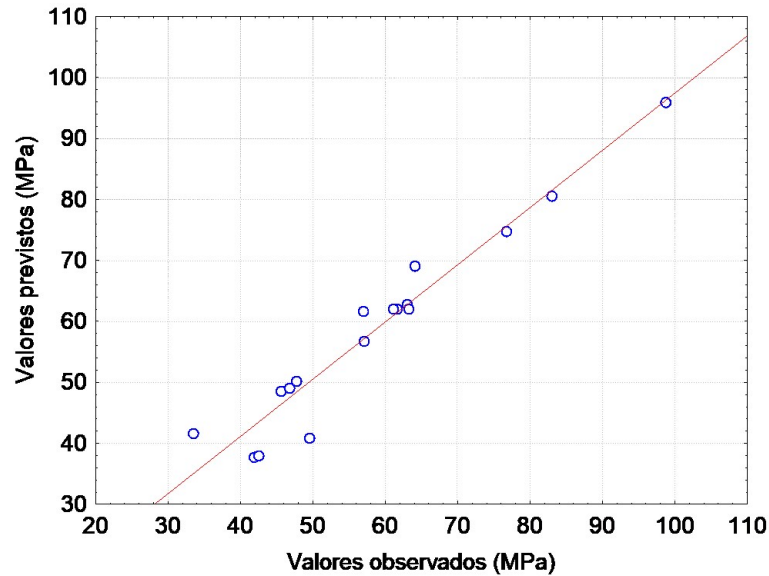
	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}}$	p-valor	$R^2$
<b>Regressão</b>	4042,7989	9	449,1999	11,86	2,72	0,0018	0,9384
<b>Erro</b>	265,2026	7	37,8861				
<b>Total</b>	4308,0015	16					

Fonte: Do autor.

O valor de  $F_{\text{calculado}}$  superior ao valor de  $F_{\text{tabelado}}$  indica o ajuste do modelo aos dados observados e o valor do coeficiente de determinação  $R^2$  indica que 93,84% da variabilidade dos dados é explicada pelo modelo. Na Figura 4.21 é ilustrada a relação entre os valores previstos e os observados.



Figura 4.21 – Valores previstos e observados de resistência à compressão aos 91 dias

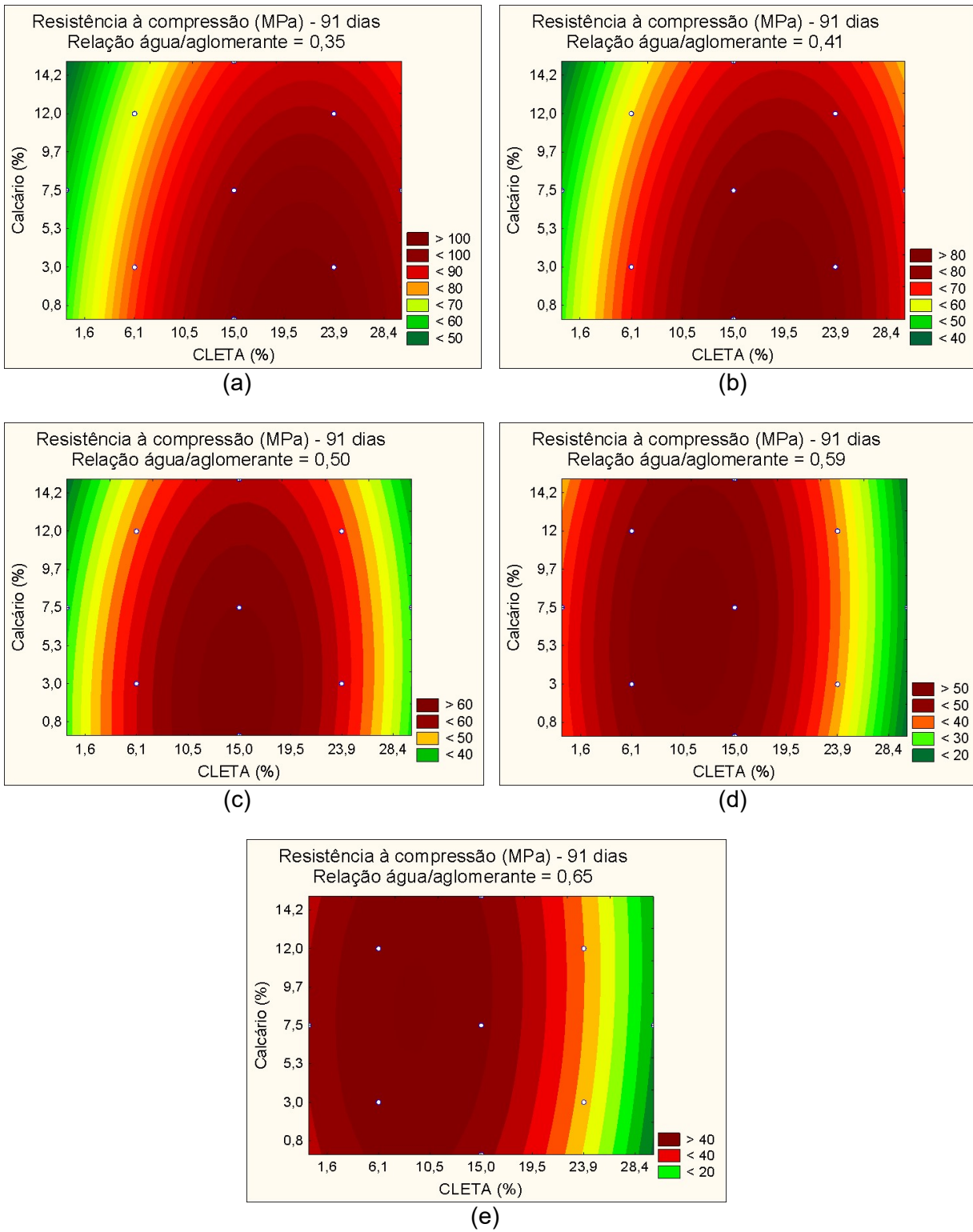


Fonte: Do autor.

Na Figura 4.22 são apresentadas as superfícies de resposta para o comportamento da resistência à compressão aos 91 dias em função dos fatores analisados. Observa-se a redução dos valores de resistência à compressão aos 91 dias com o aumento da relação ag/agl. Assim como ocorreu aos 28 dias, houve o deslocamento da região ótima de cada relação ag/agl, mostrando a interação entre o teor de CLETA e a relação ag/agl considerada significativa pelo modelo.

Para as relações ag/agl 0,35 e 0,41 o teor ótimo de CLETA está situado acima do ponto médio do planejamento experimental. Com o aumento da relação ag/agl ocorre o deslocamento da região de maior resistência para um teor de CLETA mais baixo. Para a relação ag/agl de 0,50, o teor ótimo de CLETA situa-se no ponto médio do planejamento. Para relações ag/agl mais altas, o teor ótimo de CLETA fica abaixo do ponto central. Aos 91 dias, o comportamento da resistência à compressão frente à variação no teor de calcário permanece o mesmo que aos 7 e 28 dias.

Figura 4.22 – Comportamento da resistência à compressão aos 91 dias para a relação ag/agl de 0,35 (a); 0,41 (b); 0,50 (c); 0,59 (d) e 0,65 (e)

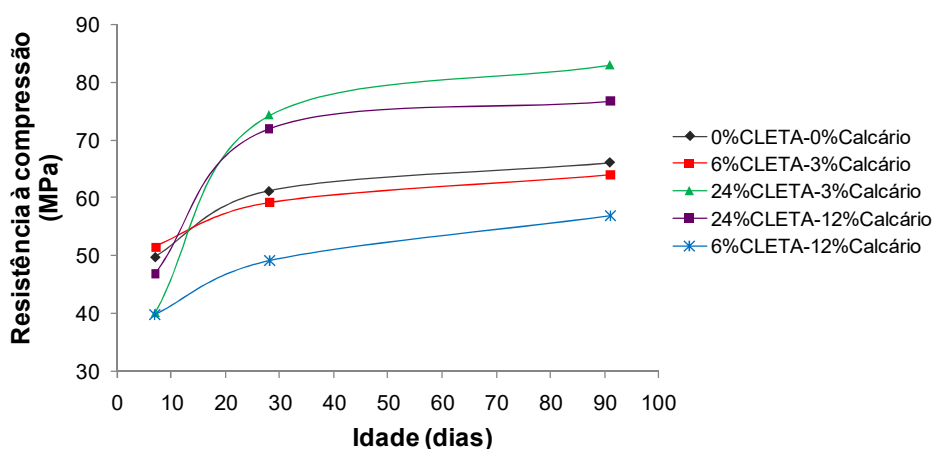


Fonte: Do autor.

#### 4.2.4. Evolução da resistência à compressão com a idade

A fim de observar a evolução da resistência à compressão com a idade, as misturas que compõem o planejamento experimental foram agrupadas de acordo com a relação ag/agl. Na Figura 4.23 é ilustrada a evolução da resistência à compressão para a relação ag/agl 0,41, onde observa-se que os concretos com 24% de CLETA, independente da quantidade de calcário, apresentaram resistência à compressão inferior ao concreto de referência aos 7 dias. Esse comportamento muda no decorrer do tempo e aos 28 e 91 dias ambos os concretos apresentaram resistência à compressão superior à mistura de referência. A partir dos 28 dias, a menor quantidade de cimento nas misturas com 12% de calcário se reflete na menor resistência em relação à mistura contendo 3% de calcário.

Figura 4.23 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,41



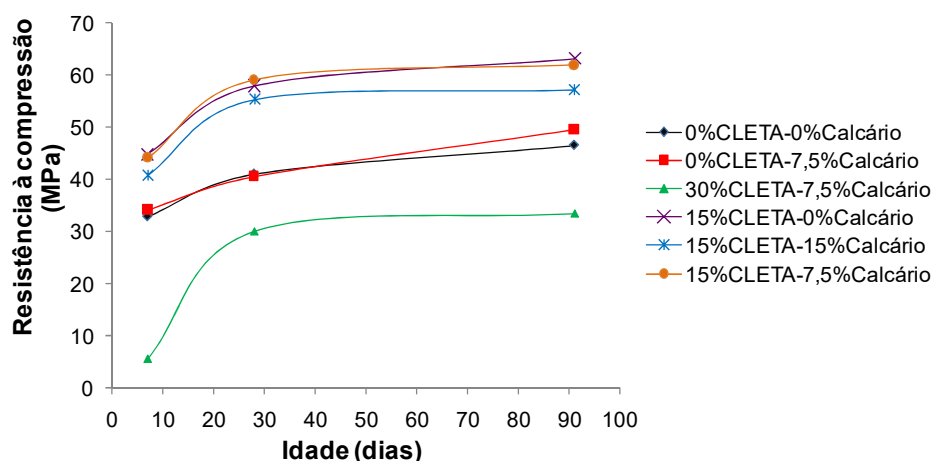
Fonte: Do autor.

Os concretos contendo 6% de CLETA apresentaram um crescimento menos acentuado da resistência. Somente aos 7 dias a mistura com 6% de CLETA + 3% de calcário mostrou resistência à compressão superior ao concreto de referência. O comportamento do concreto contendo 3% de calcário é semelhante à mistura de referência devido ao baixo teor de substituição total (9%). Para a mistura contendo 12% de calcário o ganho de resistência é mais baixo e a formação de carboaluminatos deixaria de ser favorecida devido ao excesso de calcário em relação à fonte de aluminatos (CLETA), de modo que a atuação do efeito físico do

calcário não seria suficiente para compensar o efeito de diluição do cimento (GARTNER; HIRAO, 2015; RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2014)

Na Figura 4.24 é apresentada a evolução da resistência à compressão com a idade para a relação ag/agl 0,50, onde é possível observar que os concretos com 15% de CLETA apresentaram resistência à compressão superior ao concreto de referência dos 7 aos 91 dias e o maior incremento de resistência ocorrendo entre os 7 e 28 dias. A pequena diferença entre o concreto com 15% de CLETA e com 15% de CLETA + 7,5% de calcário indica o efeito sinérgico entre as duas adições, que compensa o menor teor de cimento na segunda mistura. Porém, essa compensação é menor quando maiores teores de substituição de cimento são utilizados, como no caso da mistura contendo 15% de CLETA + 15% de calcário.

Figura 4.24 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,50

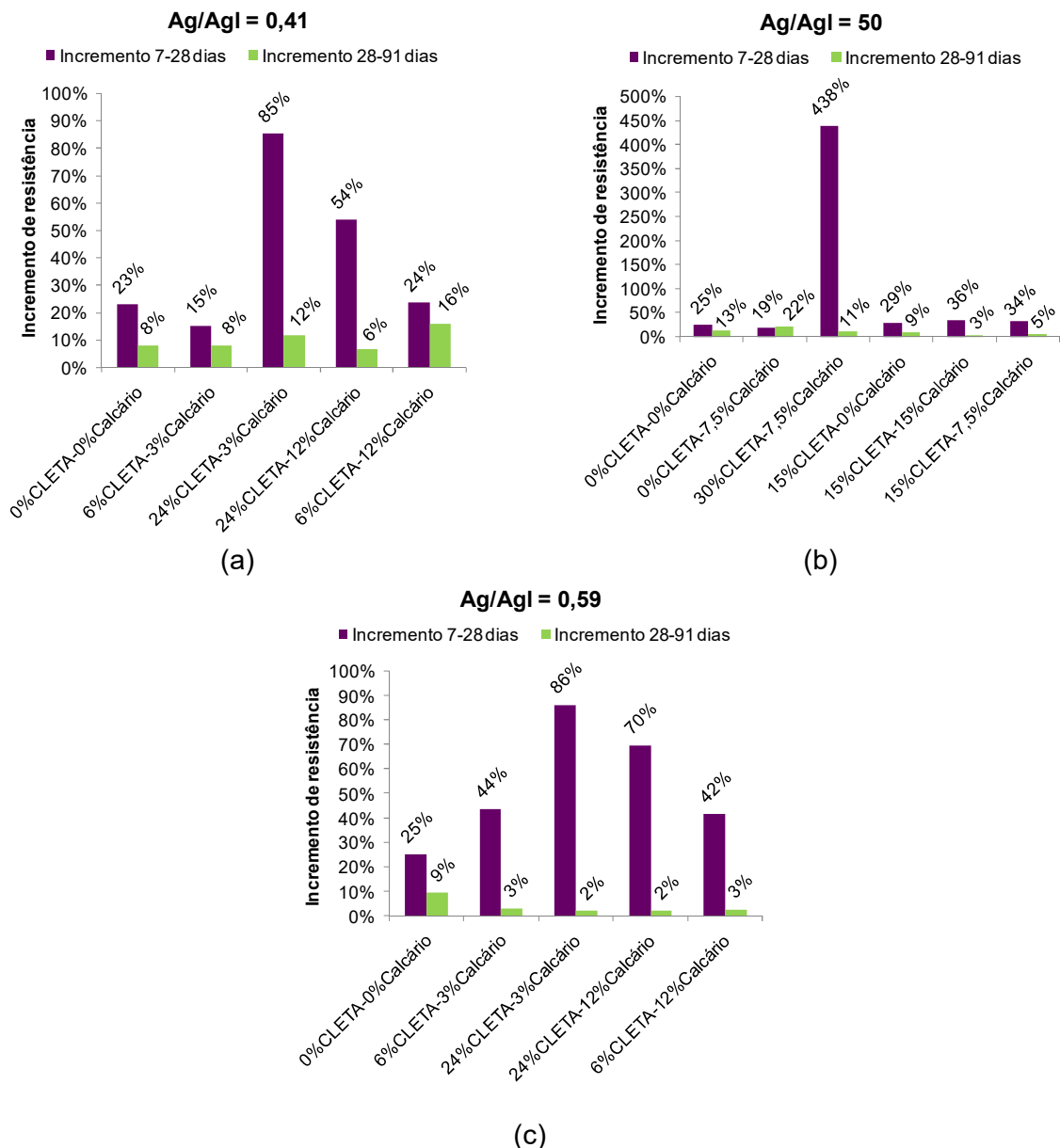


Fonte: Do autor.

A mistura contendo apenas 7,5% de calcário apresentou comportamento muito semelhante ao concreto de referência em todas as idades, mostrando que apesar de o calcário não ser considerado significativo do ponto de vista estatístico na resistência do concreto, o seu uso até determinado teor é vantajoso se o critério econômico for considerado, visto que resistências similares foram obtidas com economia de 7,5% de cimento. Dessa forma, o efeito do calcário deve ser analisado considerando o efeito de diluição, visto que a parte mais reativa do sistema é substituída por um material menos reativo (MACHNER *et al.*, 2017).

Os maiores incrementos de resistência foram observados entre 7 e 28 dias e nas misturas com teores de CLETA mais elevados, conforme a Figura 4.25.

Figura 4.25 – Percentual de incremento na resistência à compressão entre 7-28 dias e 28-91 dias para as relações ag/agl 0,41 (a), 0,50 (b) e 0,59 (c)



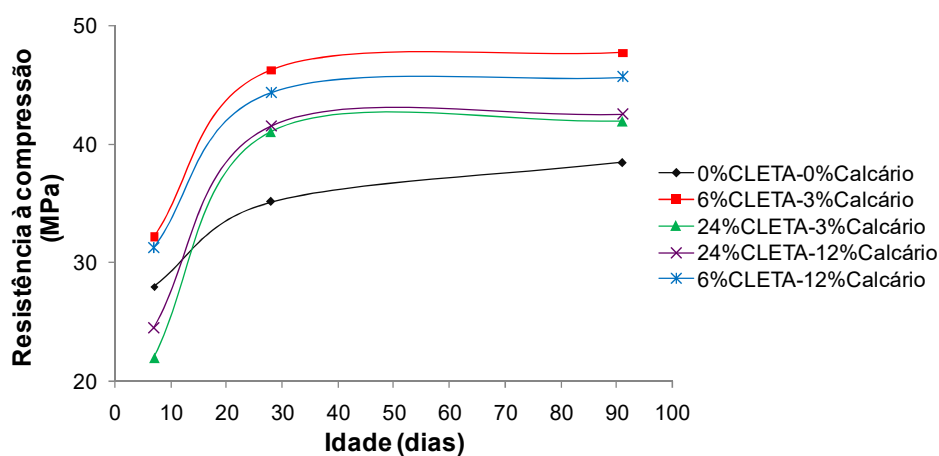
Fonte: Do autor.

O concreto contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou a menor resistência à compressão entre todas as misturas do planejamento experimental. Algumas particularidades dessa mistura serão avaliadas com maiores detalhes no estudo em pasta. Apesar dos valores absolutos reduzidos, essa mistura mostrou comportamento similar às misturas com o teor mais elevado de CLETA e relação

ag/agl de 0,41. Nas misturas com maiores teores de substituição de cimento Portland, a disponibilidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  para a reação pozolânica também é menor. Dessa forma, a reação pozolânica se processa de maneira gradativa, à medida que o progresso da hidratação do cimento Portland fornece  $\text{Ca(OH)}_2$  ao sistema.

Na Figura 4.26 é ilustrada a evolução da resistência à compressão com a idade para a relação ag/agl de 0,59.

Figura 4.26 – Evolução da resistência à compressão dos concretos com ag/agl=0,59



Fonte: Do autor.

Na Figura 4.26 observa-se que os concretos contendo 24% de CLETA apresentaram resistência à compressão inferior ao concreto de referência aos 7 dias. Esse comportamento muda no decorrer do tempo e aos 28 e 91 dias ambos os concretos apresentaram resistência à compressão superior à referência. Os concretos contendo 6% de CLETA apresentaram um crescimento menos acentuado da resistência entre as idades, mas diferente do que ocorreu na relação ag/agl de 0,41, os valores de resistência à compressão para essas misturas superaram o valor de referência a partir dos 7 dias.

A partir dos resultados de resistência à compressão, percebe-se que o desempenho das adições varia com a relação ag/agl da mistura. Sabe-se que com uma relação ag/agl reduzida, nem todo o cimento na mistura participa de reações de hidratação e para valores de ag/agl menores que 0,38 uma parte do cimento não-hidratado permanece no sistema (TAYLOR, 1990). Dessa forma, em baixas relações

ag/agl a contribuição do efeito físico da adição tende a ser mais significativa do que a reação pozolânica (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003). Além disso, a elevada superfície específica da adição pode levar à sua aglomeração na mistura dificultando o contato com a água e reduzindo a reatividade, situação que se intensifica em baixas relações ag/agl (PERLOT; ROUGEAU; DEHAUDT, 2013).

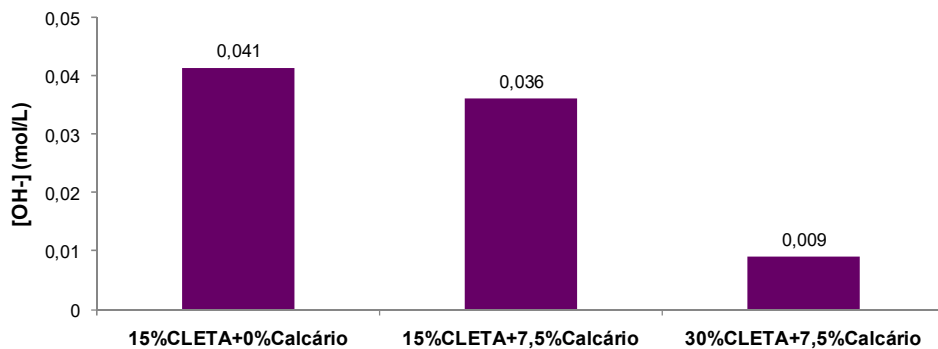
#### 4.2.5. Estudo de ativação química

O resultado de resistência à compressão da mistura número 10 (30% de CLETA + 7,5% de calcário) do planejamento experimental despertou interesse principalmente na idade de 7 dias, pelo valor reduzido em relação às demais misturas. Sabe-se que um dos principais parâmetros que governa os mecanismos das reações de hidratação nas primeiras idades é o pH da solução (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Neste sentido, foi realizada uma investigação adicional que consistiu na medição do pH e da condutividade elétrica de pastas confeccionadas com a mesma proporção entre os aglomerantes de alguns concretos do planejamento experimental. A fim de eliminar a influência da relação ag/agl foram escolhidas pastas com a mesma relação da mistura número 10. As medidas foram feitas a partir de amostras coletadas 10 minutos após a mistura do aglomerante com a água. A pasta foi misturada com água deionizada na proporção 1:1 e submetida à agitação eletromagnética por 1 hora. A medição do pH e condutividade foi efetuada com auxílio da sonda multiparâmetro, conforme descrito no item 3.5.5 e os resultados são apresentados na Tabela 4.21. A partir dos valores de pH foram calculadas as concentrações de íons [OH<sup>-</sup>] nas misturas, conforme apresentado na Figura 4.27.

Tabela 4.21 – pH e condutividade das pastas no estado fresco

<b>Proporções de adição</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade (μS/cm)</b>
15%CLETA+0%Calcário	12,618	13230,7
15%CLETA+7,5%Calcário	12,558	11879,3
30%CLETA+7,5%Calcário	11,957	3474,6

Fonte: Do autor.

Figura 4.27 – Concentração de íons  $\text{OH}^-$  em pastas com diferentes teores de adição

Fonte: Do autor.

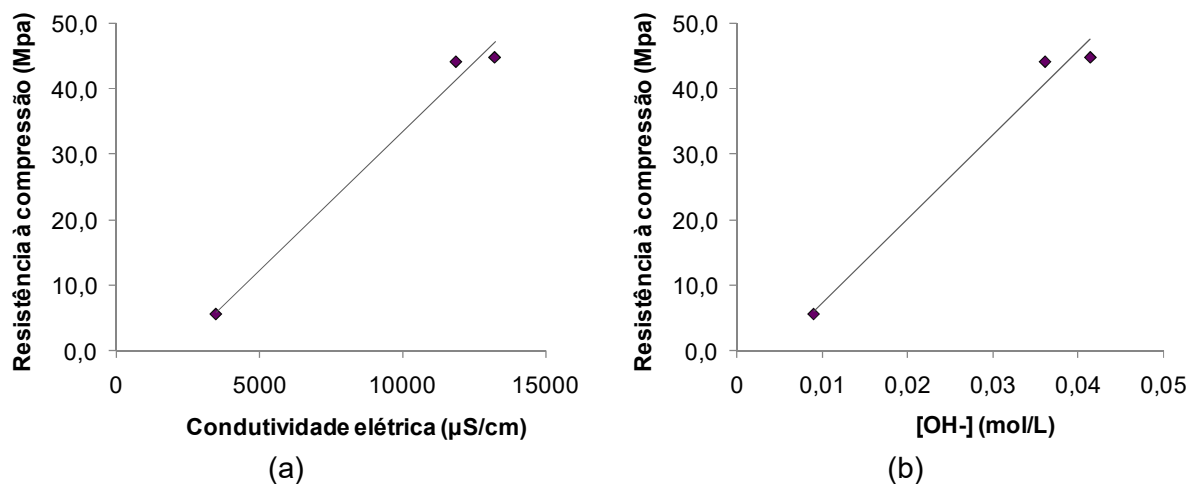
Quando a água entra em contato com as partículas de cimento, íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  são rapidamente liberados elevando o pH da solução a valores superiores a 12 em poucos minutos. Esse valor de pH caracteriza um ambiente alcalino que favorece o progresso das reações (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Observa-se que conforme ocorre o aumento no teor de substituição do cimento, ocorre uma diminuição do pH e da concentração de íons  $\text{OH}^-$  em solução, de modo que a mistura contendo 30% de CLETA e 7,5% de calcário possui uma concentração de íons  $\text{OH}^-$  de 4 a 5 vezes menor que as demais misturas.

O pH governa a dissolução das fases do aglomerante, de modo que o valor do pH possui relação com a condutividade elétrica da solução. Na Figura 4.28 observa-se a relação entre resistência à compressão dos concretos aos 7 dias cujos aglomerantes são compostos pelas misturas avaliadas e os valores do pH e condutividade no momento da mistura.

Na Figura 4.28 observa-se a correspondência dos valores de resistência à compressão com os valores de condutividade elétrica e a concentração de íons  $\text{OH}^-$ . Uma das alternativas para compensar a redução no pH decorrente do uso de adições minerais é o emprego de ativadores químicos. Para testar o efeito de diferentes ativadores foi realizado um estudo em argamassa, sendo que a composição do aglomerante utilizada foi a mesma do ensaio número 10 (62,5% de cimento Portland + 30% de CLETA + 7,5% de calcário).



Figura 4.28 – Relação entre resistência à compressão com a condutividade elétrica (a) e a concentração de íons  $[OH^-]$  da pasta.



Fonte: Do autor.

Os tipos de ativadores e os respectivos teores foram escolhidos com base na revisão de literatura e norteados por critérios como: contribuição na resistência mecânica aos 7 dias, custo do material e impacto na consistência da mistura. Este último se deve ao fato que alguns ativadores químicos provocam redução na trabalhabilidade do concreto, de modo que os benefícios de sua utilização podem não compensar o aumento no consumo de aditivos plastificantes e superplastificantes para manter a mesma consistência (LÜBECK *et al.*, 2012).

Foram escolhidos ativadores do grupo dos hidróxidos e dos sulfatos. Os teores de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) foram calculados em base molar, considerando a massa molar da sílica ( $SiO_2$ ), a quantidade de sílica presente nas adições e a massa molar do NaOH. Foram escolhidas as concentrações de 0,2M e 0,4M para o NaOH e 0,2M para o KOH. Como esta última resultou em aumento considerável no teor de aditivo superplastificante, a concentração de 0,4M de KOH não foi avaliada.

Os teores de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) e sulfato de cálcio (gesso comercial) foram utilizados como percentual de massa do aglomerante total. Para o  $Na_2SO_4$  foram testados teores de 0,5%, 1% e 2%. Teores mais elevados não foram testados em função do aumento no consumo de aditivo superplastificante. Para o gesso foram utilizados os teores de 2% e 4%. A medida de consistência padrão para

determinar o consumo de aditivo superplastificante das argamassas com ativador foi o espalhamento obtido em mesa para índice de consistência para a argamassa contendo apenas cimento Portland, com relação ag/agl de 0,50. Os procedimentos de mistura, moldagem e avaliação da consistência foram realizados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996).

Nas Tabelas 4.22 e 4.23 são apresentados os resultados de resistência à compressão aos 7 dias e o consumo de aditivo das argamassas produzidas com os diferentes ativadores.

Tabela 4.22 – Resistência à compressão e consumo de aditivo superplastificante para argamassas com ativadores do tipo hidróxido

Concentração	0,2M		0,4M		
	Tipo de ativador	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)
NaOH		16,57	1,1%	17,09	1,3%
KOH		16,51	1,6%	-	-

Fonte: Do autor.

Legenda: RC<sub>7</sub> – resistência à compressão aos 7 dias; SP – aditivo superplastificante.

Tabela 4.23 – Resistência à compressão e consumo de aditivo superplastificante para argamassas com ativadores do tipo sulfato

Teor	0,50%		1%		2%		4%		
	Tipo de ativador	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		29,40	1%	29,53	1%	30,48	2%	-	-
Gesso		-	-	-	-	39,61	0,9%	42,08	1,0%

Fonte: Do autor.

Legenda: RC<sub>7</sub> – resistência à compressão aos 7 dias; SP – aditivo superplastificante.

Para as argamassas contendo ativador à base de hidróxidos, os melhores resultados de resistência à compressão foram obtidos com o uso de NaOH, que também apresentou menor consumo de aditivo superplastificante. Para as argamassas contendo ativador à base de sulfatos, os melhores resultados de resistência à compressão com menor consumo de aditivo superplastificante foram observados nas argamassas contendo gesso.

O consumo de aditivo superplastificante das argamassas foi o necessário para que a moldagem fosse realizada em igualdade de consistência com a argamassa de referência, contendo apenas cimento Portland. Porém, há diferença entre o consumo de aditivo superplastificante exigido para atender os critérios de consistência de argamassas e de concretos. Em argamassas, o critério de consistência geralmente adotado é que a argamassa com adição tenha o mesmo espalhamento da argamassa de referência (com tolerância de  $\pm 10\text{mm}$ ) enquanto que no concreto, o critério é um valor pré-determinado para o abatimento.

Dessa forma, os ativadores que obtiveram melhores resultados em cada categoria foram testados no concreto referente ao ensaio número 10 do planejamento experimental. No caso dos ativadores do tipo hidróxido, foi escolhida a concentração molar de 0,2M de NaOH, que apresentou menor consumo de aditivo superplastificante na argamassa e resultado de resistência à compressão muito próximo ao da concentração de 0,4M. No caso dos ativadores do tipo sulfato, foram escolhidos os teores de 2 e 4% de gesso, por apresentarem as maiores resistências à compressão com menores consumos de aditivos em comparação com o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os resultados de resistência à compressão aos 7 dias e o consumo de aditivo superplastificante dos concretos com e sem o uso dos ativadores é apresentado na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Resistência à compressão e consumo de aditivo para os concretos com ativador químico

Proporções de adição	Ativador	RC <sub>7</sub> (MPa)	SP (%)
30% CLETA + 7,5% Calcário	-	5,59	0,50%
30% CLETA + 7,5% Calcário	Gesso - 2%	38,41	0,50%
30% CLETA + 7,5% Calcário	Gesso - 4%	42,05	0,60%
30% CLETA + 7,5% Calcário	0,2M NaOH	33,65	1,20%

Fonte: Do autor.

Legenda: RC<sub>7</sub> – resistência à compressão aos 7 dias; SP – aditivo superplastificante.

Como o uso de alguns ativadores aumentou a demanda de aditivo para manter a consistência padrão, foi realizada uma estimativa de custo, com base nos valores unitários dos materiais utilizados no presente estudo e no consumo dos diferentes materiais para auxiliar na avaliação da viabilidade dos ativadores químicos. Como todas as misturas possuem a mesma quantidade de CLETA e

calcário, o custo referente a estes materiais não foi considerado. Os resultados são apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Análise de custo dos concretos com ativador

Ensaio		REFERÊNCIA	30% CLETA + 7,5% Calcário	30% CLETA + 7,5% Calcário + 2% Gesso	30% CLETA + 7,5% Calcário + 4% Gesso	30% CLETA + 7,5% Calcário + 0,2M NaOH
CONSUMO DE MATERIAIS POR M <sup>3</sup> (kg)	Cimento	355,49	222,18	222,18	222,18	222,18
	CLETA	0,00	106,65	106,65	106,65	106,65
	Calcário	0,00	26,66	26,66	26,66	26,66
	Areia	750,07	728,21	728,21	728,21	728,21
	Brita	1062,90	1062,90	1062,90	1062,90	1062,90
	Aditivo plastificante	0,00	3,55	3,55	3,55	3,55
	Aditivo superplastificante	0,00	1,78	1,78	2,13	4,27
	Ativador químico	0,00	0,00	7,11	14,22	6,72
CUSTOS UNITÁRIOS (R\$/kg)	Cimento	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
	Areia	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	Brita	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	Aditivo plastificante	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92
	Aditivo superplastificante	10,25	10,25	10,25	10,25	10,25
	Ativador químico	0,00	0,00	5,00	5,00	17,00
<b>CUSTO/M<sup>3</sup> (R\$)</b>		296,09	237,39	272,94	312,08	377,15
<b>RESISTÊNCIA AOS 7 DIAS</b>		32,97	5,59	38,41	42,05	33,65
<b>CUSTO/MPa (R\$)</b>		<b>8,98</b>	<b>42,47</b>	<b>7,11</b>	<b>7,42</b>	<b>11,21</b>

Fonte: Do autor.

A partir da Tabela 4.25 observa-se que alguns ativadores apresentaram um custo por metro cúbico inferior ao concreto de referência. Porém, como houve variação nos valores de resistência a compressão dos diferentes concretos, foi calculado também o custo por unidade de resistência, com base na resistência à compressão aos 7 dias alcançada por cada concreto.

Os resultados mostram que os concretos contendo gesso apresentaram os menores custos por unidade de resistência, sendo o mesmo escolhido como ativador nas etapas seguintes da pesquisa. Teores adicionais de gesso não foram testados em função da pequena diferença entre os resultados de resistência à compressão obtidos com 2 e 4% de gesso, conforme observado na Tabela 4.24. Além disso, o uso de teores muito elevados de uma fonte de sulfato de cálcio pode

levar a problemas como falsa pega (AÏTCIN, 2016; TAYLOR, 1990) e problemas relacionados a reações de expansão (ANTONI *et al.*, 2012; TAYLOR, 1990), além de mudança na composição das fases hidratadas.

O aumento no teor de sulfato de cálcio no aglomerante leva a maiores relações Sulfato/Silica (S/Si) no C–S–H, resultando em uma redução do teor de água nesse composto, com efeito negativo na resistência mecânica. Dessa forma, o aumento na quantidade de gesso até um teor ótimo resulta no aumento da resistência à compressão devido ao maior volume de etringita que se forma a partir da reação entre sulfato e alumínio. Aumentando esse teor, a resistência à compressão é afetada pela redução da densidade do C-S-H e a contribuição da etringita é compensada por uma diminuição no teor de água e no volume de C–S–H, (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ZAJAC *et al.*, 2014).

#### **4.2.6. Resistência à compressão dos traços adicionais**

As superfícies de resposta que representam os modelos ajustados para a resistência à compressão em cada idade mostraram que o teor de 15% de CLETA situou-se dentro da zona ótima em todas as idades. Dessa forma, as misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário foram escolhidas para a realização dos ensaios em pastas. A partir da mistura de referência e da mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário (com 3 relações ag/agl no planejamento experimental) foram construídas as curvas de Abrams para a resistência à compressão, expressas no formato  $R_c = A/B^{w/b}$  e curvas de consumo de cimento Portland no formato  $C=D/E^{w/b}$ , onde A, B, D e E representam coeficientes determinados pelo método dos mínimos quadrados. As curvas do concreto contendo 15% de CLETA também foram construídas, sendo necessária a moldagem adicional das misturas com relação ag/agl de 0,35 e 0,65.

Os concretos contendo 24% de CLETA + 12% de calcário apresentaram resistências à compressão superiores à mistura de referência aos 28 dias. Essa composição de aglomerante também foi escolhida para o estudo em pasta, a fim de analisar as mudanças na hidratação para maiores teores de substituição. Para obter as curvas de Abrams e de consumo de cimento dessa mistura, foram moldados concretos nas relações ag/agl de 0,35, 0,50 e 0,65.

Devido ao desenvolvimento de resistência mais lento da mistura com 30% de CLETA + 7,5% de calcário, essa mistura também foi avaliada pelo estudo em pasta. Para avaliar a influência do uso do gesso, foram adicionados teores de 2 e 4% de gesso em relação à massa de aglomerante. Para obter as curvas de Abrams e de consumo de cimento dessas misturas foi necessário realizar as moldagens adicionais nas relações ag/agl de 0,35 e 0,65. Na Tabela 4.26 é apresentado o consumo de material por m<sup>3</sup> de concreto para os concretos cujas composições de aglomerante também serão avaliadas no estudo em pasta.

Tabela 4.26 – Consumo de materiais por m<sup>3</sup> de concreto

MISTURA	RELAÇÃO AG/AGL	CONSUMO POR M <sup>3</sup> DE CONCRETO									
		AGLOMERANTE	CIMENTO	CLETA	CALCÁRIO	AREIA	BRITA	AGUA	ADITIVO PLASTIFICANTE	ADITIVO SUPERPLAST.	ATIVADOR
REFERÊNCIA	0,35	480,69	480,69	0,00	0,00	648,93	1081,54	168,24	4,81	0,00	0,00
	0,50	355,49	355,49	0,00	0,00	750,07	1062,90	177,74	0,00	0,00	0,00
	0,65	282,04	282,04	0,00	0,00	812,28	1049,20	183,33	0,00	0,00	0,00
15% CLETA	0,35	480,69	408,58	72,10	0,00	635,97	1081,54	168,24	4,81	2,88	0,00
	0,50	355,49	302,16	53,32	0,00	740,49	1062,90	177,74	3,55	0,00	0,00
	0,65	282,04	239,74	42,31	0,00	804,68	1049,20	183,33	1,13	0,00	0,00
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	480,69	372,53	72,10	36,05	632,32	1081,54	168,24	4,81	2,88	0,00
	0,50	355,49	275,50	53,32	26,66	737,79	1062,90	177,74	2,84	0,00	0,00
	0,65	282,04	218,58	42,31	21,15	802,54	1049,20	183,33	1,13	0,00	0,00
24% CLETA + 12 % Calcário	0,35	480,69	308,12	114,88	57,68	622,44	1081,54	168,24	4,81	5,77	0,00
	0,50	355,49	227,87	84,96	42,66	730,48	1062,90	177,74	3,55	1,42	0,00
	0,65	282,04	180,79	67,41	33,85	796,74	1049,20	183,33	2,82	0,00	0,00
30% CLETA + 7,5 % Calcário	0,35	480,69	300,43	144,21	36,05	619,36	1081,54	168,24	4,81	6,73	0,00
	0,50	355,49	222,18	106,65	26,66	728,21	1062,90	177,74	3,55	1,78	0,00
	0,65	282,04	176,28	84,61	21,15	794,94	1049,20	183,33	2,82	0,00	0,00
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 2% Gesso	0,35	480,69	300,43	144,21	36,05	619,36	1081,54	168,24	4,81	7,21	9,61
	0,50	355,49	222,18	106,65	26,66	728,21	1062,90	177,74	3,55	1,78	7,11
	0,65	282,04	176,28	84,61	21,15	794,94	1049,20	183,33	2,82	0,00	5,64
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 4% Gesso	0,35	480,69	300,43	144,21	36,05	619,36	1081,54	168,24	4,81	9,61	19,23
	0,50	355,49	222,18	106,65	26,66	728,21	1062,90	177,74	3,55	2,13	14,22
	0,65	282,04	176,28	84,61	21,15	794,94	1049,20	183,33	2,82	0,56	11,28

Fonte: Do autor.

Da mesma forma que para os concretos do planejamento experimental, a resistência à compressão foi avaliada nas idades de 7, 28 e 91 dias, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.27, juntamente com os coeficientes de variação. Aos 7 dias, as pastas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário atingiram resistências à compressão superiores à mistura de referência em todas as relações ag/agl. As resistências dessas duas misturas para uma mesma relação ag/agl foram muito semelhantes, embora o teor de cimento seja mais reduzido na mistura contendo calcário. Esse comportamento indica a sinergia entre a CLETA e o calcário, conforme já observado por outros autores que estudaram o calcário em conjunto com a argila calcinada (ALVAREZ *et al.*, 2017; MEDJIGBODO *et al.*, 2018; MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017).

Da mesma forma que ocorreu no planejamento experimental, a mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou os menores resultados de resistência à compressão. De acordo com Duan *et al.* (2013b), uma grande quantidade de adições (geralmente mais de 30% em substituição ao cimento) pode levar a menor resistência inicial devido ao menor teor de cimento e à baixa alcalinidade do meio, resultante do menor teor de álcalis e das reações pozolânicas que consomem o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Para as demais misturas, os valores de resistência à compressão aos 7 dias foram semelhantes ou superiores à mistura de referência, exceto para a relação ag/agl de 0,35. No caso de baixas relações ag/agl, o efeito de diluição provocado pelo uso de adições menos reativas contribui para que mais água esteja disponível para a hidratação do cimento, aumentando o grau de reação. Porém, a partir de um determinado percentual (que vai depender do tipo de material e das características da mistura) esses efeitos não são capazes de compensar a redução no conteúdo de cimento, o que causa efeitos negativos como redução na resistência à compressão e formação de uma estrutura de poros com maiores diâmetros (HEMALATHA; SANTHANAM, 2018; FANGHUI *et al.*, 2016).

Aos 28 e 91 dias, a resistência à compressão dos concretos contendo até 24% de CLETA+ 12% de calcário foi superior à mistura de referência em todas as relações ag/agl. O maior ganho de resistência das misturas com adições em idades avançadas deve-se à reação pozolânica com formação de C-S-H, que contribui para o aumento da resistência e para compensar os efeitos da diluição do cimento. A contribuição do calcário na resistência em idades posteriores está relacionada à

reação com os aluminatos, levando à formação de carboaluminatos que preenchem vazios e também melhoram a resistência à compressão (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). Além disso, parte do Al liberado pela pozolana pode ser incorporado ao C-S-H formando C-A-S-H e o arranjo do Al no gel pode contribuir para aumentar a resistência à compressão (TIRONI; SCIAN; IRASSAR, 2017).

Os concretos contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentaram aumento significativo na resistência à compressão nas idades de 28 e 91 dias, embora os valores permaneçam os menores entre as misturas estudadas. Para as misturas contendo gesso, o comportamento foi semelhante aos 7 dias, com resistências à compressão superiores à mistura de referência para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65.

Tabela 4.27 – Resistência à compressão dos concretos

Mistura	Relação Ag/Agl	Resistência à compressão (MPa)					
		7 dias	CV (%)	28 dias	CV (%)	91 dias	CV (%)
REFERÊNCIA	0,35	64,31	3,17	78,37	4,87	82,41	2,07
	0,50	32,97	2,31	41,06	1,44	46,49	2,70
	0,65	24,58	1,05	30,99	2,11	33,37	1,76
15% CLETA	0,35	74,78	5,40	83,13	4,83	100,08	1,95
	0,50	44,82	3,53	57,86	4,42	63,05	1,43
	0,65	32,86	4,26	42,80	3,88	44,22	3,44
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	68,19	2,22	89,16	1,51	98,77	5,06
	0,50	44,15	1,81	59,14	2,61	62,03	2,25
	0,65	33,57	4,34	44,85	1,93	46,83	4,06
24% CLETA + 12 % Calcário	0,35	58,43	3,42	81,80	5,21	90,38	2,17
	0,50	37,74	3,86	53,94	5,95	58,19	1,57
	0,65	25,61	2,99	32,68	3,75	38,89	2,37
30% CLETA + 7,5 % Calcário	0,35	8,98	2,76	34,92	0,85	36,88	1,27
	0,50	5,59	1,94	30,08	2,15	33,50	2,42
	0,65	4,76	3,39	16,59	1,79	17,73	5,59
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 2% Gesso	0,35	49,78	1,57	58,77	3,95	70,69	3,66
	0,50	38,41	1,95	52,96	1,72	54,69	1,33
	0,65	23,40	5,95	34,96	2,57	36,71	1,76
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 4% Gesso	0,35	50,53	1,39	60,07	3,23	71,60	2,32
	0,50	42,05	3,92	56,68	2,96	59,86	2,25
	0,65	32,59	1,71	40,89	4,49	42,60	1,24

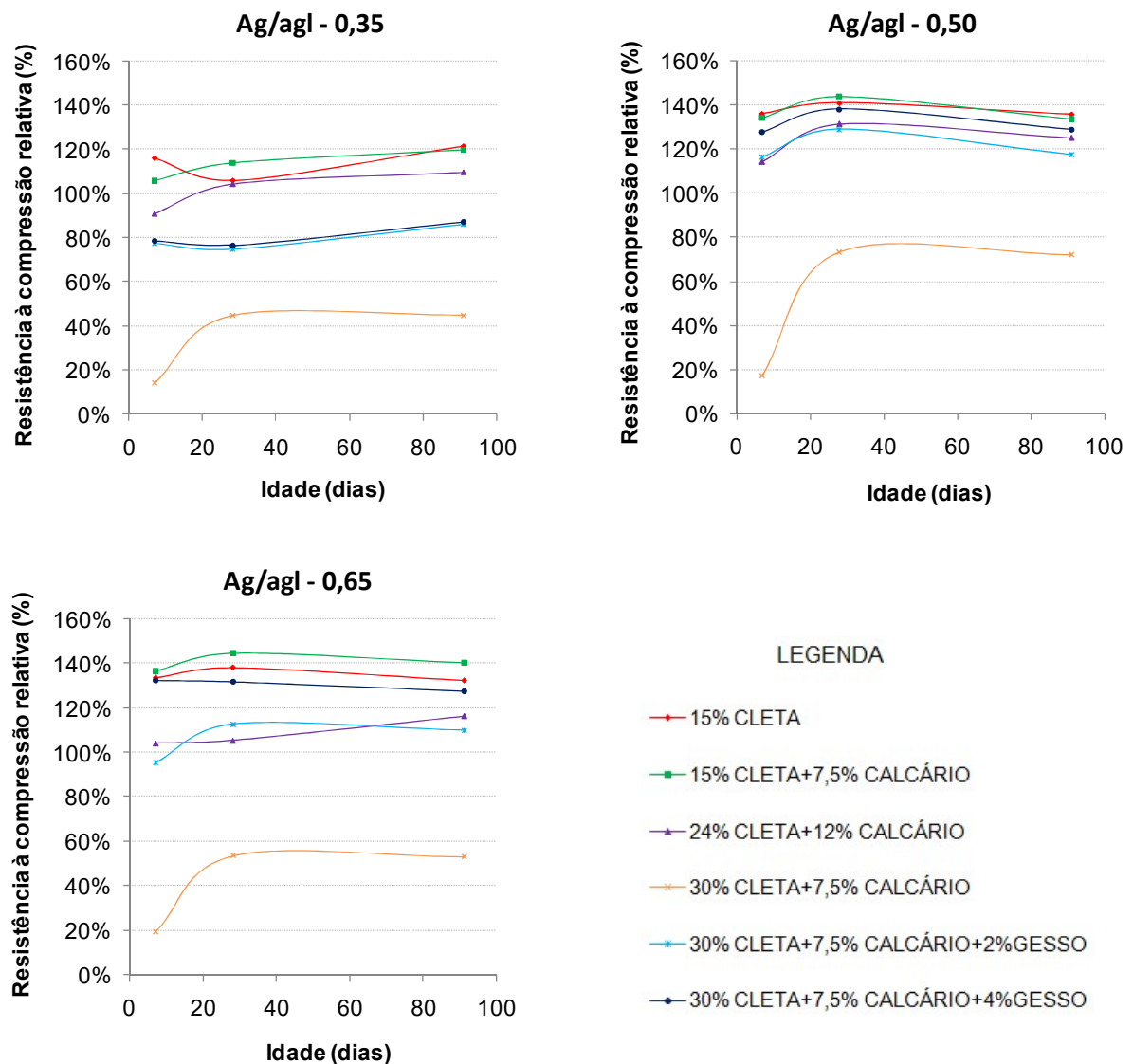
Fonte: Do autor.

A Figura 4.29 mostra a evolução da resistência à compressão nas misturas com adições, expressas como um percentual da resistência da mistura de referência na mesma idade. De um modo geral, os maiores valores relativos foram observados nas misturas com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário. Para a



relação ag/agl de 0,35, apenas as misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário (sem e com gesso) não atingiram 100% do valor de resistência da amostra de referência aos 28 e 91 dias. Nas demais relações ag/agl, esse comportamento foi verificado somente na amostra com 30% de CLETA + 7,5% de calcário sem gesso.

Figura 4.29 – Resistência à compressão relativa nas misturas com adições



Fonte: Do autor.

De acordo com Medjigbodo *et al.* (2018), o efeito de diluição com o uso de adições minerais menos reativas que o cimento faz com que mais água esteja disponível nas primeiras idades para as reações das fases do clínquer. Quando a relação ag/agl é muito baixa pode restar pouca água disponível para a reação

pozolânica, o que está de acordo com os maiores valores relativos de resistência das misturas com relação ag/agl de 0,50 quando comparadas com a relação ag/agl de 0,35. Quando a relação ag/agl é de 0,65, parte desse efeito é compensado pela mudança na microestrutura da pasta, mas ainda assim os valores de resistência à compressão relativa são maiores que das pastas com relação ag/agl de 0,35.

#### 4.2.7. Análise do consumo de cimento nos traços adicionais

A análise de economia de cimento nas misturas com adições foi realizada considerando os resultados de resistência à compressão aos 28 dias. As equações de Abrams e de consumo de cimento para as respectivas misturas são apresentadas na Tabela 4.28.

Tabela 4.28 – Curvas de Abrams e de consumo de cimento para concretos com diferentes teores de adição

MISTURA	AG/AGL	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS (MPa)		CONSUMO DE CIMENTO (kg/m <sup>3</sup> )	
REFERÊNCIA	0,35	78,37	$R^2 = 0,95$	480,69	$R^2 = 0,99$
	0,50	41,06	$Rc = \frac{217,70}{22,04^x}$	355,49	$C = \frac{884,94}{5,91^x}$
	0,65	30,99		282,04	
15% CLETA	0,35	83,13	$R^2 = 0,99$	408,58	$R^2 = 0,99$
	0,50	57,86	$Rc = \frac{178,54}{9,14^x}$	302,16	$C = \frac{752,19}{5,91^x}$
	0,65	42,80		239,74	
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	89,16	$R^2 = 0,99$	372,53	$R^2 = 0,99$
	0,50	59,14	$Rc = \frac{194,36}{9,88^x}$	275,50	$C = \frac{685,82}{5,91^x}$
	0,65	44,85		218,58	
24% CLETA + 12% Calcário	0,35	81,80	$R^2 = 0,99$	308,12	$R^2 = 0,99$
	0,50	53,94	$Rc = \frac{241,99}{21,30^x}$	227,87	$C = \frac{567,24}{5,91^x}$
	0,65	32,68		180,79	
30% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	34,92	$R^2 = 0,89$	300,43	$R^2 = 0,99$
	0,50	30,08	$Rc = \frac{89,60}{11,94^x}$	222,18	$C = \frac{553,08}{5,91^x}$
	0,65	16,59		176,28	
30% CLETA + 7,5% Calcário + 2% Gesso	0,35	58,77	$R^2 = 0,89$	300,43	$R^2 = 0,99$
	0,50	52,96	$Rc = \frac{113,47}{5,65^x}$	222,18	$C = \frac{553,08}{5,91^x}$
	0,65	34,96		176,28	
30% CLETA + 7,5% Calcário + 4% Gesso	0,35	60,07	$R^2 = 0,89$	300,43	$R^2 = 0,99$
	0,50	56,68	$Rc = \frac{98,40}{3,60^x}$	222,18	$C = \frac{553,08}{5,91^x}$
	0,65	40,89		176,28	

Fonte: Do autor.

A partir dessas equações foi possível calcular a relação ag/agl e o consumo de cimento para concretos em igualdade de resistência. Foram arbitradas 4 classes de resistência de 45 a 60 MPa, de modo que a maior parte das relações ag/agl associadas às classes de resistência de cada mistura estivessem dentro do intervalo abrangido pelas curvas de Abrams. A relação ag/agl e o consumo de cimento para cada classe de resistência em função das diferentes misturas é apresentada na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 – Relação ag/agl e consumo de cimento para misturas de diferentes composições em igualdade de resistência

<b>COMPOSIÇÃO DA MISTURA</b>								
<b>CLETA (%)</b>		0,0	15,0	15,0	23,9	30,0	30,0	30,0
<b>CALCÁRIO (%)</b>		0,0	0,0	7,5	12,0	7,5	7,5	7,5
<b>GESSO (%)</b>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	4,0
<b>RELAÇÃO AGUA/AGLOMERANTE</b>								
	<b>35</b>	0,59	*	*	0,63	0,38	0,68	*
	<b>40</b>	0,55	0,68	*	0,59	0,33	0,60	*
<b>CLASSES DE RESISTÊNCIA (MPa)</b>	<b>45</b>	0,51	0,62	0,64	0,55	*	0,53	0,61
	<b>50</b>	0,48	0,58	0,59	0,52	*	0,47	0,53
	<b>55</b>	0,44	0,53	0,55	0,48	*	0,42	0,45
	<b>60</b>	0,42	0,49	0,51	0,46	*	0,37	0,39
<b>CONSUMO DE CIMENTO (KG/M<sup>3</sup>)</b>								
	<b>35</b>	309,59	*	*	184,43	282,01	165,40	*
	<b>40</b>	334,28	226,25	*	199,31	310,32	189,69	*
<b>CLASSES DE RESISTÊNCIA (MPa)</b>	<b>45</b>	357,69	248,70	220,37	213,43	*	214,07	186,99
	<b>50</b>	380,02	270,66	239,15	226,90	*	238,51	216,40
	<b>55</b>	401,41	292,19	257,51	239,82	*	263,02	246,96
	<b>60</b>	421,99	313,33	275,49	252,26	*	287,59	278,62
<b>ECONOMIA DE CIMENTO (%)</b>								
	<b>35</b>	-	*	*	40,43%	8,91%	46,58%	*
	<b>40</b>	-	32,32%	*	40,38%	7,17%	43,25%	*
<b>CLASSES DE RESISTÊNCIA (MPa)</b>	<b>45</b>	-	30,47%	38,39%	40,33%	*	40,15%	47,72%
	<b>50</b>	-	28,78%	37,07%	40,29%	*	37,24%	43,06%
	<b>55</b>	-	27,21%	35,85%	40,25%	*	34,47%	38,48%
	<b>60</b>	-	25,75%	34,72%	40,22%	*	31,85%	33,97%

Fonte: Do autor.

\* Relações ag/agl calculadas estão situadas fora do intervalo de confiança das Curvas de Abrams.

Os resultados apresentados na Tabela 4.29 mostram que quando se utilizam os percentuais de 15% de CLETA, 15% de CLETA+7,5% de calcário ou 24% de

CLETA+12% de calcário em substituição ao cimento é possível obter as mesmas resistências à compressão da mistura de referência com relações ag/agl maiores. Como esses concretos devem apresentar o mesmo abatimento, as maiores relações ag/agl possibilitam utilizar maiores quantidades de agregados graúdos e miúdos, o que resulta em menor consumo de cimento Portland. Para os concretos de referência, o consumo de cimento Portland para as classes de 35 a 60 MPa variou de 309,59 a 421,99 kg/m<sup>3</sup> respectivamente, enquanto que para os concretos contendo apenas 15% de CLETA como adição o consumo de cimento variou de 226,25 a 313,33 kg/m<sup>3</sup> respectivamente, representando uma economia de cimento de 25,75 a 32,32%. Para os concretos contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário o consumo de cimento variou de 220,37 a 275,49 kg.m<sup>-3</sup>, representando uma economia de cimento de 34,72 a 38,39%. Para os concretos contendo 24% de CLETA + 12% de calcário o consumo de cimento variou de 184,43 a 252,26 kg.m<sup>-3</sup>, representando uma economia de cimento de 40,22 a 40,43%.

A estimativa da relação água/aglomerante do concreto contendo 30% de CLETA + 7,5% de Calcário foi possível apenas para as classes de resistência mais baixas, pois para resistências mais altas a relação ag/agl calculada se situa fora do intervalo utilizado para a construção da curva de Abrams. No caso desta mistura a economia de cimento foi estimada entre 7,17 e 8,91%. Quando essa mesma mistura recebe a adição de 2% de gesso, as relações ag/agl calculadas são superiores às de referência para a mesma classe de resistência e a economia de cimento estimada varia de 31,85 a 46,58%. Para a mistura contendo 4% de gesso, as relações ag/agl também aumentaram e a economia de cimento estimada variou de 33,97 a 47,72%.

#### 4.3. RESULTADOS DO ESTUDO EM PASTA

Os ensaios em pasta foram realizados a partir das composições de aglomerantes cujas resistências à compressão foram avaliadas para as três relações ag/agl (0,35; 0,50 e 0,65) e cujos resultados foram apresentados na Tabela 4.27. Para os ensaios de calorimetria de condução isotérmica e condutividade elétrica, cada composição de aglomerante foi avaliada em pasta com relação ag/agl de 0,50.

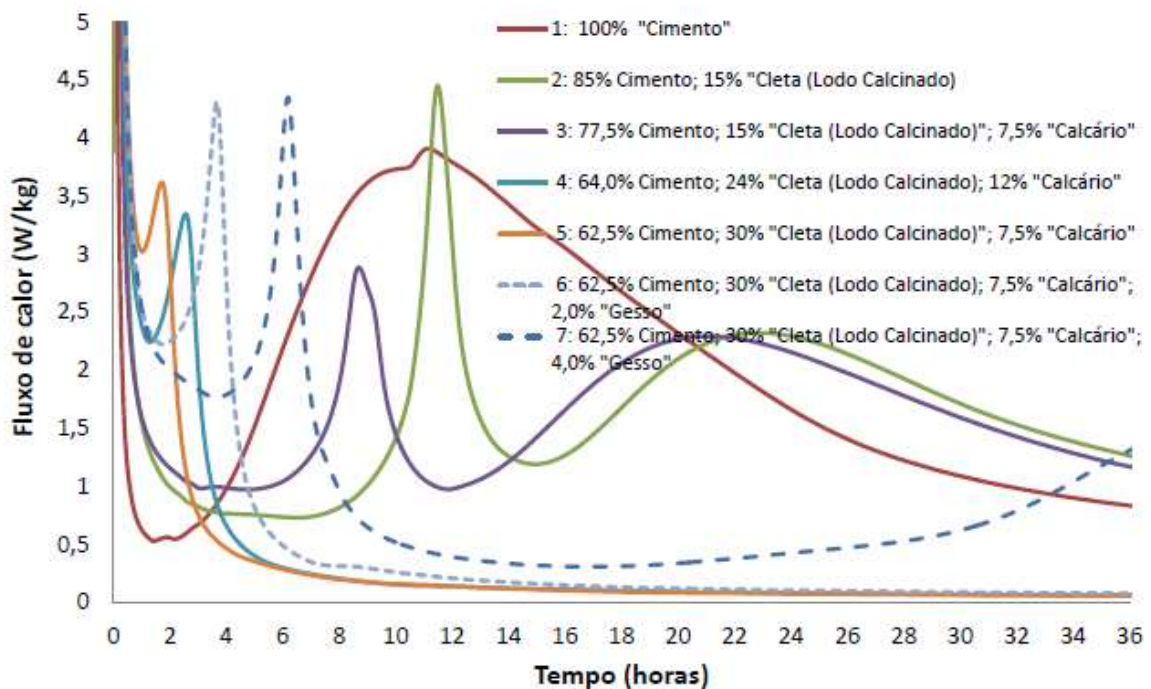
Para os demais ensaios foram utilizadas as três relações ag/agl para cada composição do aglomerante.

#### 4.3.1. Calorimetria de Condução Isotérmica

O ensaio de calorimetria de condução isotérmica permitiu a obtenção das curvas de fluxo de calor e de calor total acumulado durante o período de monitoramento da amostra. As curvas de fluxo de calor mostraram as fases do processo de hidratação, onde foi possível identificar os intervalos de tempo em que as mesmas ocorreram e a intensidade do desprendimento de calor relacionada a cada uma. Quando uma mistura contém adições minerais, essas curvas permitem identificar os efeitos das mesmas no processo de hidratação, seja pela aceleração ou pelo retardo de uma ou mais etapas.

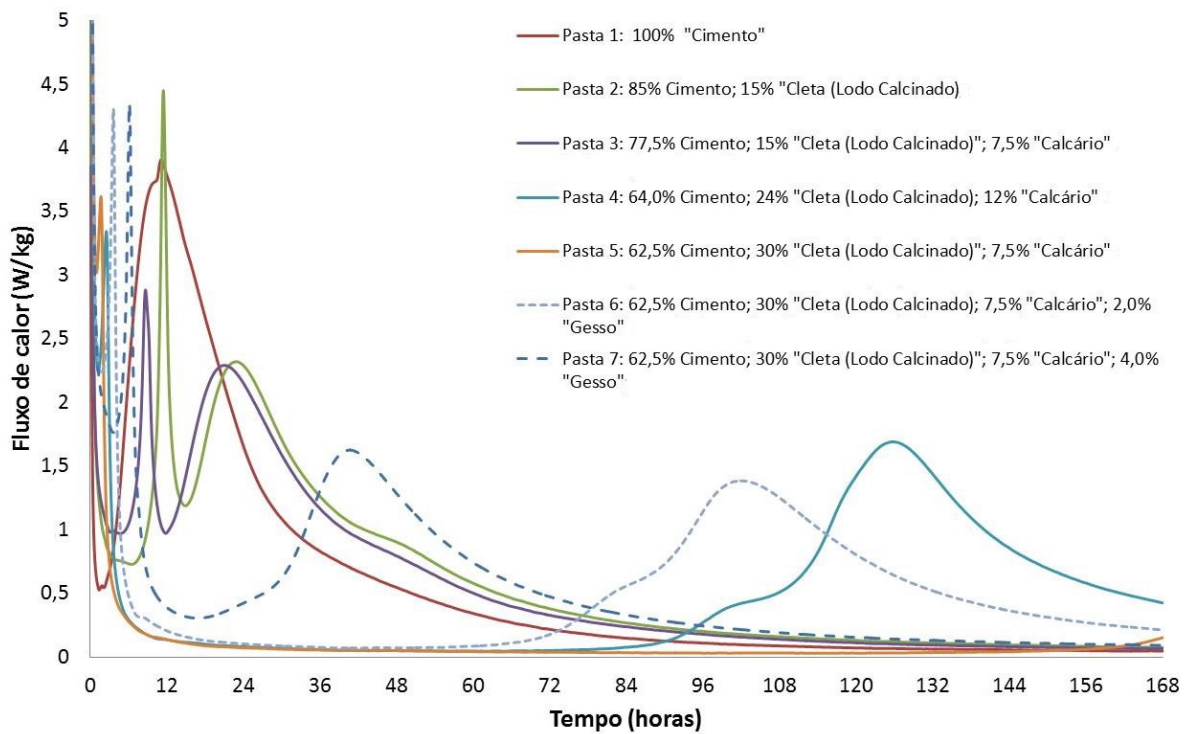
Na Figura 4.30 é apresentada a curva de fluxo de calor para as pastas estudadas nas primeiras 36 h, enquanto na Figura 4.31 são apresentadas as curvas para o período total do ensaio (168 h).

Figura 4.30 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 36 horas



Fonte: Do autor.

Figura 4.31 – Curva do fluxo de calor de hidratação das pastas nas primeiras 168 horas



Fonte: Do autor.

Para todas as pastas há um pico intenso de liberação de calor nos primeiros minutos, decorrente da molhagem das partículas de cimento, da dissolução de parte das fases silicato e aluminato e da formação de etringita, que constitui a principal fase formada no período inicial da hidratação (BULLARD *et al.*, 2011). De acordo com Bergold, Goetz-Neunhoeffler e Neubauer (2017) esse período inicial é caracterizado por uma dissolução significativa da fase  $C_3A$  e dos sulfatos mais solúveis, dando início à precipitação da etringita. Esse pico inicial é seguido de uma queda acentuada no fluxo de calor, atingindo um valor mínimo de 0,53 W/kg na pasta de referência, após 1:26h do início do ensaio. Para as amostras contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário os valores mínimos de 0,73 W/kg e 0,97 W/kg foram atingidos após 6:34h e 4:44h, respectivamente.

Para as misturas contendo maiores teores de adições os valores mínimos observados neste primeiro estágio de desaceleração do fluxo de calor ocorrem mais cedo. As pastas com 24% de CLETA + 12% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário atingiram os valores mínimos de 2,24 W/kg e 3,02 W/kg após 1:17h e 1:00h, respectivamente. A adição de 2 e 4% de gesso à última mistura faz com que os valores mínimos de 2,22 W/kg e 1,76 W/kg ocorram após 1:47h e 3:46h, respectivamente.

Após esse primeiro decréscimo na taxa de fluxo de calor, as pastas apresentam um período de baixo desprendimento de calor, que antecede o período de aceleração das reações. A duração deste período de baixa liberação de calor varia em função da composição da mistura. De acordo com Scrivener, Juilland e Monteiro (2015a), os principais fatores que contribuem para esse período de decréscimo na taxa de reação são a formação de produtos de hidratação na superfície dos grãos de cimento, formando uma camada de produtos hidratados que reduz a dissolução, e a diferença no grau de saturação da solução em relação às fases dissolvidas. Além disso, a dissolução do  $C_3A$  é interrompida ou significativamente reduzida na presença do sulfato de cálcio. De acordo com Minard *et al.* (2007), a adsorção de íons cálcio e sulfato na superfície do  $C_3A$  cria uma barreira que impede o progresso da dissolução.

Além do pico inicial, a curva de fluxo de calor do cimento Portland mostra o pico principal, relativo ao crescimento do C-S-H e precipitação da portlandita. Nessa fase, conforme os íons são removidos da solução para precipitação dos hidratos há um aumento na taxa de dissolução para manter o equilíbrio dinâmico do sistema (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015a). Na pasta de referência, a reação dos aluminatos ocorreu de maneira sobreposta ao pico de reação dos silicatos e é caracterizada pelo ponto máximo na curva de fluxo de calor. Quando ocorre o esgotamento da fonte de sulfato devido à formação contínua de etringita, a dissolução do  $C_3A$  é retomada e acompanhada por um grande aumento no fluxo de calor (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; HESSE; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2011).

A substituição parcial do cimento por CLETA e pelas combinações de CLETA e calcário modificou a geometria das curvas de calor de hidratação, que mostram a ocorrência de dois picos além do inicial, exceto para a mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário. Na curva de fluxo de calor do cimento Portland, a

ocorrência do pico relativo ao esgotamento da fonte de sulfato e à hidratação dos aluminatos aparece fundido ao pico principal, enquanto que nas curvas das misturas com adições esse pico ganha um maior destaque, sendo deslocado para períodos anteriores à hidratação dos silicatos. Este efeito já foi observado por outros autores que investigaram o uso de adições minerais com teores médios e elevados de alumínio (ANTONI *et al.*, 2012; AVET *et al.*, 2016; BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; DYER; HALLIDAY; DHIR, 2011; KOTWIKA; PICHÓR, 2015; RODRIGUEZ *et al.*, 2010).

A posição e a intensidade do pico relativo à hidratação dos aluminatos é diretamente influenciada pela relação  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  do ligante (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). É possível que a reação da própria adição possa contribuir para a intensidade da reação dos aluminatos, seja através da disponibilidade de alumínio solubilizado ou pela formação de produtos intermediários, dependendo da concentração de álcalis na solução (LAGIER; KURTIS, 2007; PALOU *et al.*, 2018). Quando a adição possui elevada superfície específica, ocorre um incremento na sua taxa de dissolução, aumentando ainda mais a influência nas reações iniciais e no comportamento do fluxo de calor (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). No caso da CLETA, a superfície específica determinada por B.E.T. é cerca de 22 vezes maior que a do cimento Portland e 7 vezes maior que a do calcário. A posição e intensidade do segundo e terceiro picos nas curvas de fluxo de calor para as pastas com adições são apresentadas na Tabela 4.30.

Na mistura contendo 15% de CLETA, o pico correspondente à reação dos aluminatos ocorre antes do pico relativo à hidratação dos silicatos e resulta em um atraso deste em relação mistura de referência. Na mistura de referência, o pico relativo à hidratação dos silicatos ocorre cerca de 11h após a mistura, enquanto na mistura com 15% de CLETA ele ocorre cerca de 23h após a mistura. Esse atraso pode ser atribuído à disponibilidade de íons alumínio na solução de poros, que impactam negativamente a hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  (MARCHON; FLATT, 2016a; SCHÖLER *et al.*, 2017).

Esse efeito já foi observado em outros estudos, embora o mecanismo que causa esse atraso ainda não seja totalmente conhecido. Uma das hipóteses consideradas é a adsorção do alumínio na superfície dos silicatos, dificultando sua dissolução (BEGARIN *et al.*, 2011; CHAPPEX; SCRIVENER, 2012). De acordo com



Nicoleau, Schreiner e Nonat (2014), quanto maior é o pH do meio, menor é o efeito inibidor do alumínio na dissolução do  $C_3S$ , indicando que o impacto do efeito de inibição é maior nas misturas com alto teor de substituição de cimento Portland, devido ao menor pH decorrente da substituição.

Tabela 4.30 – Posição e intensidade dos picos nas curvas de fluxo de calor

Mistura	2º Pico			3º Pico		
	Posição (h:min)	Intensidade (W/kg)	Intensidade (W/kg de cimento)*	Posição (h:min)	Intensidade (W/kg)	Intensidade (W/kg de cimento)*
REFERÊNCIA	11:10	3,91	3,91	-	-	-
15% CLETA	11:29	4,45	5,24	22:55	2,32	2,73
15% CLETA + 7,5% CALCÁRIO	8:41	2,88	3,72	21:05	2,29	2,95
24% CLETA + 12% CALCÁRIO	2:32	3,34	5,22	125:42	1,69	2,64
30% DE CLETA + 7,5% DE CALCÁRIO	1:43	3,62	5,79	-	-	-
30% DE CLETA + 7,5% DE CALCÁRIO + 2% GESSO	3:19	4,31	6,90	101:51	1,38	2,21
30% DE CLETA + 7,5% DE CALCÁRIO + 4% GESSO	6:11	4,35	6,96	40:43	1,63	2,61

Fonte: Do autor.

\*Intensidade (W/kg de cimento) = Intensidade (W/kg)\*(100/%CP), onde %CP é o teor de cimento Portland da mistura.

Segundo Begarin *et al.* (2011) a dissolução das partículas de cimento em contato com a água é seguida pela precipitação dos primeiros núcleos de C–S–H, que constituem a base para o aumento das taxas de reação no período de aceleração. A presença de teores elevados de alumínio na solução dos poros induziria a precipitação de C-A-S-H ou C-S-H contendo traços de alumínio, os quais parecem não ser capazes de acelerar as reações e proporcionar o crescimento dos hidratos da mesma forma que os núcleos de C-S-H provenientes da hidratação do cimento Portland. Teores mais elevados de alumina na adição resultam em maior incorporação de alumínio no C-S-H (WHITTAKER *et al.*, 2014). Esta seria uma segunda hipótese para explicar o efeito dos aluminatos na hidratação do  $C_3S$ .

Além disso, a desaceleração das reações provocadas pelo uso das adições minerais induz a um aumento da relação água/cimento efetiva da mistura, diminuindo a concentração de íons na solução de poros e prolongando o tempo necessário para atingir a saturação (MEDINA *et al.*, 2016).

O uso de aditivos plastificantes e superplastificantes também pode influenciar a geometria das curvas de fluxo de calor. Nas pastas contendo até 15% de CLETA + 7,5% de calcário foi utilizado aditivo plastificante e nas pastas com teores maiores de adições foram utilizados os aditivos plastificante e superplastificante, nos mesmos teores utilizados no estudo em concreto para a relação ag/agl de 0,50. Dessa forma, além do aumento no teor de alumínio decorrente do aumento no teor de CLETA, o aumento no teor de aditivos químicos também pode ter contribuído para as mudanças na geometria das curvas de fluxo de calor.

O formato da curva da mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário é semelhante à da mistura contendo 15% de CLETA, embora ocorra uma antecipação dos picos na pasta contendo as duas adições. Além disso, os valores de fluxo de calor no período de indução são mais elevados na pasta contendo calcário, indicando uma maior aceleração das reações neste sistema. O pico relativo à hidratação dos silicatos ocorre em torno de 2h antes da mistura contendo 15% de CLETA. Esse efeito pode ser decorrente da ação do calcário através do aumento de locais de nucleação que aceleram a hidratação do cimento Portland, principalmente quando o calcário possui um tamanho de partícula reduzido em relação ao cimento (FANGHUI *et al.*, 2016; LOTHENBACH *et al.*, 2008; VANCE *et al.*, 2013).

A intensidade do pico principal da pasta com 15% de CLETA + 7,5% de calcário é muito semelhante à da pasta contendo 15% de CLETA, apesar da menor quantidade de cimento em relação a esta. Esse comportamento também pode ser atribuído ao efeito do calcário, que ao fornecer locais para o crescimento dos hidratos acaba compensando parte da redução na quantidade de cimento (BIZZOZERO; SCRIVENER, 2015), bem como ao efeito sinérgico da combinação entre as duas adições (VANCE *et al.*, 2013).

O aumento no teor de substituição do cimento a partir do uso de 24% de CLETA + 12% de calcário aumentou a distância entre os dois picos nas curvas de fluxo de calor, deslocando o início do pico relativo à hidratação dos silicatos para a idade de 125:42h. Para o teor de substituição de 30% de CLETA + 7,5% de calcário, esse pico não fica visível durante o intervalo de ensaio (de 0 a 168 h), indicando a hidratação tardia desta mistura, conforme verificado pelo valor reduzido de resistência à compressão aos 7 dias (Tabela 4.27).

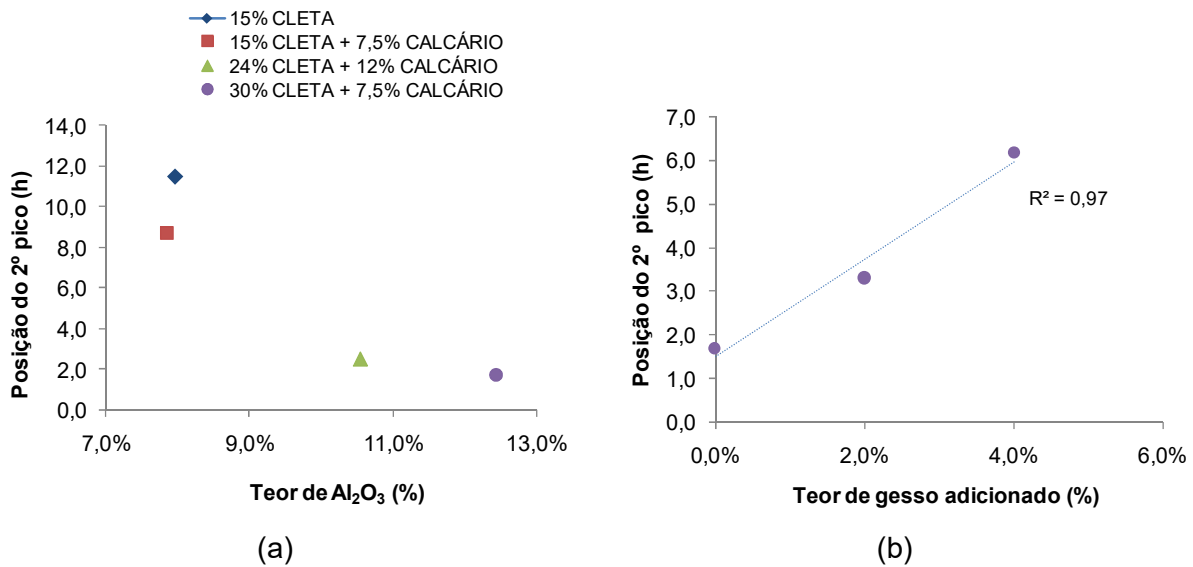
Nas pastas sem o uso de gesso, o segundo pico ocorre mais cedo na mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, que contém o maior teor de alumínio. A adição de 2% de gesso a essa pasta, desloca o segundo pico de 1:43 h para 3:19 h após a mistura e provoca o aparecimento do terceiro pico dentro do intervalo de ensaio, em torno das 102 h após a mistura. O aumento no teor de adição de gesso para 4% deslocou o segundo pico para 6:11 h após a mistura, enquanto o terceiro pico foi antecipado para às 40:43 h.

O comportamento das curvas de fluxo de calor das misturas com gesso indica que o segundo pico nas misturas com adições tem relação com o consumo de sulfato e a reação dos aluminatos, visto que o aumento no teor de sulfato provoca o deslocamento desse pico para idades mais avançadas, indicando um tempo maior para o esgotamento da fonte de sulfato (FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; UÇAL; MAHYAR; TOKYAY, 2018). Além disso, quanto maior o teor de gesso, maior é o consumo de alumínio pela reação com o sulfato e menor é o retardo na reação do  $C_3S$ , conforme pode ser observado pelo deslocamento do terceiro pico no sentido das menores idades com o aumento no teor de gesso.

Na Figura 4.32a é apresentada a relação entre a posição do segundo pico e o teor de alumínio presente nas misturas contendo CLETA e calcário, sem ativador químico, onde se observa que o aumento do teor de alumínio na mistura provoca a antecipação do segundo pico. Na Figura 4.32b é apresentada a relação entre o teor de gesso e a posição do segundo pico para as misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, de modo que um aumento no teor de gesso corresponde a um atraso na hidratação dos aluminatos.

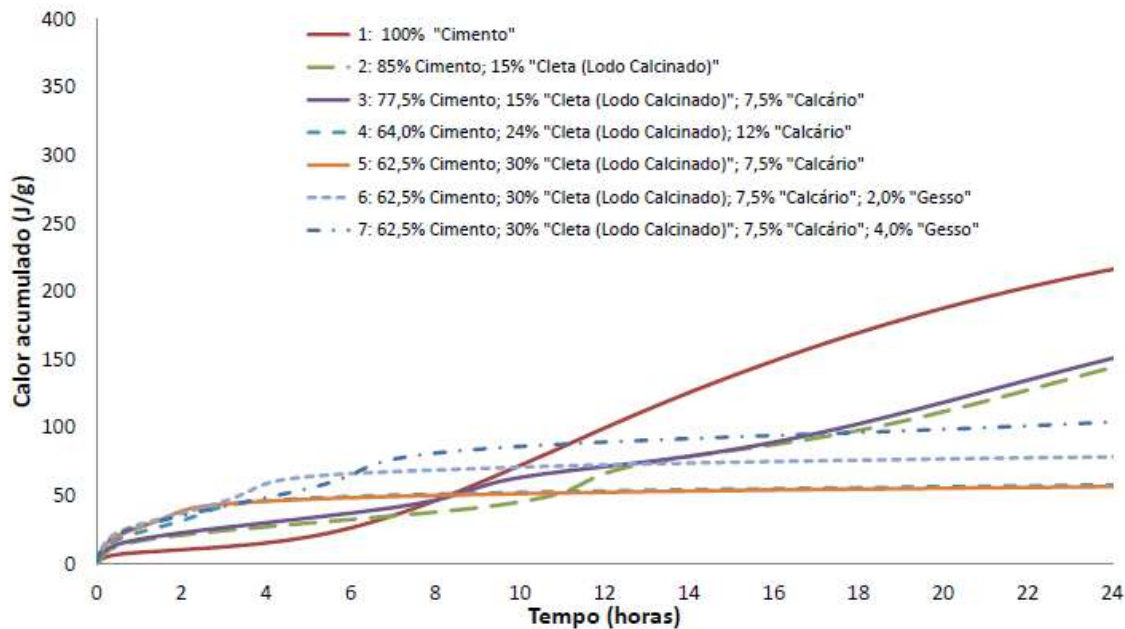
Nas Figuras 4.33 e 4.34 são apresentadas as curvas de calor acumulado para as pastas nas primeiras 24 e 168 hs. Nas primeiras horas após a mistura, todas as pastas apresentaram calor acumulado superior à pasta de referência, sendo que nas primeiras 3h o calor acumulado aumentou com o aumento no teor de substituição do cimento Portland. Além da reação dos aluminatos, parte desse efeito pode estar associado à maior dispersão das partículas provocadas pelo uso de aditivos, cujos teores aumentam com o aumento nos teores de adições nas pastas (ZARIBAF; KURTIS, 2018). Além disso, as partículas finas da adição afetam as taxas iniciais de reação devido à sua atuação como locais de nucleação nos quais os primeiros hidratos precipitam (KADRI *et al.*, 2011).

Figura 4.32 – Relação entre o 2º pico e os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e gesso (b)



Fonte: Do autor.

Figura 4.33 – Curva de calor acumulado das pastas nas primeiras 24 horas

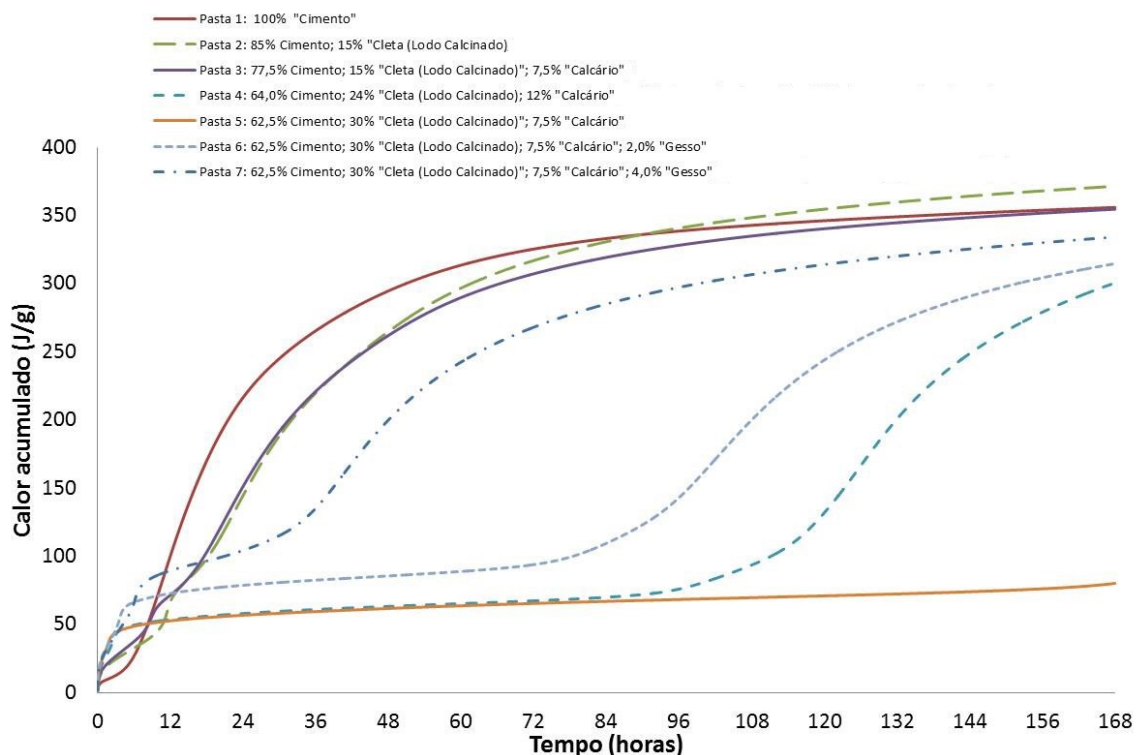


Fonte: Do autor.

Nas pastas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário, o calor acumulado superior à pasta de referência se manteve até a idade de 7 e 8h, respectivamente. Nesse intervalo, a pasta de referência já se encontra no período de

aceleração das reações, próximo ao fluxo de calor máximo decorrente da reação dos silicatos, a qual é atribuída a maior parte do calor produzido nas reações de hidratação (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017). Durante as primeiras 36h, o calor acumulado da pasta contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário foi maior que o da pasta com 15% de CLETA (Figura 4.34), confirmando que o efeito do calcário nas reações de hidratação é maior nas primeiras idades (SCHÖLER *et al.*, 2017). As pastas contendo 24% de CLETA + 12% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentaram comportamento semelhante durante as primeiras 84h. Após esse período, ocorre um aumento no calor acumulado na pasta com 24% de CLETA + 12% de calcário, que coincide com o início do pico de hidratação dos silicatos na curva de fluxo de calor dessa mistura.

Figura 4.34 – Curva de calor acumulado das pastas nas primeiras 168 horas



Fonte: Do autor.

Durante as primeiras 6h, o calor acumulado da pasta contendo 2% de gesso superou o da pasta com 4% de gesso, ocorrendo a inversão desse comportamento a partir desta idade. Esse comportamento é associado à reação dos aluminatos que ocorre antes na pasta contendo 2% de gesso. As pastas contendo 2 e 4% de gesso

apresentaram calor acumulado superior à pasta de referência até a idade de 9:55h e 11:10h, respectivamente. Para essas pastas ocorre um período de menor variação no calor acumulado que coincide com o fim do segundo pico e o início do terceiro pico nas curvas de fluxo de calor. Nas pastas contendo 2 e 4% de gesso, o calor acumulado apresenta um incremento significativo próximo às 84h e 36h, respectivamente, que coincidem com os intervalos nos quais ocorre o pico de hidratação dos silicatos nas curvas de fluxo de calor.

Ao final das primeiras 24h, todas as pastas com adições apresentaram calor acumulado inferior à pasta de referência, sendo menor o calor acumulado quanto maior o teor de substituição de cimento Portland. A exceção foram as pastas contendo gesso, sendo que na pasta contendo 4% de gesso o calor acumulado foi superior à pasta contendo 2% de gesso.

Ao final das 168h, a pasta com 15% de CLETA apresentou calor acumulado superior à pasta de referência (371,5 J/g) e a pasta com 15% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou valor muito próximo ao valor de referência (354,7 J/g), indicando que na pasta contendo 15% de CLETA a reação pozolânica até os 7 dias superou o efeito de diluição do cimento. Para as demais pastas o calor acumulado ao final de 168h foi inferior à pasta de referência, sendo o menor valor observado para a pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário (80,1 J/g). Na Tabela 4.31 são apresentados os valores de calor total acumulado das pastas para diferentes idades.

Tabela 4.31 – Calor acumulado das pastas para diferentes idades de hidratação

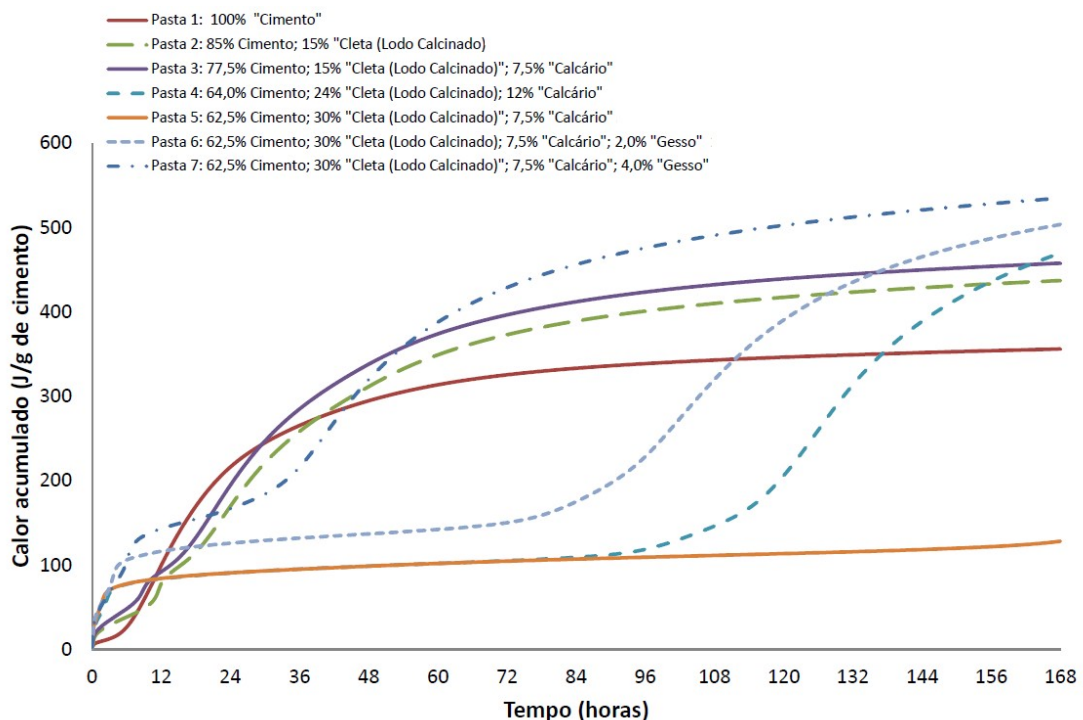
TEMPO (H)	Calor acumulado (J/g)						
	REFERÊNCIA	15% CLETA	15% CLETA + 7,5% CALCÁRIO	24% CLETA + 12% CALCÁRIO	30% CLETA + 7,5% CALCÁRIO	30% CLETA + 7,5% CALCÁRIO + 2% GESSO	30% CLETA + 7,5% CALCÁRIO + 4% GESSO
12	99,9	66,3	71,4	53,5	52,6	72,7	89,4
24	216,3	144,3	151,0	57,9	56,7	78,6	104,2
48	294,7	264,8	262,0	63,2	61,6	85,5	199,9
72	325,4	317,0	307,3	67,2	65,3	93,8	268,0
96	338,6	340,8	328,2	75,9	68,2	143,0	297,4
120	346,2	354,7	340,4	132,0	70,9	244,1	314,1
144	351,7	364,3	348,5	248,8	73,9	290,8	325,5
168	356,0	371,5	354,7	300,5	80,1	314,7	334,3

De acordo com Janotka *et al.* (2010), é comum que o calor total liberado por misturas contendo adições seja menor que das misturas contendo somente cimento, mesmo quando as adições provocam aceleração nas reações de hidratação. Parte desse efeito seria devido à diferença nos produtos de reação de misturas com adições, que podem ser menos exotérmicos que na hidratação do cimento Portland. O outro fator seria a menor quantidade de produtos de hidratação formados quando grandes teores de adições são utilizados, como a diminuição do  $\text{Ca(OH)}_2$  formado pela hidratação do cimento, o que também limita a reação pozolânica.

Até certo ponto, a redução no calor total liberado por misturas com adições é um efeito desejado, pois quando a aceleração das reações provocada por materiais finamente moídos causa aumento no calor de hidratação, existe a possibilidade de mudanças de volume e microfissurações, o que tem efeito negativo na durabilidade das misturas (KADRI *et al.*, 2011).

Na Figura 4.35 é ilustrado o comportamento do calor total liberado proporcional à quantidade de cimento em cada mistura. Nesse caso, com exceção da pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, todas as outras apresentaram calor acumulado superior à pasta de referência aos 7 dias.

Figura 4.35 – Calor acumulado das pastas proporcional à quantidade de cimento



Fonte: Do autor.

O ponto em que o calor acumulado proporcional à quantidade de cimento de cada mistura ultrapassa a mistura de referência ocorre dentro do período de desaceleração da respectiva pasta nas curvas de fluxo de calor, após o pico atribuído a reação dos silicatos. Parte do aumento da reatividade por grama de clínquer pode ser atribuída à reação pozolânica da adição, que normalmente é exotérmica. Além disso, há contribuição do efeito filer, com um aumento na relação água /cimento e a provisão de sítios de nucleação, que contribuem para aumentar o grau de hidratação do clínquer (PANE; HANSEN, 2005; LOTHENBACH *et al.*, 2008; WHITTAKER *et al.*, 2014). Embora o efeito filer se manifeste principalmente nas primeiras horas da hidratação, a aceleração resultante é transportada para idades posteriores, o que se reflete no maior calor acumulado (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017).

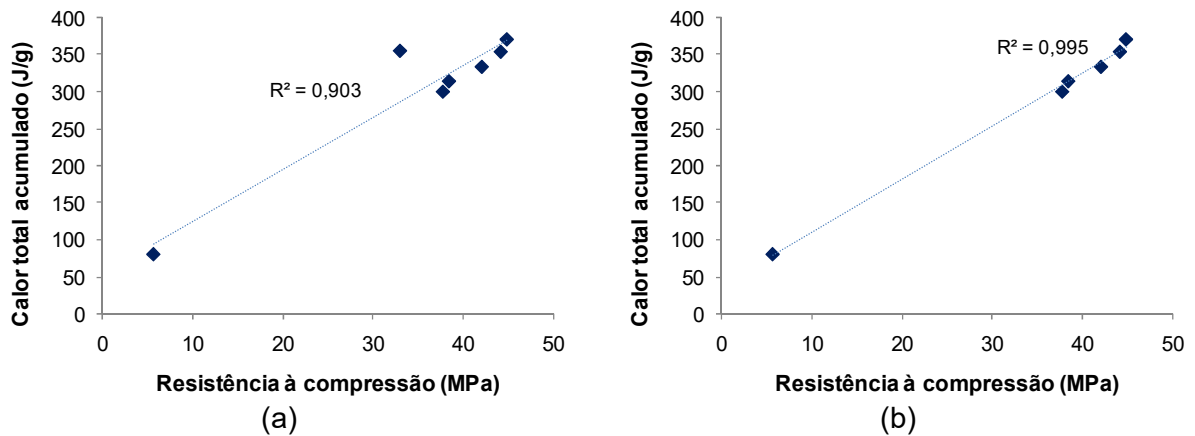
Na Figura 4.36 é apresentada a relação entre o calor total liberado aos 7 dias e a resistência à compressão na mesma idade, para as misturas com relação ag/agl de 0,50. No primeiro caso (Figura 4.36a), foram consideradas todas as amostras na relação entre os dois parâmetros e observa-se o aumento da resistência à compressão com o aumento no calor total acumulado. O calor acumulado é uma medida das reações de hidratação ao final do período de monitoramento e grande parte é atribuído a hidratação das fases silicato que resultam principalmente na produção de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e C-S-H, sendo esta última a principal fase responsável pelo desenvolvimento da resistência à compressão (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; FRØLICH; WADSÖ; SANDBERG, 2016).

O calor acumulado das misturas com adições também é consequência da reação pozolânica, que pode ter início nas primeiras idades (aproximadamente 1 dia), mas tem um reflexo maior no calor acumulado em idades posteriores (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). A ocorrência da reação pozolânica dentro do período de 7 dias a partir da mistura foi confirmada pelos resultados de DRX e TG/DTG que serão discutidos nos itens 4.3.3 e 4.3.4, respectivamente. Na Figura 4.36b foi excluída a amostra de referência e observa-se uma melhora na correspondência entre os dois parâmetros. A razão deste comportamento é atribuída às diferenças na cinética de reação entre as pastas com adições e a pasta de



referência, observadas nas diferentes geometrias das curvas de fluxo de calor, que influenciam o calor total de cada amostra.

Figura 4.36 – Relação entre o calor total liberado aos 7 dias e a resistência à compressão considerando todas as pastas (a) e as pastas com adições (b)



Fonte: Do autor.

Os resultados de calorimetria de condução isotérmica mostraram que todas as misturas com adições sofreram um retardo na hidratação das fases silicato em relação à mistura de referência, mas nas misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário esse retardo foi menor de modo que ao final do período do ensaio o calor total acumulado nessas misturas foi superior ou similar à mistura de referência.

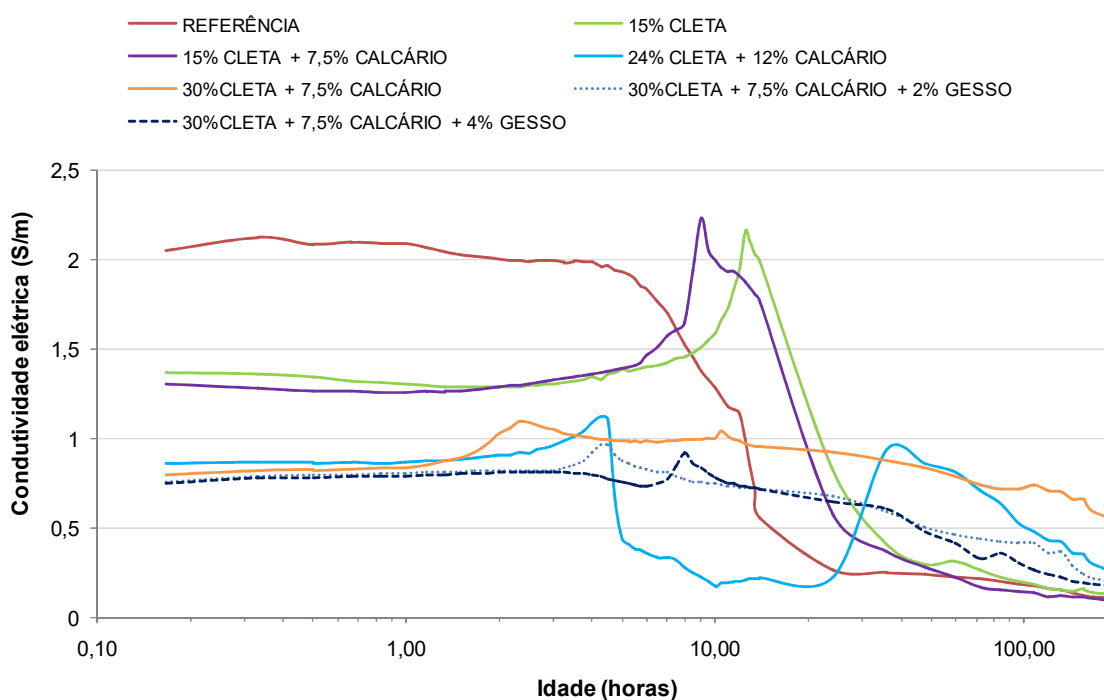
#### 4.3.2. Condutividade elétrica

O início do monitoramento da condutividade elétrica das pastas ocorreu após 10 minutos da mistura do aglomerante com a água. A variação da condutividade elétrica com a idade é apresentada na Figura 4.37, onde são visíveis as variações de acordo com a composição da mistura. A pasta de referência apresentou um comportamento similar ao já registrado por outros autores, com redução gradual do valor de condutividade elétrica nas primeiras horas (MCCARTER *et al.*, 2013; SCHWARZ; DUBOIS; NEITHALATH, 2007). Dentro do intervalo de monitoramento, o valor máximo da condutividade elétrica para a mistura de referência foi atingido 20 minutos após a mistura. Esse aumento nos primeiros minutos após a mistura é

atribuído à dissolução das fases do aglomerante que aumenta a concentração de íons em solução. Nesta fase a pasta é um meio completamente fluido e a adição de íons condutores contribui para o aumento da condutividade elétrica (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013). Assim que a concentração desses íons na solução se torna suficientemente alta, inicia-se a associação iônica na qual esses íons se adsorvem ou precipitam com a formação dos primeiros produtos de hidratação (HEIKAL; MORSY; AIAD, 2005).

Na primeira hora após a mistura as variações na condutividade elétrica foram muito pequenas (inferiores a 1% entre a maioria dos pontos adjacentes), indicando a formação de produtos de hidratação que começam a preencher o espaço anteriormente ocupado pela água. Nessa fase, a rede de poros ainda não se desenvolveu e a condutividade é dominada pela condutividade da fase aquosa, que é dependente do conteúdo volumétrico de água na pasta e da concentração da solução. Como as pastas têm a mesma relação ag/agl, a diferença na condutividade entre as misturas nestes estágios iniciais é devido à diferença na condutividade iônica da solução (MCCARTER *et al.*, 2013).

Figura 4.37 – Variação da condutividade elétrica para as diferentes pastas nas primeiras 168 hs



A redução mais expressiva no valor da condutividade elétrica da amostra de referência ocorreu entre as 6 e 14 horas após a mistura, sendo que o valor da condutividade elétrica às 14h foi inferior a 1/3 do valor registrado as 6h. A queda brusca da condutividade elétrica indica a densificação da estrutura formada pelos produtos de hidratação, de modo que os poros que estavam conectados entre si começam a ser separados (TOPÇU; UYGUNOGLU; HOCAOGLU, 2012). Nesse estágio, o comportamento da condutividade elétrica é governado pelas reduções no volume de poros e na ligação entre eles, mesmo que a concentração de íons na solução de poros continue a aumentar (BENTZ; SNYDER; AHMED, 2015).

Os fenômenos que caracterizam as diferentes fases da condutividade elétrica das misturas com adições são semelhantes à mistura de referência, embora o intervalo de duração e a intensidade dos valores observados variem de acordo com a composição da amostra. Os valores iniciais da condutividade elétrica das misturas contendo CLETA e/ou calcário foram inferiores aos da mistura de referência, sendo que o valor inicial reduziu com o aumento no teor de substituição de cimento Portland. Essa redução é atribuída à menor concentração iônica provocada pelo menor conteúdo de cimento e ao efeito da menor massa específica das adições, que resulta em um aumento do volume do aglomerante nas misturas em que há substituição do cimento, resultando num menor volume inicial de vazios (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013; SCHWARZ; DUBOIS; NEITHALATH, 2007). A condutividade elétrica da pasta contendo 15% de CLETA reduz gradualmente até 160 minutos após a mistura e, a partir deste ponto, começa a aumentar novamente atingindo o valor máximo 12:30 h após a mistura. As 24 h após a mistura o valor da condutividade elétrica reduz a cerca de 40% do valor máximo observado para esta pasta.

A curva que descreve o comportamento da pasta contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário é semelhante à da mistura contendo 15% CLETA, sendo que o valor máximo da condutividade elétrica na mistura com calcário ocorre antes. Assim como observado nas curvas de fluxo de calor, acredita-se que esse comportamento seja decorrente do efeito de aceleração das reações pelo calcário. O valor inicial da condutividade elétrica na mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário é inferior à mistura contendo 15% de CLETA em função do menor teor de cimento, sendo que nos primeiros 60 minutos após a mistura ocorre a redução da

condutividade elétrica. Em seguida ocorre um aumento dos valores, sendo que após os 130 minutos a condutividade elétrica da mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário supera os valores da mistura contendo 15% de CLETA, atingindo o valor máximo em 9h após a mistura.

Para as pastas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário, o decréscimo mais acentuado na curva de condutividade inicia no período correspondente à reação dos aluminatos e termina dentro do intervalo correspondente ao período de desaceleração das reações nas curvas de fluxo de calor, refletindo o consumo de íons pelas reações e a formação de uma estrutura rígida com redução na conectividade entre os poros.

Para a mistura contendo 24% de CLETA + 12% de calcário os valores de condutividade elétrica ficam estáveis nos primeiros 60 minutos do ensaio. Em seguida a condutividade elétrica volta a crescer atingindo seu valor máximo 4:15 h após a mistura. Esse pico é seguido por uma queda brusca na condutividade elétrica que ocorre durante os 45 minutos seguintes. Os valores continuam reduzindo até 10 h após a mistura e um novo aumento na condutividade elétrica é registrado entre 10 e 36 h, após o qual ocorre uma nova e permanente redução. Acredita-se que a primeira queda registrada de forma acentuada nos valores da condutividade elétrica desta mistura esteja relacionada ao fenômeno conhecido como “pega acelerada”, que pode ocorrer quando são utilizados grandes teores de substituição de cimento Portland (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; BERODIER *et al.*, 2018; RICHARDSON; BECKEMEIER; VOLZ, 2015).

Quando o gesso é insuficiente, a pega pode ocorrer de forma mais rápida devido ao aumento da reação precoce das fases de aluminato e ferrita. É um processo acompanhado por evolução de calor e associado à formação de fases AFm (AÏTCIN, 2016; TAYLOR, 1990). O excesso de alumínio favorece a formação de monossulfaluminato, porém o mesmo não foi detectado nos padrões de DRX aos 7 dias. De acordo com Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001), dependendo da composição da pasta, o monossulfoaluminato pode ser convertido para etringita devido à presença de carbonato de cálcio, resultando na liberação de íons sulfato para formação adicional de etringita, além da formação de carboaluminatos.

Segundo Richardson, Beckemeier e Volz (2015), o uso de elevados teores de adições minerais contendo alumínio aumenta o teor total de aluminatos disponível

para reagir na mistura, afetando o balanço com o sulfato e resultando em um endurecimento mais rápido. Esse fenômeno afeta o ganho de resistência por modificar a cinética das reações, como observado nas curvas de calorimetria, nas quais o aumento no teor de adições causou um atraso na reação dos silicatos.

Para a pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário foi registrado o aumento na condutividade elétrica nos primeiros 140 minutos após a mistura. Após o registro do valor máximo, a condutividade decresce e entre 4 e 12h após a mistura são registradas pequenas oscilações nos valores. As reduções mais expressivas nos valores da condutividade elétrica são registradas após a idade de 156 h e aos 7 dias o valor da condutividade elétrica atinge cerca da metade do valor máximo.

A adição do gesso na pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário provoca a redução dos valores de condutividade elétrica desde o início do período de monitoramento, apesar do conteúdo de cimento nas três pastas ser o mesmo. Esse comportamento indica que o gesso estimula o consumo de íons pelas reações desde as idades iniciais, através da formação de etringita decorrente da rápida dissolução do C<sub>3</sub>A diretamente após o contato com a água (HESSE; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2011).

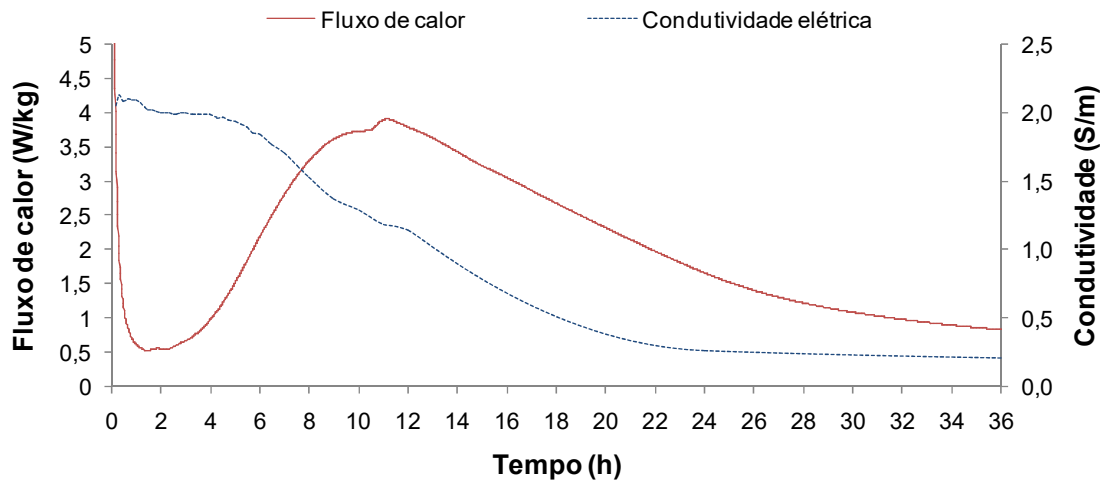
As pastas contendo 2 e 4% de gesso registraram valores máximos em 4,25 e 8h após a mistura, respectivamente. Em seguida a condutividade elétrica das pastas diminui novamente, sendo que até a idade de 48h os valores das duas pastas são muito próximos entre si. Após as 48h, a redução na condutividade elétrica da pasta contendo 4% de gesso é mais expressiva. Este comportamento está de acordo com o observado nas curvas de fluxo de calor, que indicam uma aceleração nas taxas de reação da mistura contendo 4% de gesso em relação à mistura contendo 2%.

Na Figura 4.38 é apresentada uma comparação entre as curvas de fluxo de calor e de condutividade elétrica para a pasta de referência. Quando o cimento entra em contato com a água, sólidos solúveis como gesso se dissolvem. As fases do clínquer hidratam em várias taxas, continuamente liberando íons como Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e hidróxidos na solução, que então precipitam como C – S – H, etringita e outras fases. As taxas de dissolução das fases do clínquer determinam a quantidade de íons em solução e, assim, controlam as taxas de precipitação dos hidratos (LOTHENBACH *et al.*, 2008; MORSY; EL-ENEIN; HANNA, 1997).

O valor máximo de condutividade elétrica ocorre próximo ao início do período de indução, decorrente do processo de dissolução que aumenta a concentração

iônica no meio. Em seguida ocorre um período de pouca variação na condutividade elétrica, com duração semelhante ao período de indução observado na curva de fluxo de calor. Nessa fase os íons são absorvidos pela formação de uma fina camada de produtos de hidratação que revestem os grãos de cimento não-hidratados, reduzindo sua mobilidade (MORSY; EL-ENEIN; HANNA, 1997). De acordo com Mccarter *et al.* (2013), a pequena variação nos valores de condutividade elétrica nessa fase indica um equilíbrio entre os processos de dissolução e precipitação.

Figura 4.38 – Curvas de fluxo de calor e condutividade elétrica da pasta de referência.

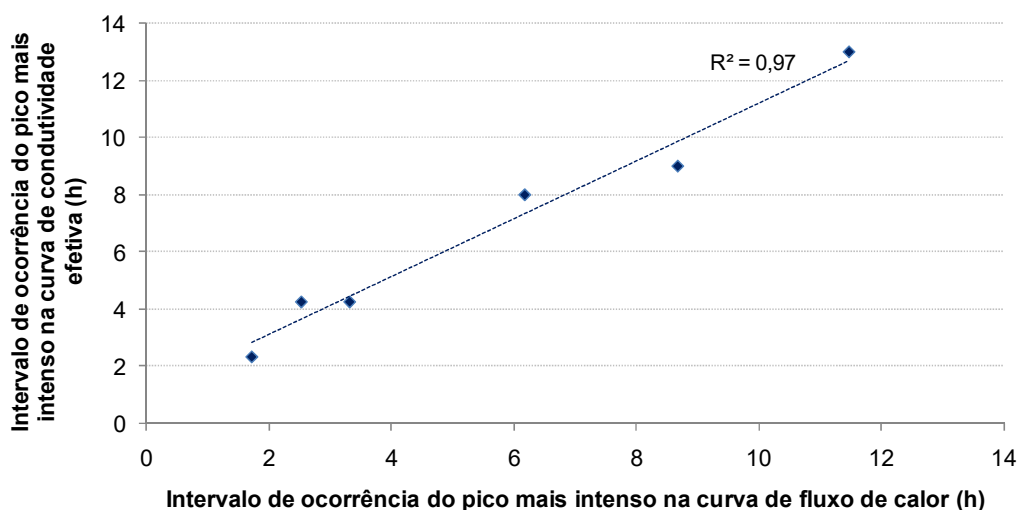


Fonte: Do autor.

Decorridas aproximadamente 4 h da mistura, começa um período no qual a redução da condutividade elétrica torna-se mais acentuada e que coincide com o período de aceleração na curva de fluxo de calor. Nessa fase há um aumento nas taxas de reação que afetam o comportamento da condutividade elétrica devido a dois fatores: o consumo de íons em solução nas reações de hidratação e a formação de uma rede cristalina e de um sistema de poros capilares interligados, que dificulta a mobilidade iônica (MCCARTER *et al.*, 2013). Após o período de desaceleração nas curvas de fluxo de calor, a taxa de redução da condutividade elétrica também diminui, apesar da mudança na microestrutura da pasta continuar ocorrendo.

Assim como observado nas curvas de fluxo de calor, as curvas de condutividade elétrica das pastas com adições também apresentaram uma geometria diferenciada em relação à pasta de referência. Para cada uma das misturas contendo substituição de cimento Portland por CLETA e/ou calcário, o valor máximo de condutividade elétrica ocorreu em intervalo de tempo próximo ao segundo pico na respectiva curva de fluxo de calor. A correspondência entre o período de ocorrência do valor máximo da condutividade elétrica e o pico de reação dos aluminatos é apresentada na Figura 4.39.

Figura 4.39 – Relação entre a posição do pico mais intenso das misturas com adições nas curvas de condutividade elétrica e fluxo de calor



Fonte: Do autor.

A correlação entre curvas de evolução de calor de hidratação e de condutividade foram observadas por vários autores, embora o formato de ambas sofra a influência do material utilizado (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013; SCHWARZ; DUBOIS; NEITHALATH, 2007). Algumas diferenças nos limites das fases de hidratação determinadas por calorimetria de condução isotérmica e condutividade elétrica podem ser atribuídas às diferentes condições de realização destes dois ensaios (TANG *et al.*, 2016). Uma das principais particularidades é que a evolução do calor de hidratação é monitorada em condições isotérmicas, enquanto o monitoramento da condutividade elétrica foi realizado sob temperatura controlada em ambiente de laboratório.

O aumento na concentração de sulfato na solução dos poros após o contato com a água reduz a dissolução do  $C_3A$  e a taxa de formação de etringita, embora essa formação ainda ocorra a partir do alumínio já presente na solução. Esse período é caracterizado por pequenas variações na condutividade elétrica e pode ser distinguido como o trecho quase horizontal antes do ponto máximo nas curvas de condutividade das misturas com adições (Figura 4.37). Após a dissolução da fonte de sulfato de cálcio, ocorre o aumento da dissolução do  $C_3A$ , que culmina na aceleração da reação dos aluminatos. A formação de etringita é acompanhada por um forte aumento no fluxo de calor devido à dissolução de  $C_3A$  e provoca a redução da concentração de  $SO_4^{2-}$  na solução de poros (HESSE; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2011).

A formação de etringita após o aparente esgotamento do sulfato é atribuída à adsorção desses íons na superfície do C-S-H no período em que a dissolução da fonte de sulfato ocorre e o mesmo se encontra disponível na solução. Após o esgotamento da fonte de sulfato, os íons adsorvidos na superfície do C-S-H são novamente liberados na solução para a formação de mais etringita (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017; BERODIER *et al.*, 2018; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Dessa forma, além da dissolução rápida do  $C_3A$ , a liberação dos íons sulfato adsorvidos no C-S-H para a solução pode ter contribuído para o aumento dos valores de condutividade elétrica antes da queda registrada devido ao consumo de íons pela reação dos aluminatos.

No caso das misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário, a duração do trecho descendente na curva de condutividade é maior visto que a reação dos silicatos ocorre logo após a reação dos aluminatos, conforme observado nas curvas de fluxo de calor. Para as demais misturas, existe um intervalo de tempo maior entre os dois fenômenos e o decréscimo na condutividade elétrica ocorre de forma mais gradual.

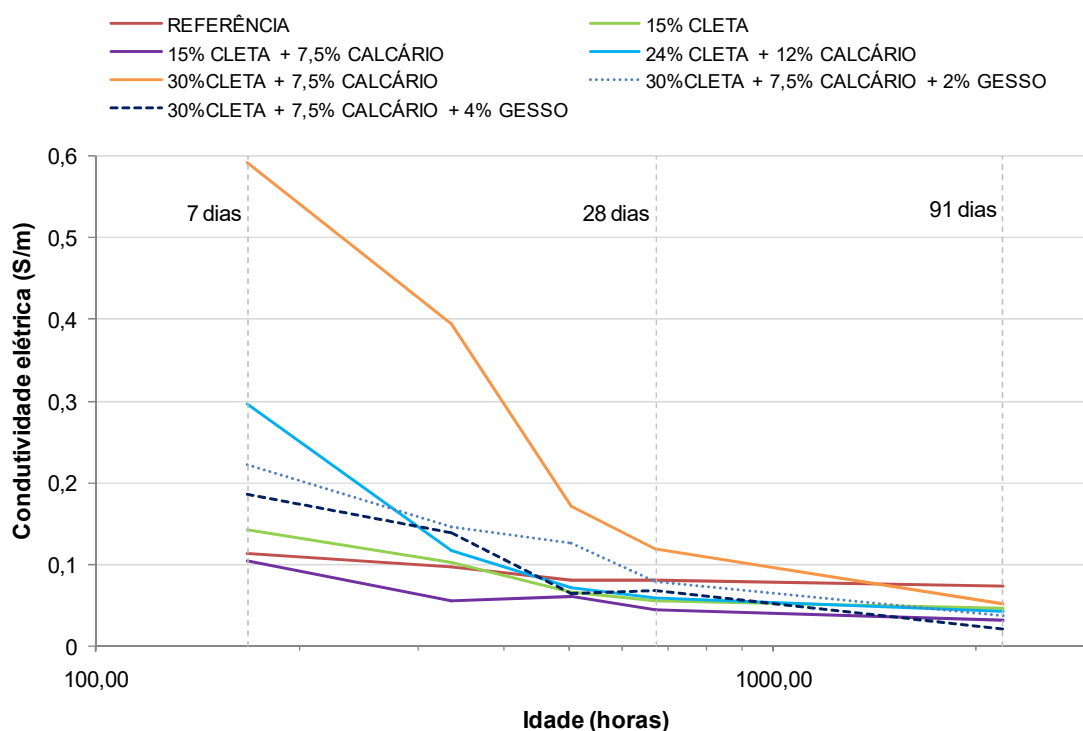
A partir dos 7 dias, a diferença entre os valores de condutividade das diferentes misturas utilizadas torna-se menor como consequência do progresso da hidratação, onde a água é substituída pelos produtos formados e a conectividade da estrutura porosa é reduzida (SANISH; NEITHALATH; SANTHANAM, 2013). Com exceção da pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, as pastas com adições apresentaram condutividade elétrica inferior à pasta de referência aos 28



dias. Esse comportamento tende a ocorrer devido ao refinamento da estrutura de poros decorrente da reação pozolânica.

Aos 91 dias todas as pastas contendo CLETA e/ou calcário apresentaram valores de condutividade elétrica inferiores à amostra de referência. Dos 28 para os 91 dias, as maiores reduções na condutividade elétrica foram observadas nas amostras contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, com e sem gesso, indicando o efeito da reação pozolânica em idades avançadas. O comportamento da condutividade elétrica entre os 7 e 91 dias é apresentado na Figura 4.40.

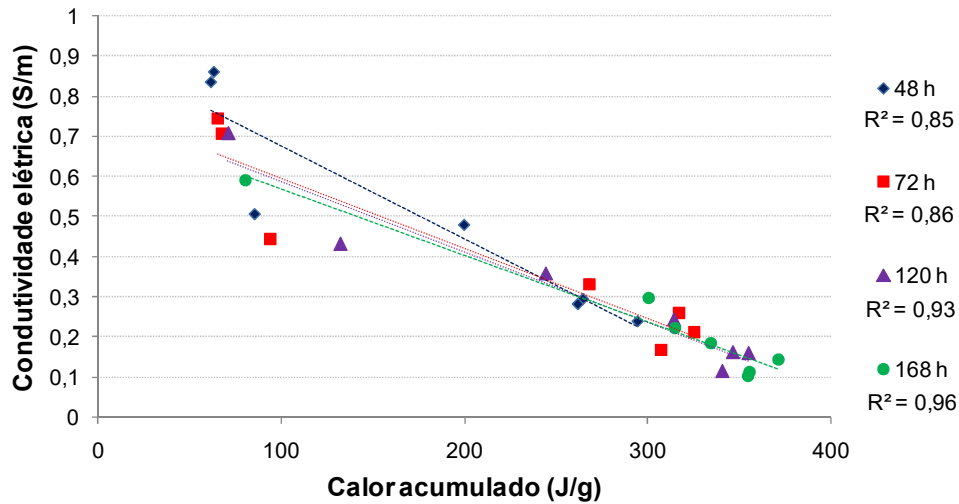
Figura 4.40 – Variação da condutividade elétrica com a idade para as diferentes pastas



Fonte: Do autor.

Na Figura 4.41 é apresentada a relação entre a condutividade elétrica e o calor acumulado em diferentes idades de hidratação. O calor acumulado é resultante das reações de hidratação, cujos produtos consomem íons em solução e preenchem os vazios reduzindo a condutividade elétrica, o que justifica a relação inversa entre as duas propriedades. Com o avanço da idade, o grau de hidratação das misturas aumenta e uma melhora na correspondência entre os dois parâmetros é observada.

Figura 4.41 – Relação entre a condutividade elétrica e o calor acumulado das pastas em diferentes idades



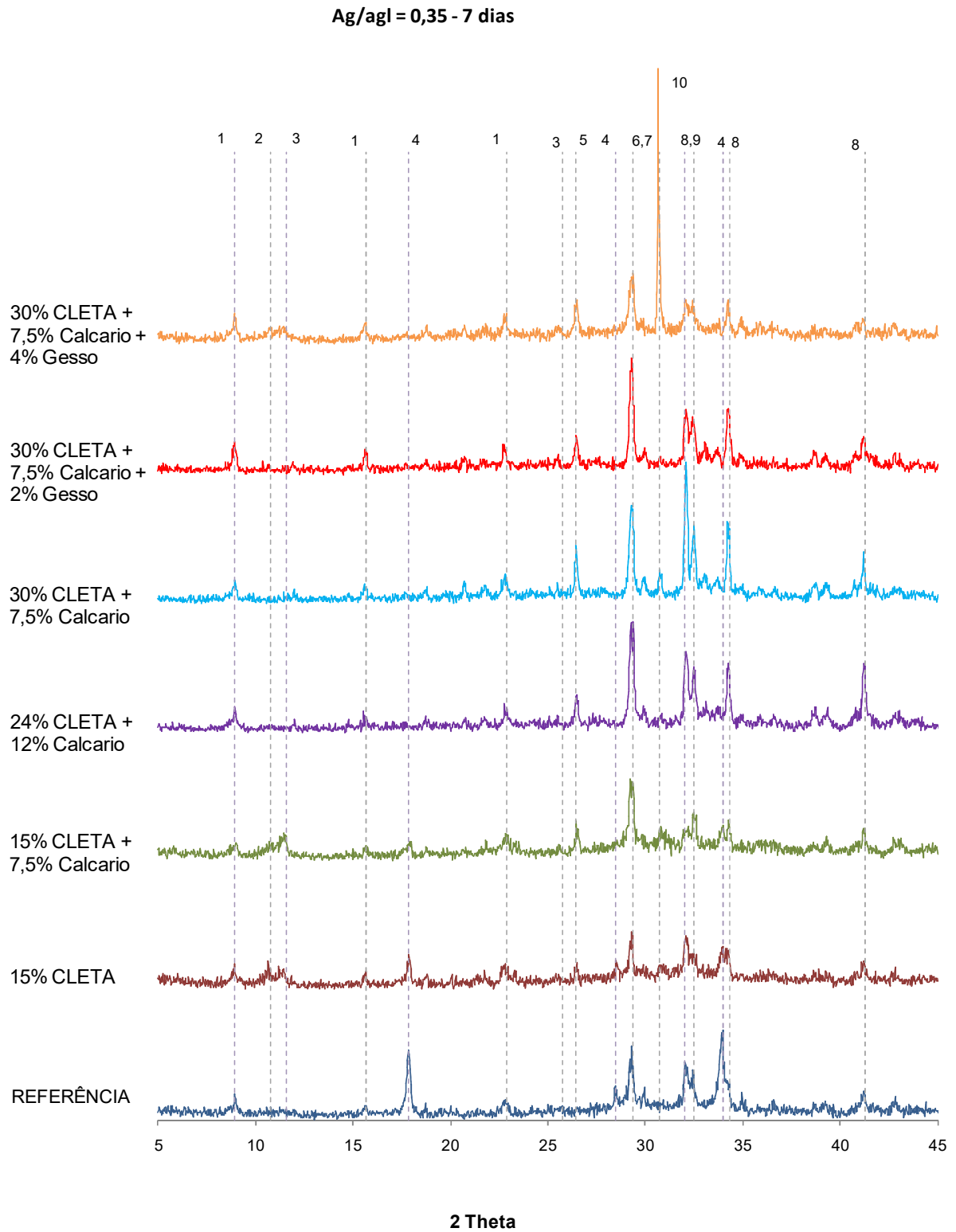
Fonte: Do autor.

#### 4.3.3. Difração de raios X

As pastas foram submetidas à avaliação por DRX nas idades de 7, 28 e 91 dias, a fim de identificar os principais compostos presentes. A DRX não é considerada uma medida quantitativa, mas a comparação da magnitude de um mesmo pico em diferentes amostras pode indicar a redução ou aumento do teor de determinado componente. Nas figuras a seguir são apresentados os difratogramas de pastas com diferentes teores de substituição de cimento Portland agrupadas por relação ag/agl e por idade de ensaio. O agrupamento foi realizado para facilitar a comparação entre os picos e a intensidade dos picos das diferentes amostras é a mesma do difratograma original. Nas Figuras 4.42 a 4.44 são apresentados os padrões de DRX para as diferentes relações ag/agl na idade de 7 dias.

As diferenças observadas entre as posições dos picos mostram que o uso de CLETA e calcário em substituição à parte do cimento alterou os produtos de hidratação formados. Observa-se que, independente da relação ag/agl a amostra de referência mostra dois picos bem distintos de  $\text{Ca(OH)}_2$ , cuja intensidade aumenta com o aumento da relação ag/agl. Também são visíveis alguns picos de etringita e C-S-H, bem como picos relativos a compostos do cimento anidro (alita e belita).

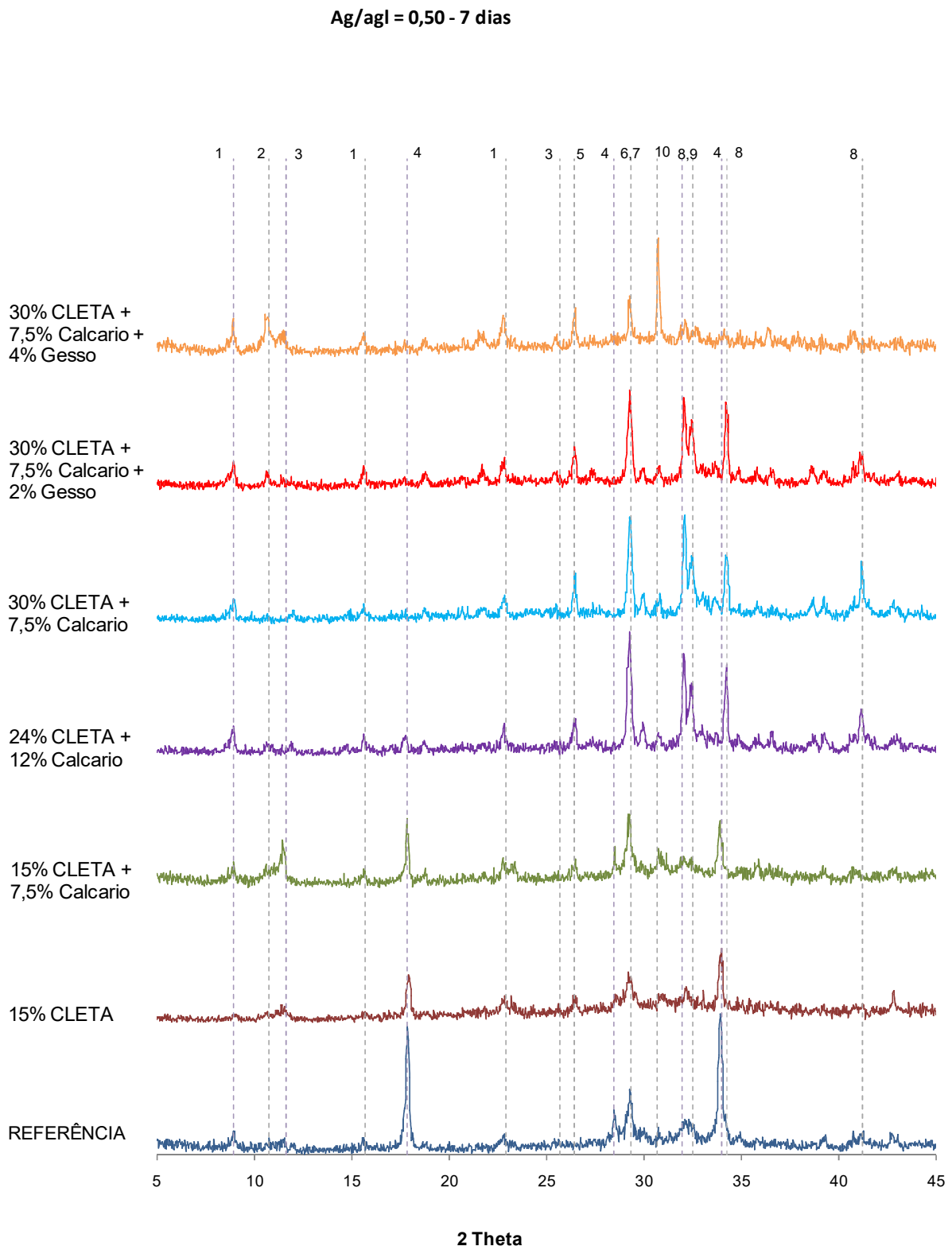
Figura 4.42 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 7 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemihidroaluminato, (3) Monohidroaluminato, (4)  $\text{Ca(OH)}_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

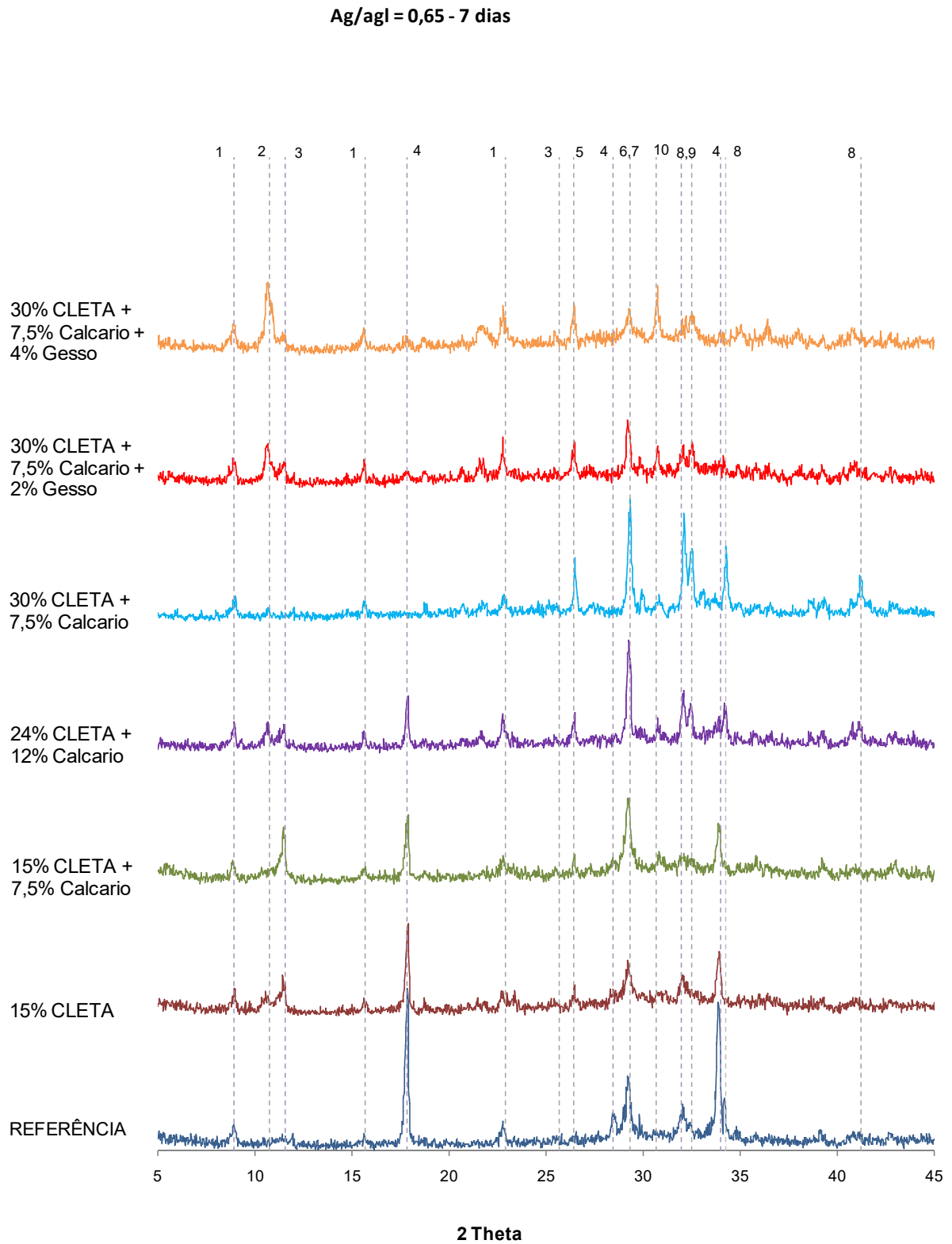
Figura 4.43– Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 7 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

Figura 4.44 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 7 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita, (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

A identificação do pico relativo ao C-S-H de forma isolada dificilmente é possível, por se tratar de um composto pouco cristalino e de composição variável (L'HÔPITAL, 2016; LOTHENBACH *et al.*, 2008). Dessa forma, sua indicação em padrões de DRX normalmente aparece sobreposta com picos de outros compostos.

A substituição de cimento Portland por 15% de CLETA provoca uma redução na magnitude dos picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  e o aparecimento de picos relativos à compostos resultantes da hidratação de aluminatos. A substituição de cimento Portland por 15% de CLETA + 7,5% de Calcário também reduziu a magnitude dos picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  e aumentou a intensidade do pico relativo ao monocarboaluminato em torno de  $2\theta=11,63^\circ$ . Os picos de carboaluminatos podem aparecer em misturas contendo somente argila calcinada, principalmente quando é permitida adição de material carbonático na composição do cimento, mas costumam ter maiores intensidades quando um teor adicional de calcário é utilizado (AMER; EL-HOSEN, 2017; TIRONI *et al.*, 2014). A presença de calcário estabiliza a etringita e favorece a precipitação dos carboaluminatos como principal fase AFm em vez de monossulfoaluminato (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017).

De um modo geral, em sistemas contendo apenas calcário como adição mineral, os hemicarboaluminatos aparecem nas primeiras idades e posteriormente são convertidos em monocarboaluminatos, dependendo da relação entre carbonato/alumina e da presença de carbonato disponível para a reação. Em misturas contendo mais de uma adição mineral o sistema torna-se mais complexo, de modo que mais variáveis influenciam as transições entre as duas fases. Relações carbonato/alumina mais elevadas favorecem a formação de monocarboaluminato (MACHNER *et al.*, 2017), o que explicaria a presença do pico desse composto de forma bem definida na mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário em todas as idades.

A reatividade do calcário pode ser reduzida com o aumento no teor de sulfato de cálcio na mistura (BIZZOZERO; SCRIVENER, 2015; ZAJAC *et al.*, 2014). Essa tendência foi verificada nos padrões de DRX das amostras contendo CLETA, calcário e gesso, que em sua maioria apresentaram picos de hemicarboaluminatos mais intensos que os de monocarboaluminatos, enquanto na maioria das misturas sem o uso de gesso adicional verificou-se o contrário.

Além disso, os carboaluminatos são classificados como fases AFm, que geralmente possuem baixa cristalinidade e variações na sua composição, provocando mudanças na posição e intensidade das reflexões em padrões de DRX. O hemicarboaluminato é extremamente sensível ao contato com o  $\text{CO}_2$  e ao uso de solvente na preparação de amostra, o que pode acelerar sua transição para monocarboaluminato e dificultar a identificação das duas fases de forma separada (IPAVEC *et al.*, 2011; LOTHENBACH *et al.*, 2008).

Aos 7 dias, os picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  não são visíveis nas amostras contendo maiores teores substituição de cimento Portland pelas adições, com exceção da mistura contendo 24% de CLETA + 12% de calcário com relação ag/agl de 0,65. Parte desse resultado pode ser atribuído ao menor conteúdo de cimento Portland, bem como à menor disponibilidade de espaços para a formação dos cristais de  $\text{Ca(OH)}_2$  decorrente do uso das adições minerais, que possuem menor massa específica que o cimento, ocupando um maior volume na pasta. Além disso, nas pastas contendo 24% de CLETA + 12% de Calcário a intensidade dos picos relativos à alita e belita é maior, indicando que o processo de hidratação ocorre numa velocidade mais lenta em relação às misturas anteriores. A cinética de reação mais lenta dessas misturas já foi observada nas curvas de calorimetria de condução isotérmica. Nessas pastas também se observa a presença de picos de etringita, além de um pequeno sinal relativos a carboaluminatos.

Os picos relativos à alita e belita foram mais intensos nas misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de Calcário, indicando a menor velocidade na hidratação destas misturas, o que está de acordo com os menores valores de resistências à compressão observados no concreto produzido a partir dessa composição de aglomerante. Quando o gesso é adicionado observa-se a redução dos picos dos compostos anidros e um aumento dos picos relativos à etringita e carboaluminatos.

Nas Figuras 4.45 a 4.47 são apresentados os padrões de DRX para as diferentes relações ag/agl na idade de 28 dias, onde ocorre um aumento dos picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  nas amostras de referência em relação ao 7 dias decorrente do progresso na hidratação do cimento Portland. Os picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  nas pastas contendo 15% de CLETA permanecem menos intensos em relação às pastas de referência, sendo que esta redução é mais visível no pico próximo a  $2\theta=18,09^\circ$ . O mesmo comportamento é observado nas pastas contendo 15% de CLETA + 7,5% de Calcário. Em ambas as pastas permanecem visíveis os picos de etringita e

carboaluminatos. A presença de etringita e carboaluminatos e a ausência de monossulfoaluminato em diferentes idades de hidratação têm sido observadas em misturas contendo argila calcinada e uma fonte de carbonato em substituição à parte do cimento Portland (KRISHNAN *et al.*, 2018).

Aos 28 dias, os picos relativos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  praticamente não são visíveis nas amostras contendo maiores teores substituição de cimento Portland pelas adições. Nas pastas contendo 24% de CLETA + 12% de Calcário ocorreu uma redução na intensidade dos picos relativos à alita, belita e calcita e aumento da intensidade relativa ao pico dos carboaluminatos em relação aos 7 dias.

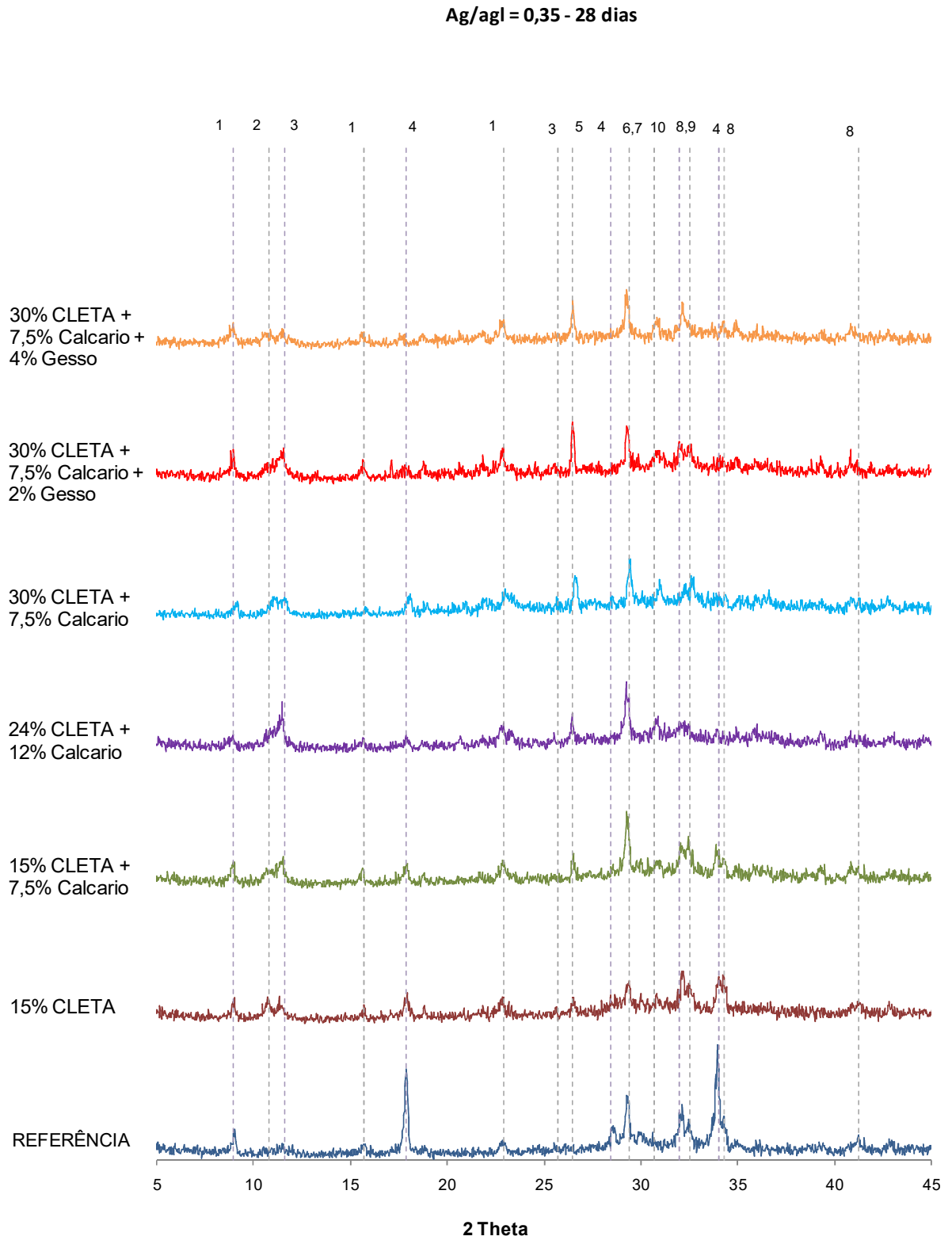
Os picos relativos à alita e belita também reduziram nas misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de Calcário em relação ao 7 dias, que também apresentou incrementos nos picos relativos aos carboaluminatos. Nessas pastas, pequenos sinais nas posições relativas aos picos de  $\text{Ca(OH)}_2$  foram observados para as pastas com relação ag/agl de 0,50 e 0,65. A ausência desse composto nos padrões de DRX aos 7 dias e seu aparecimento na idade de 28 dias é consequência da hidratação mais lenta observada para essas misturas. Nas amostras contendo gesso, a principal mudança observada corresponde à redução dos picos correspondentes à calcita e dolomita decorrente da maior participação do calcário nas reações. A intensidade do pico de monocarboaluminato diminuiu com o aumento no teor de sulfato, conforme também foi observado por Zajac *et al.* (2014).

Nas Figuras 4.48 a 4.50 são apresentados os padrões de DRX para as diferentes relações ag/agl na idade de 91 dias. Para a grande maioria das pastas não se observam grandes mudanças em relação aos padrões observados aos 28 dias. As pastas contendo relação ag/agl de 0,35 apresentam algumas mudanças na intensidade de alguns picos nas pastas com teor de adição de CLETA superior a 15%. Também se observa que as pastas contendo gesso como ativador possuem maiores intensidades nos picos relacionados à etringita.

O ensaio de DRX mostrou que os produtos de hidratação sofreram alterações conforme a composição do aglomerante. De um modo geral, as menores alterações em relação aos produtos de hidratação observados na mistura de referência foram observadas nas misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário, embora tenham sido observadas diferenças nas intensidades dos picos para um mesmo composto entre as diferentes misturas.



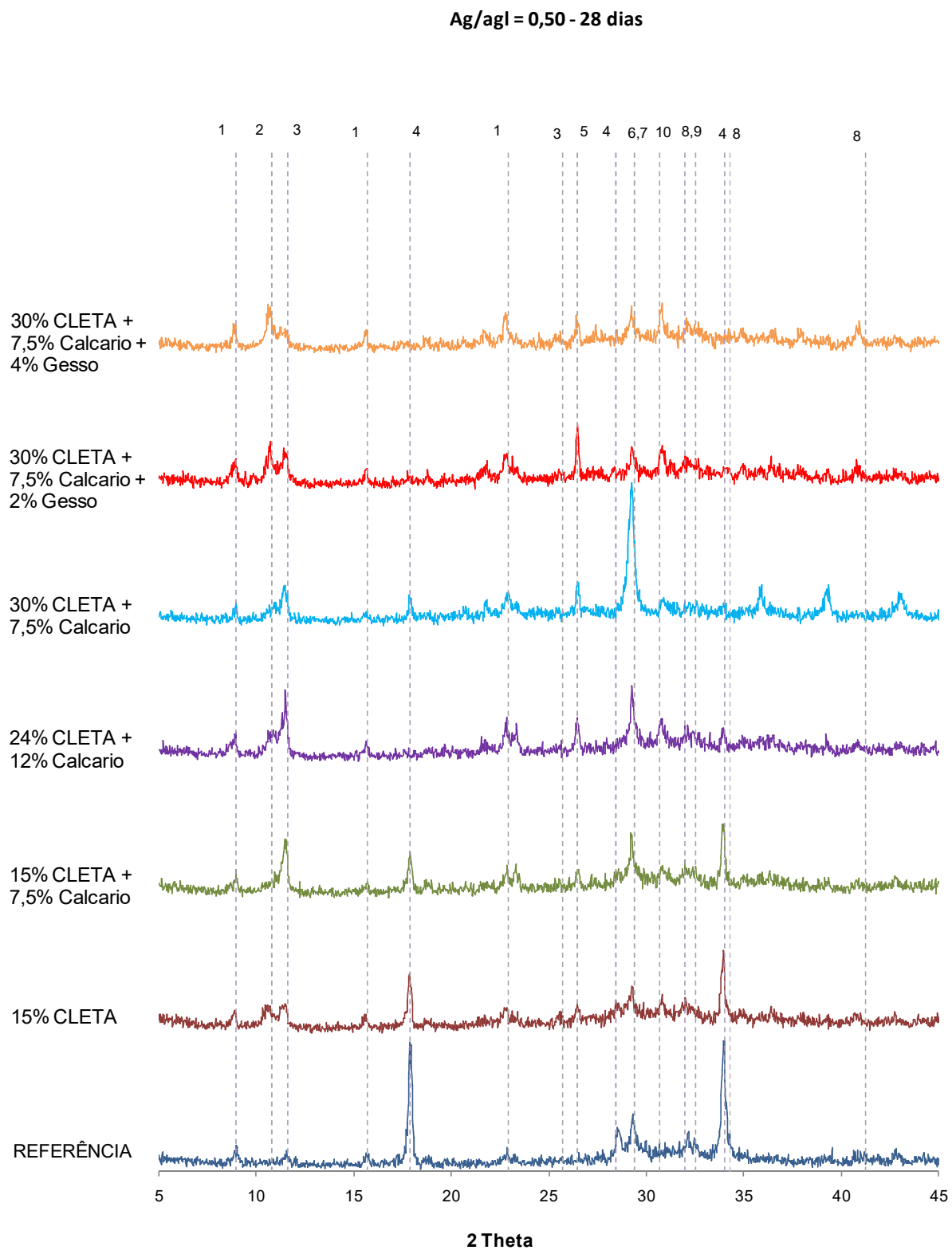
Figura 4.45 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca(OH)}_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

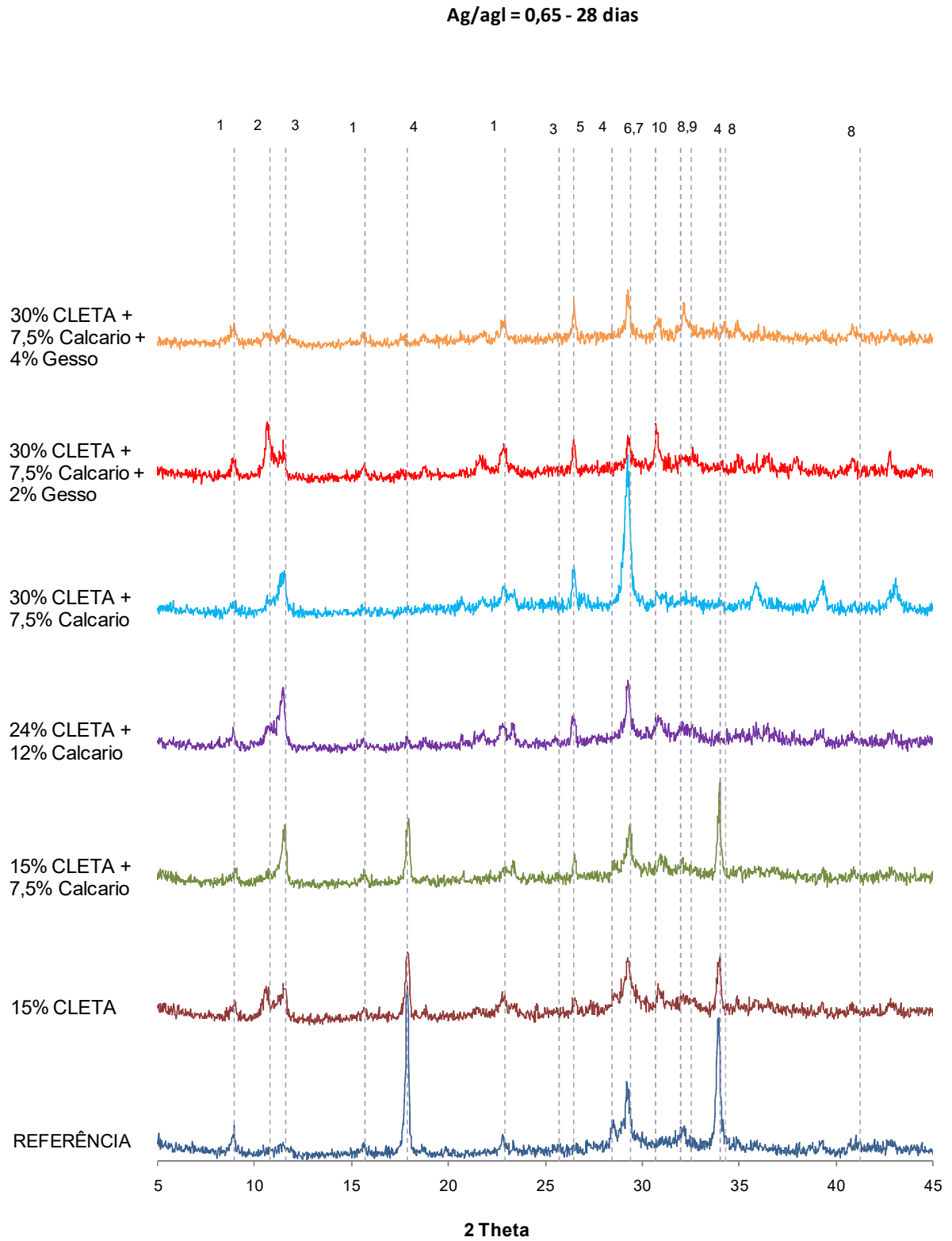
Figura 4.46 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

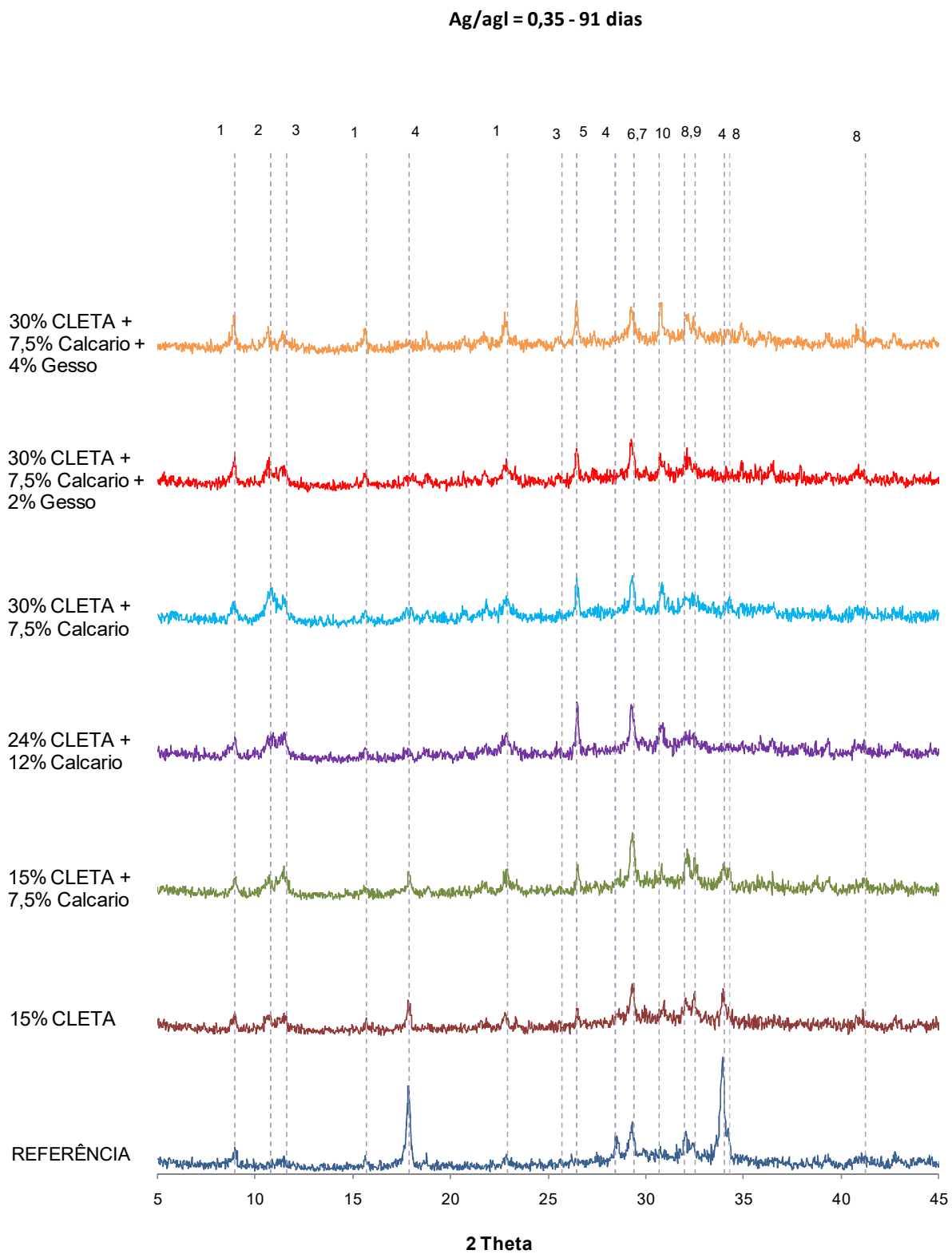
Figura 4.47 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

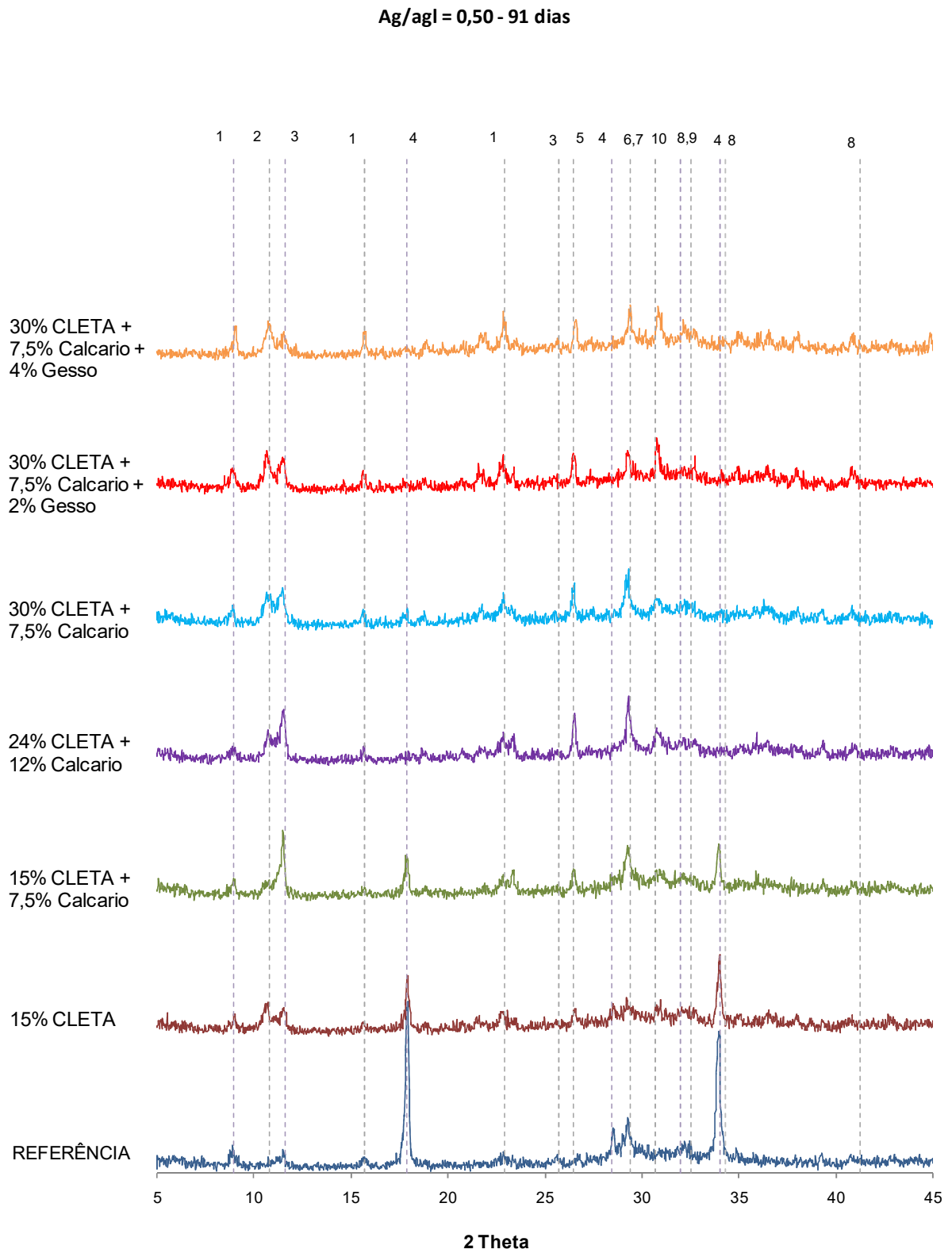
Figura 4.48 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,35 aos 91 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4) Ca(OH)<sub>2</sub>, (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

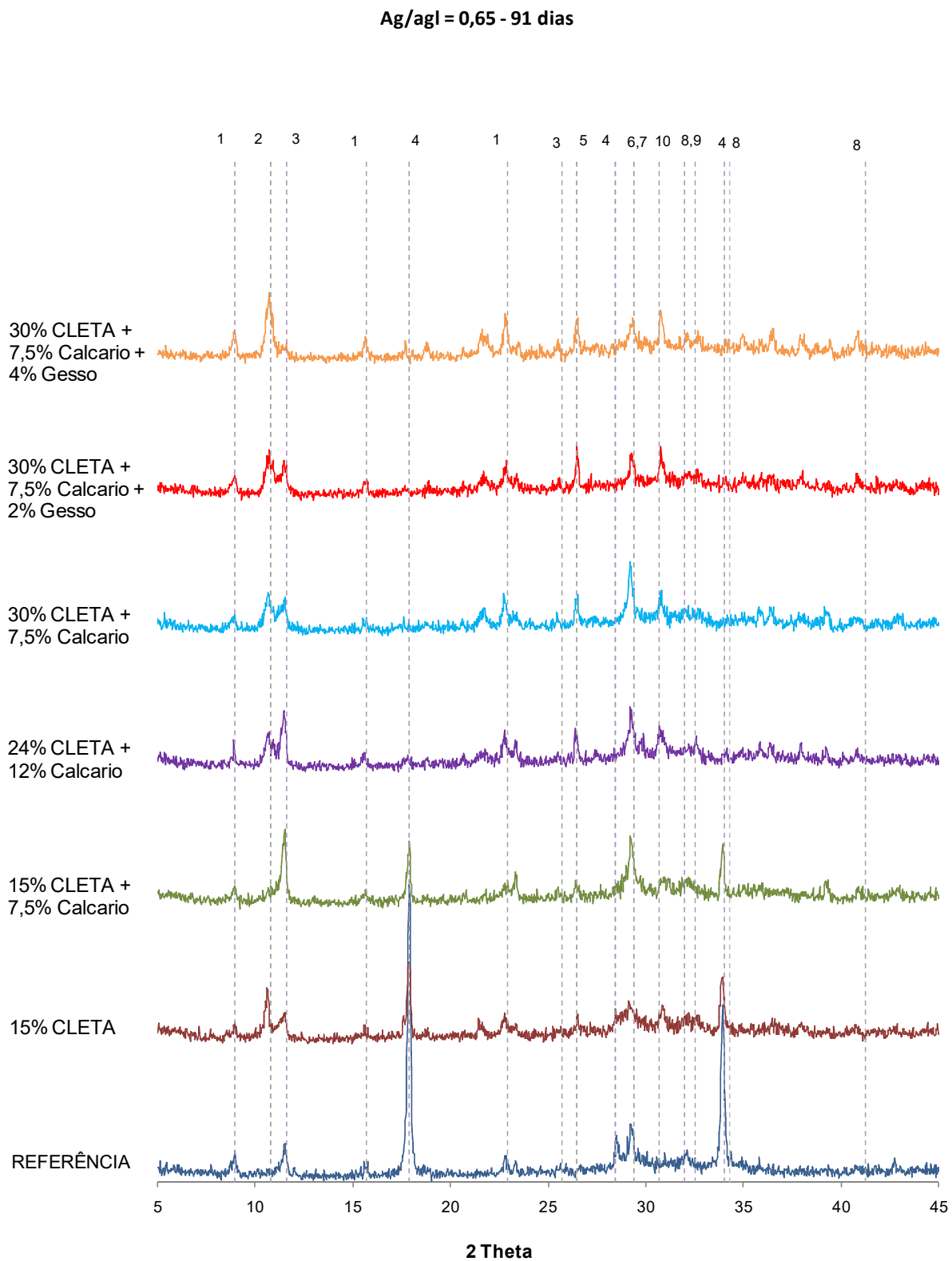
Figura 4.49 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias



Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca(OH)}_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

Figura 4.50 – Padrões de DRX de pastas com relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias



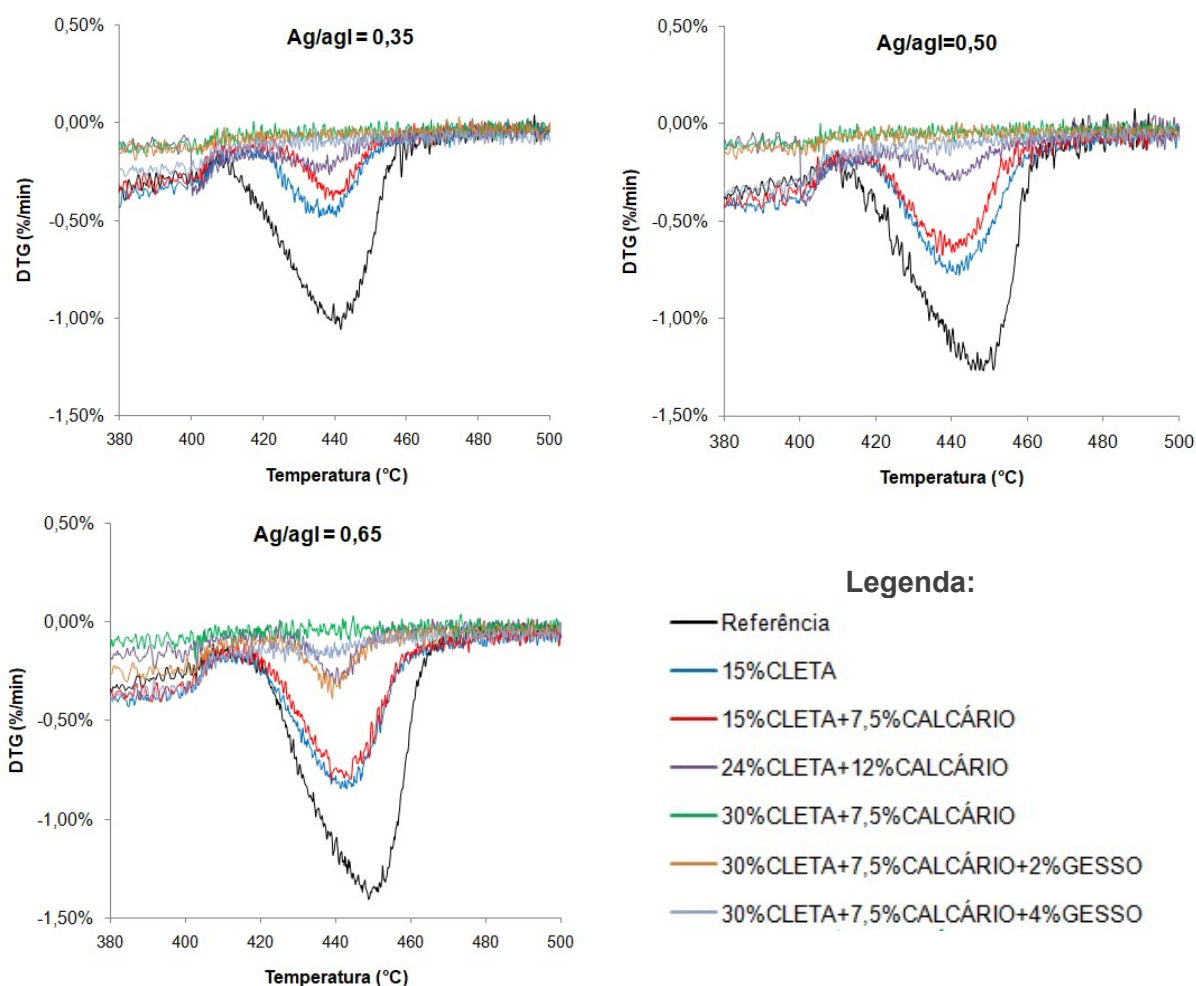
Fonte: Do autor.

Legenda: (1) Etringita, (2) Hemicarboaluminato, (3) Monocarboaluminato, (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (5) Quartzo, (6) Calcita (7) C-S-H, (8) Belita, (9) Alita, (10) Dolomita.

#### 4.3.4. Análise termogravimétrica para determinação do $\text{Ca(OH)}_2$ residual

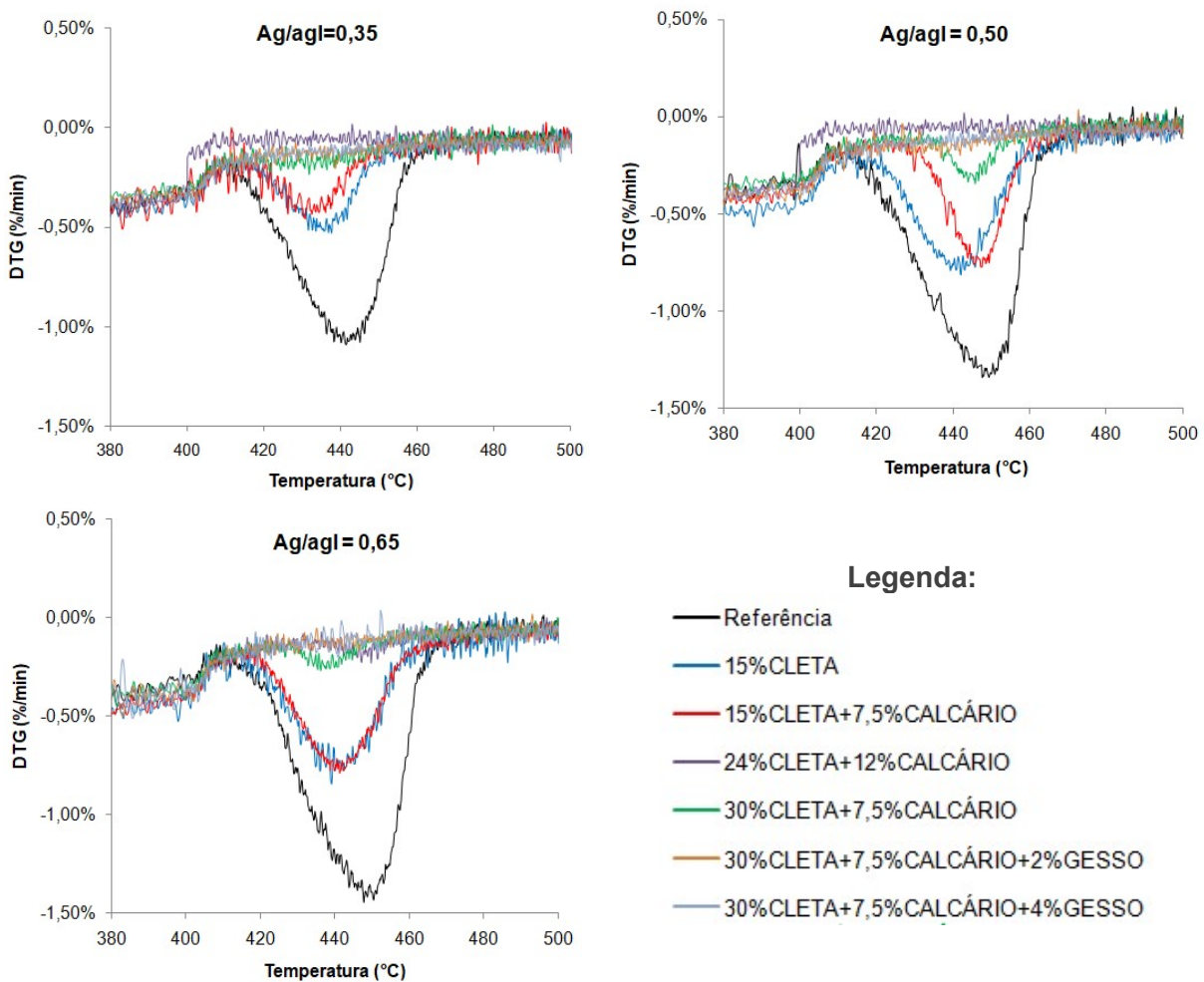
A análise termogravimétrica das pastas contendo cimento Portland, CLETA e calcário possibilitou o monitoramento do teor de hidróxido de cálcio nas diferentes idades de hidratação. Nas Figuras 4.51 a 4.53 é demonstrada a redução no pico relativo à desidroxilação do  $\text{Ca(OH)}_2$  entre 400 e 500°C nas curvas de DTG em função do aumento no teor de adição para as diferentes relações ag/agl.

Figura 4.51 – Pico correspondente ao  $\text{Ca(OH)}_2$  nas curvas DTG das pastas aos 7 dias



Fonte: Do autor.

Figura 4.52 – Pico correspondente ao  $\text{Ca(OH)}_2$  nas curvas DTG das pastas aos 28 dias



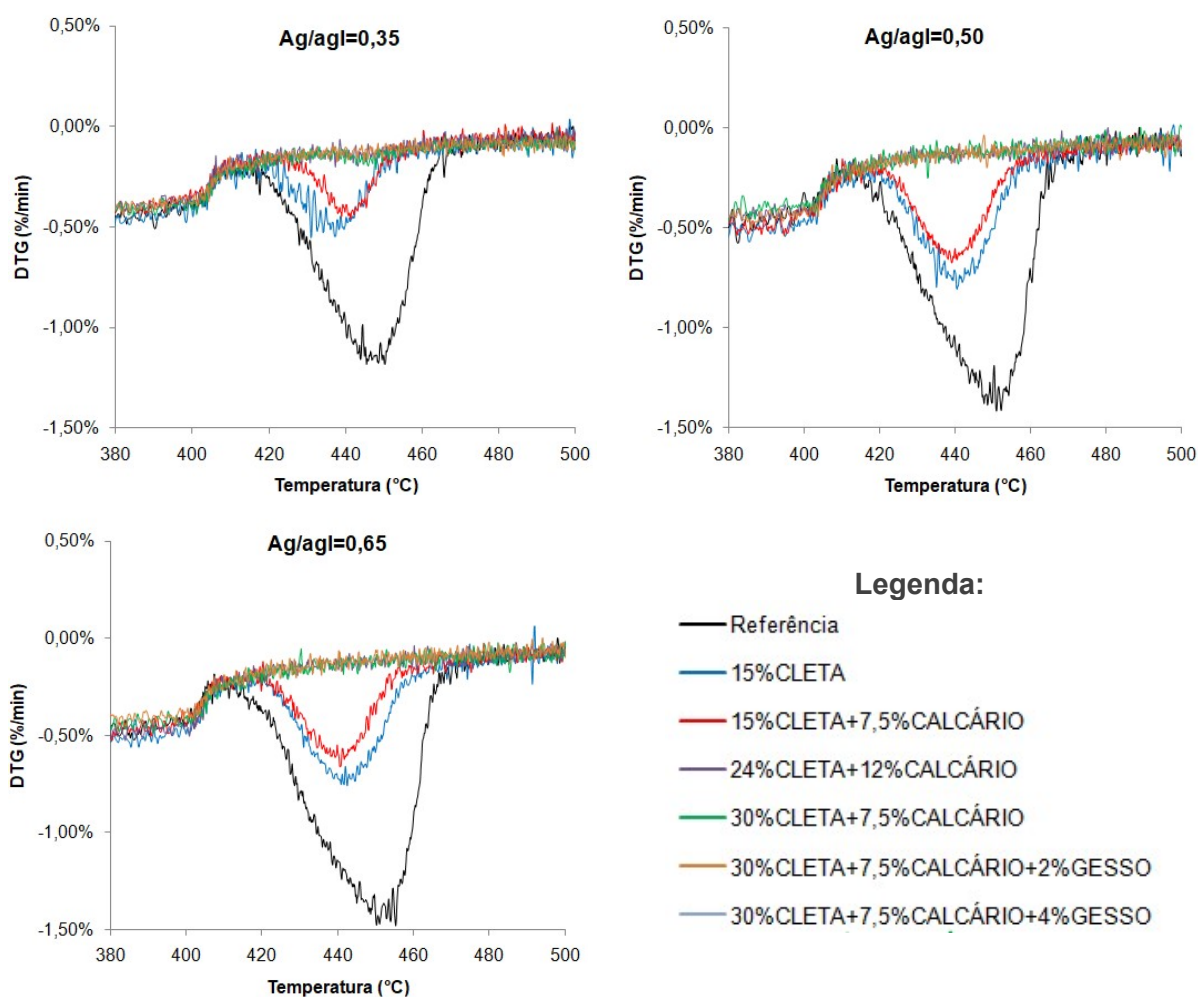
Fonte: Do autor.

Para todas as idades, a mistura de referência apresenta o maior pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  nas curvas DTG. A medida que o teor de substituição do cimento aumenta, o tamanho do pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  reduz. Para a idade de 7 dias, o pico é visível até a mistura contendo 24% de CLETA + 12% de calcário para as 3 relações ag/agl e na mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário + 2% de gesso e relação ag/agl de 0,65. Nas demais misturas não é possível detectar a existência do pico. Para a idade de 28 dias, a ocorrência do pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  é registrada nas pastas com substituição de cimento por 15% de CLETA e por 15% de CLETA + 7,5% de calcário em todas as relações ag/agl. Na pasta contendo 24% de CLETA+12% de calcário, um pico muito pequeno é registrado somente para a



relação ag/agl de 0,65, enquanto que nas misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário a presença de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é registrada para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65. Nas demais pastas não é possível identificar o pico. Aos 91 dias, o pico relativo ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  somente é observado até o teor de substituição de 15% de CLETA + 7,5% de calcário.

Figura 4.53 - Pico correspondente ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nas curvas DTG das pastas aos 91 dias



Fonte: Do autor.

A quantificação do teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a partir das curvas DTG foi realizada com o auxílio do software TA-60 da Shimadzu. Os teores de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para as pastas de diferentes composições e função da idade são apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 – Teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  presente nas pastas

MISTURA	RELAÇÃO AG/AGL	TEOR DE $\text{Ca(OH)}_2$		
		7 dias	28 dias	91 dias
REFERÊNCIA	0,35	9,3%	9,6%	10,7%
	0,50	12,0%	13,2%	13,6%
	0,65	14,2%	14,7%	15,1%
15% CLETA	0,35	2,8%	2,4%	2,1%
	0,50	5,8%	5,1%	4,8%
	0,65	6,3%	5,7%	5,1%
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	2,1%	1,9%	1,4%
	0,50	4,7%	4,0%	3,5%
	0,65	6,0%	5,1%	3,9%
24% CLETA + 12 % Calcário	0,35	0,5%	N.D.	N.D.
	0,50	1,0%	N.D.	N.D.
	0,65	1,4%	0,7%	N.D.
30% CLETA + 7,5 % Calcário	0,35	N.D.	N.D.	N.D.
	0,50	N.D.	0,6%	N.D.
	0,65	N.D.	1,1%	N.D.
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 2% Gesso	0,35	N.D.	N.D.	N.D.
	0,50	N.D.	N.D.	N.D.
	0,65	1,1%	N.D.	N.D.
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 4% Gesso	0,35	N.D.	N.D.	N.D.
	0,50	N.D.	N.D.	N.D.
	0,65	N.D.	N.D.	N.D.

Fonte: Do autor.

\*N.D. – não detectável

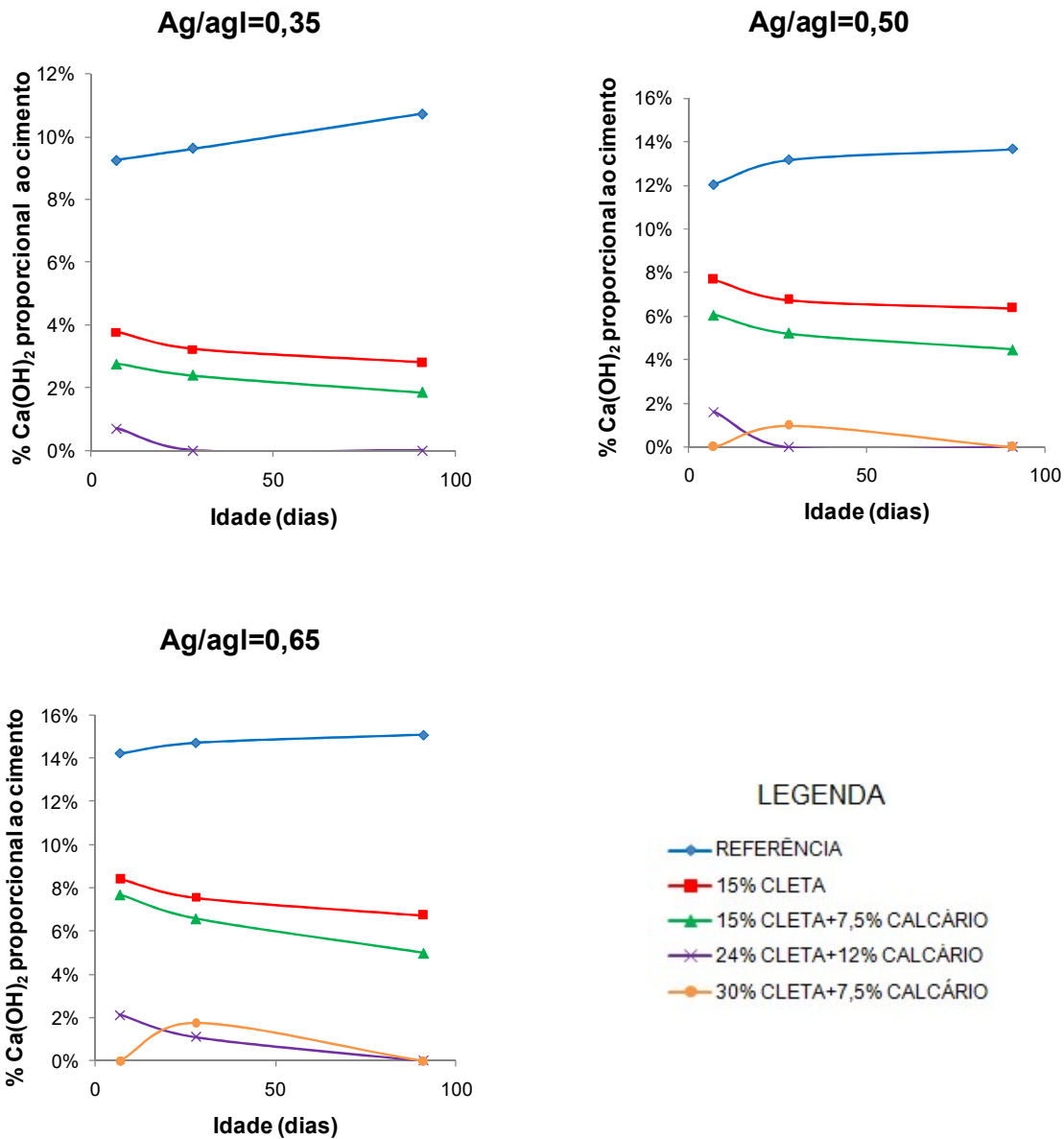
Observa-se que o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  aumenta com a idade para a mistura de referência, decorrente do progresso das reações de hidratação do cimento Portland. Nas pastas contendo apenas a substituição de cimento Portland por 15% de CLETA os teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  foram inferiores à pasta de referência, quando comparadas as pastas de mesma relação ag/agl e houve redução no teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  com a idade.

Para uma mesma relação ag/agl, as pastas contendo CLETA e calcário em substituição ao cimento Portland também apresentaram teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  inferiores à pasta de referência e às pastas contendo 15% CLETA. Nas pastas contendo 15% de CLETA+7,5% de calcário, os teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  foram detectáveis até a idade de 91 dias, enquanto que na pasta contendo 24% de CLETA+12% de calcário o pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  está ausente nas idades de 28 e 91 dias nas mistura com relação ag/agl de 0,35 e 0,50 e para a relação ag/agl de 0,65 o teor é muito baixo aos 28 dias e não detectável aos 91 dias.

Na pasta contendo 30% de CLETA+7,5% de calcário teores muito baixos de  $\text{Ca(OH)}_2$  foram detectados nas misturas com relação ag/agl de 0,50 e 0,65 apenas na idade de 28 dias. A ausência de  $\text{Ca(OH)}_2$  aos 7 dias e a presença aos 28 dias nestas pastas também foi detectada nos padrões de DRX e atribuídas à hidratação tardia desta mistura. Nas pastas contendo 30% de CLETA+7,5% de calcário com adição de 2 e 4% de gesso o pico relativo ao  $\text{Ca(OH)}_2$  na DTG foi detectado somente em uma amostra na idade de 7 dias. Parte desse resultado está relacionado ao elevado teor de substituição de cimento Portland que reduz a formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  e à reação pozolânica que consome a parcela de  $\text{Ca(OH)}_2$  formado, embora a adição de gesso também possa afetar a formação de portlandita. De acordo com Whittaker *et al.* (2014), a adição de sulfato de cálcio na mistura incentiva a formação de etringita exigindo uma fonte de cálcio além do fornecido pelo próprio gesso/anidrita. Essa fonte pode ser o próprio  $\text{Ca(OH)}_2$ , o que contribuiria para uma maior redução do teor na mistura.

A redução na quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  nas pastas contendo substituição parcial do cimento por CLETA é consequência da reação pozolânica, mas também decorre da menor quantidade de cimento presente na pasta. A hidratação de uma pasta cujo aglomerante seja uma combinação entre cimento e adição mineral vai produzir uma quantidade menor de  $\text{Ca(OH)}_2$  quando comparada a uma pasta cujo aglomerante seja somente o cimento Portland. Para avaliar o efeito da reação pozolânica na redução do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  é necessário considerar os valores de  $\text{Ca(OH)}_2$  relativos à quantidade de cimento presente em cada mistura. Na Figura 4.54 é apresentado o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  em relação ao teor de cimento anidro presente em cada pasta.

A partir da Figura 4.54 observa-se que o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcional à quantidade de cimento permanece inferior à mistura de referência para todas as misturas com adições, em todas as idades. Isso indica que o menor teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  das misturas com adições não é apenas uma consequência do reduzido teor de cimento Portland, mas também da reação pozolânica que consome o  $\text{Ca(OH)}_2$  produzido pelo cimento presente na mistura. Aos 7 dias, o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  normalizado das misturas com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário chega a ser até 3 vezes menor que a mistura de referência (relação ag/agl=0,35), indicando que o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  pela reação pozolânica dessas misturas já ocorre em idades anteriores aos 7 dias.

Figura 4.54 – Teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcional ao cimento

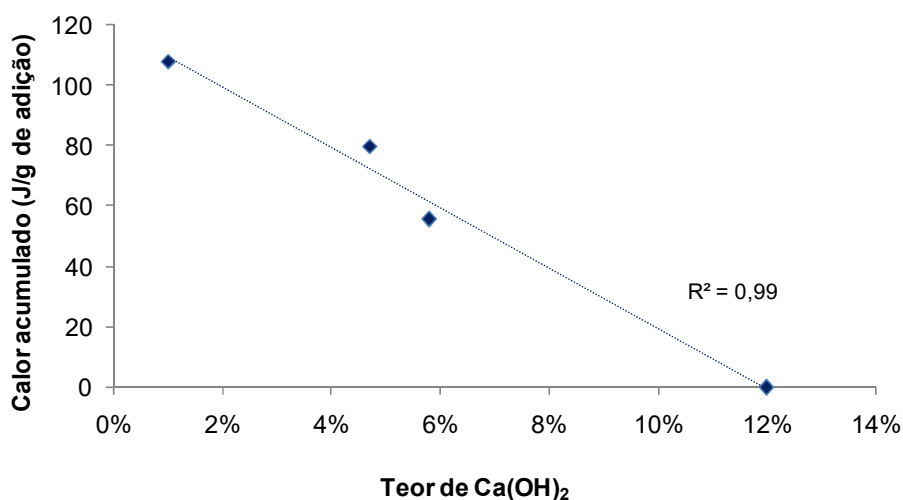
Fonte: Do autor.

Além disso, a formação de carboaluminatos detectada nas pastas com 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário também pode consumir  $\text{Ca(OH)}_2$  (MEDJIGBODO *et al.*, 2018; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015; VANCE *et al.*, 2013). A formação de carboaluminatos depende da presença de carbonatos e tende a ser maior na mistura contendo calcário, o que está de acordo com o menor teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcional observado nas pastas com 15% de CLETA+7,5% de calcário. Para as pastas contendo 24% de CLETA+12% de calcário e 30% de CLETA+7,5%

de calcário, os baixos teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcional também são uma consequência da reação mais lenta dessas misturas, principalmente na idade de 7 dias, na qual os calores acumulados dessas misturas permanecem os menores entre as pastas estudadas.

Na Figura 4.55 é ilustrada a relação entre o calor acumulado aos 7 dias por grama de adição mineral de cada mistura e o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  nas pastas com relação ag/agl de 0,50, nas quais o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  foi detectado aos 7 dias. O calor acumulado por grama de adição mineral é o produto do calor acumulado por grama de aglomerante na mistura pelo teor (%) de adição presente na mesma. Observa-se a relação inversa entre o calor acumulado por grama de adição e o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  detectado nas pastas. Esta relação está de acordo com os resultados de calor acumulado proporcional ao cimento na mistura (Figura 4.35), que mostram que a reação pozolânica também contribui no calor total acumulado.

Figura 4.55 – Relação entre o calor acumulado por grama de adição e o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  das misturas com relação ag/agl de 0,50



Fonte: Do autor.

#### 4.3.5. Análise termogravimétrica para determinação da água quimicamente combinada

A partir da análise termogravimétrica também foram calculados os teores de água quimicamente combinada das pastas nas diferentes idades, segundo o

procedimento descrito por Deboucha et al. (2017) e detalhado no item 3.5.4. Os valores de água quimicamente combinada total e proporcional ao conteúdo de cimento presente em cada pasta são apresentados na Tabela 4.33. Nas Figuras 4.56 a 4.58 são apresentados os resultados proporcionais ao teor de cimento de acordo com a relação ag/agl, para visualizar os resultados sem o efeito de diluição do cimento.

As pastas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário apresentaram teores totais de água quimicamente combinada superiores à pasta de referência para todas as relações ag/agl. Esse comportamento foi verificado em todas as idades e pode estar relacionado à estabilização da etringita e formação de fases carboaluminatos (MACHNER *et al.*, 2017).

Tabela 4.33 – Água quimicamente combinada das pastas nas diferentes idades de hidratação

Mistura	Relação Ag/Agl	Água quimicamente combinada (%)			Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (%)		
		7 dias	28 dias	91 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF	0,35	12,12%	14,05%	14,95%	12,12%	14,05%	14,95%
	0,50	14,88%	15,85%	17,27%	14,88%	15,85%	17,27%
	0,65	15,00%	17,39%	19,37%	15,00%	17,39%	19,37%
15% CLETA	0,35	14,40%	15,62%	16,51%	16,94%	18,37%	19,42%
	0,50	17,77%	19,73%	20,42%	20,90%	23,21%	24,02%
	0,65	17,76%	20,02%	20,72%	20,89%	23,55%	24,38%
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	13,47%	15,47%	15,65%	17,38%	19,96%	20,19%
	0,50	16,39%	18,12%	19,49%	21,14%	23,38%	25,15%
	0,65	15,91%	18,92%	19,41%	20,53%	24,41%	25,05%
24% CLETA + 12 % Calcário	0,35	7,72%	15,39%	16,30%	12,07%	24,04%	25,46%
	0,50	8,26%	17,16%	18,15%	12,90%	26,82%	28,36%
	0,65	9,23%	17,43%	19,39%	14,42%	27,24%	30,29%
30% CLETA + 7,5 % Calcário	0,35	1,89%	13,94%	16,20%	3,03%	22,30%	25,92%
	0,50	1,91%	14,98%	16,90%	3,06%	23,96%	27,03%
	0,65	2,09%	16,40%	17,00%	3,35%	26,25%	27,20%
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 2% Gesso	0,35	9,53%	14,85%	16,34%	15,24%	23,76%	26,14%
	0,50	10,74%	17,39%	18,36%	17,18%	27,83%	29,37%
	0,65	11,92%	18,03%	18,58%	19,07%	28,85%	29,72%
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 4% Gesso	0,35	11,76%	15,03%	16,39%	18,82%	24,05%	26,22%
	0,50	16,07%	17,67%	18,81%	25,72%	28,27%	30,09%
	0,65	17,36%	18,36%	18,88%	27,78%	29,38%	30,21%

Fonte: Do autor.

Para a pasta com teor de substituição de 24% de CLETA+12% de calcário, o menor teor de cimento Portland resultou em um teor total de água quimicamente

combinada inferior à mistura de referência aos 7 dias. Aos 28 e 91 dias, os teores de água quimicamente combinada total para essa mistura foram superiores à mistura de referência. Conforme observado nas curvas de fluxo de calor, a hidratação dessa pasta se processou de forma mais lenta do que nas misturas com menores teores de adições. Enquanto as misturas com até 15% de CLETA + 7,5% de calcário já apresentavam indícios de reação pozolânica aos 7 dias, na pasta com 24% de CLETA+12% de calcário essa reação foi mais pronunciada em idades posteriores.

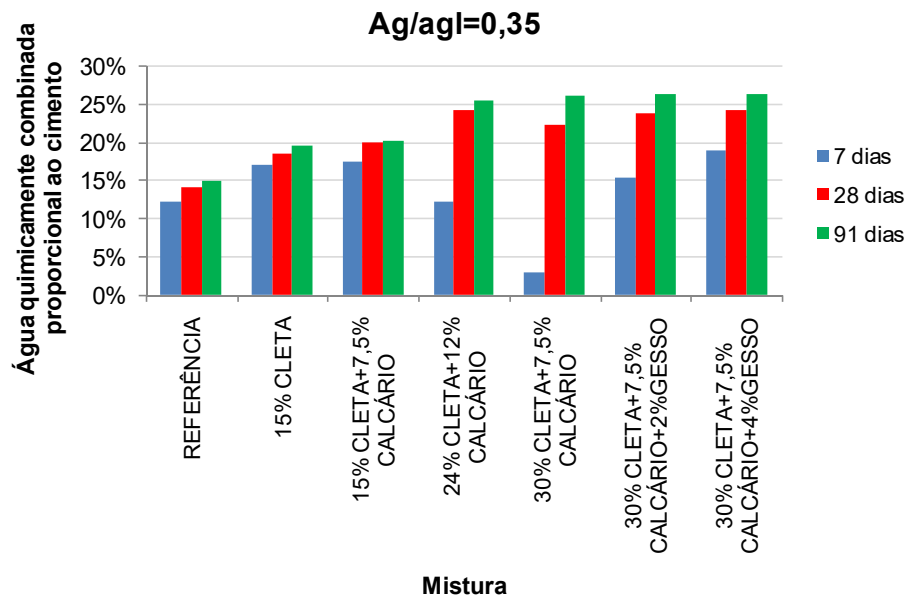
A pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou os menores valores de água quimicamente combinada entre todas as misturas. A adição de 2% gesso na pasta com essa composição aumentou os teores de água quimicamente combinada, embora os valores aos 7 dias ainda foram inferiores à pasta de referência. Com a adição de 4% de gesso, os teores totais de água quimicamente combinada foram muito próximos ou superiores à pasta de referência em todas as idades em virtude do maior teor de etringita nessas pastas. De acordo com Zajac *et al.* (2017), o teor de água quimicamente combinada tende a ser mais elevado na presença de quantidades significativas de etringita, fases AFm e hidróxido de alumina, visto que essas fases contem uma quantidade maior de água em sua estrutura.

Na hidratação do cimento Portland, o aumento na água quimicamente combinada com a idade de hidratação está associado a um aumento no teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ . A redução no teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  é uma indicação da mudança nos produtos de reação devido à reação pozolânica e à formação de carboaluminatos. Conteúdos mais altos de água quimicamente combinada associados a conteúdos muito baixos de  $\text{Ca(OH)}_2$  indicam que a reação pozolânica da adição mineral teve início já nas primeiras idades (VANCE *et al.*, 2013). O aumento no teor de água quimicamente combinada e a redução no teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  com o aumento na idade de hidratação foram observados em todas as misturas contendo as adições.

A partir das Figuras 4.56 a 4.58 observa-se que o comportamento do teor de água quimicamente combinada proporcional ao conteúdo de cimento Portland de cada pasta foi semelhante para as diferentes relações ag/agl. Na idade de 7 dias, somente as pastas contendo 24% de CLETA+12% de calcário e 30% de CLETA+7,5% de calcário apresentaram teor de água quimicamente combinada proporcional inferior às pastas de referência. Os menores teores de água quimicamente combinada foram observados para as pastas contendo 30% de

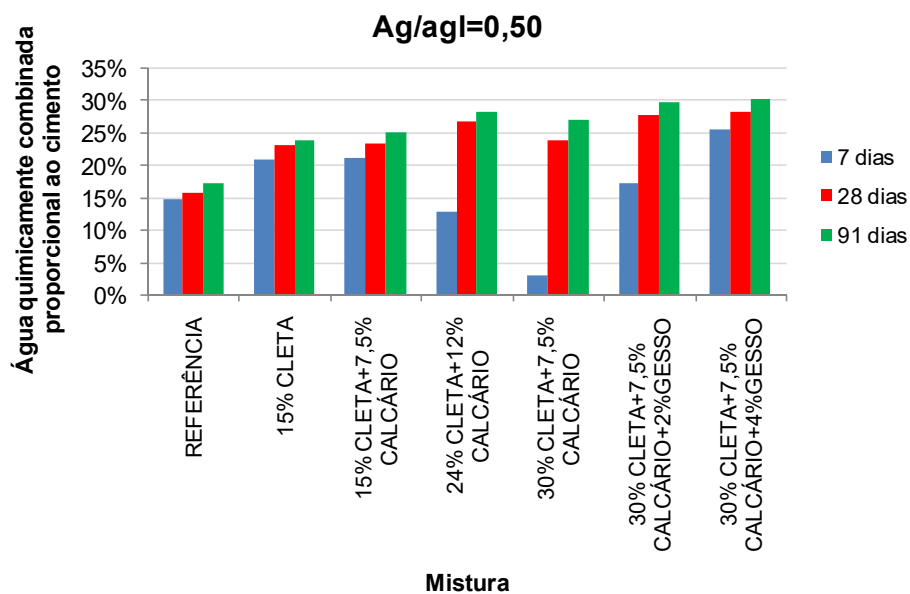
CLETA+7,5% de calcário, o que está de acordo com a velocidade reduzida de hidratação destas misturas já indicada por outras técnicas experimentais.

Figura 4.56 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,35)



Fonte: Do autor.

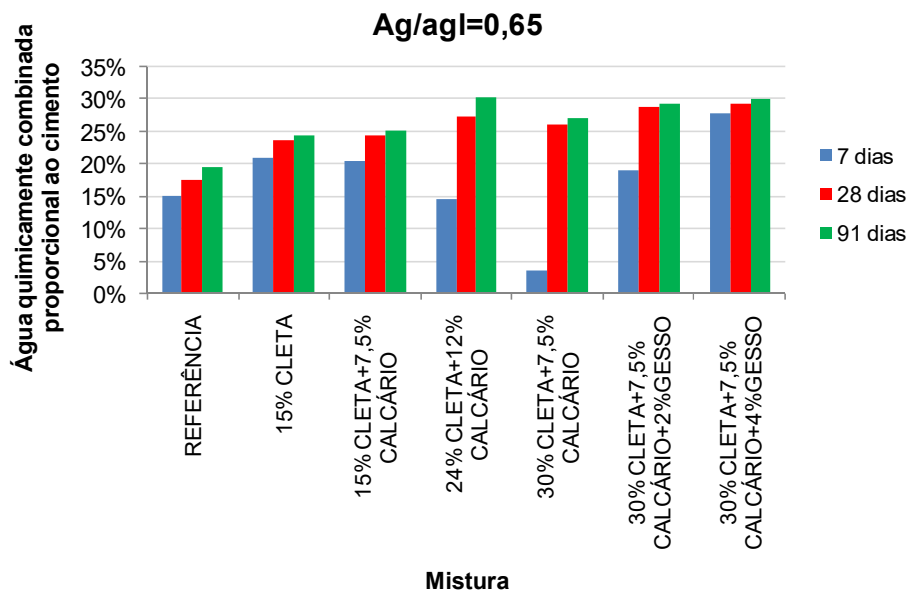
Figura 4.57 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,50)



Fonte: Do autor.



Figura 4.58 – Água quimicamente combinada proporcional ao teor de cimento (ag/agl=0,65)

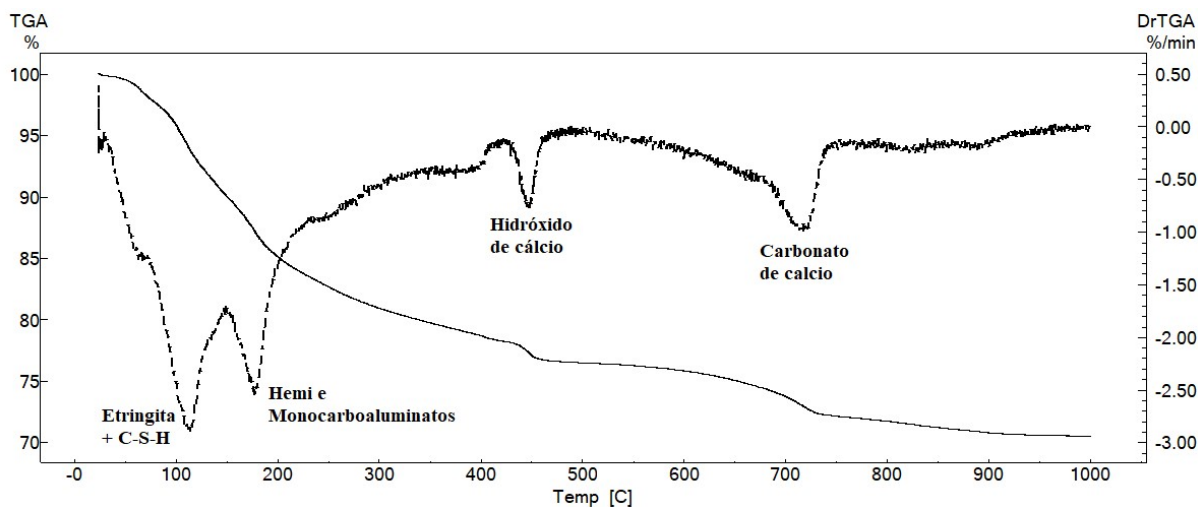


Fonte: Do autor.

Nas idades de 28 e 91 dias, o teor de água quimicamente combinada proporcional das pastas com adições foi superior à pasta de referência para todas as relações ág/agl. A análise dos valores proporcionais permite visualizar os efeitos da reação pozolânica e do incremento nas reações de hidratação do cimento Portland causado pelas adições devido à maior quantidade de superfícies de nucleação e à maior quantidade de água disponível para a hidratação do cimento nas primeiras idades (MACHNER *et al.*, 2017).

As curvas DTG mostraram diferentes picos, a partir dos quais foi possível detectar a decomposição de fases específicas. Um exemplo das curvas obtidas nessa pesquisa é apresentado na Figura 4.59 e se refere à amostra contendo 15% de CLETA+7,5% de calcário e relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias. Na curva observa-se o pico relacionado com a decomposição da etringita e o início da desidroxilação do C-S-H (em torno de 100°C), o pico atribuído à decomposição dos carboaluminatos (próximo a 180°C), o pico de decomposição da portlandita (entre 400 e 500°C) e a decomposição dos carbonatos (acima de 550°C). As demais curvas apresentaram formato semelhante com variações nas intensidades dos picos de acordo com a composição do aglomerante e a idade de hidratação.

Figura 4.59 – Exemplo de curva TG-DTG das pastas

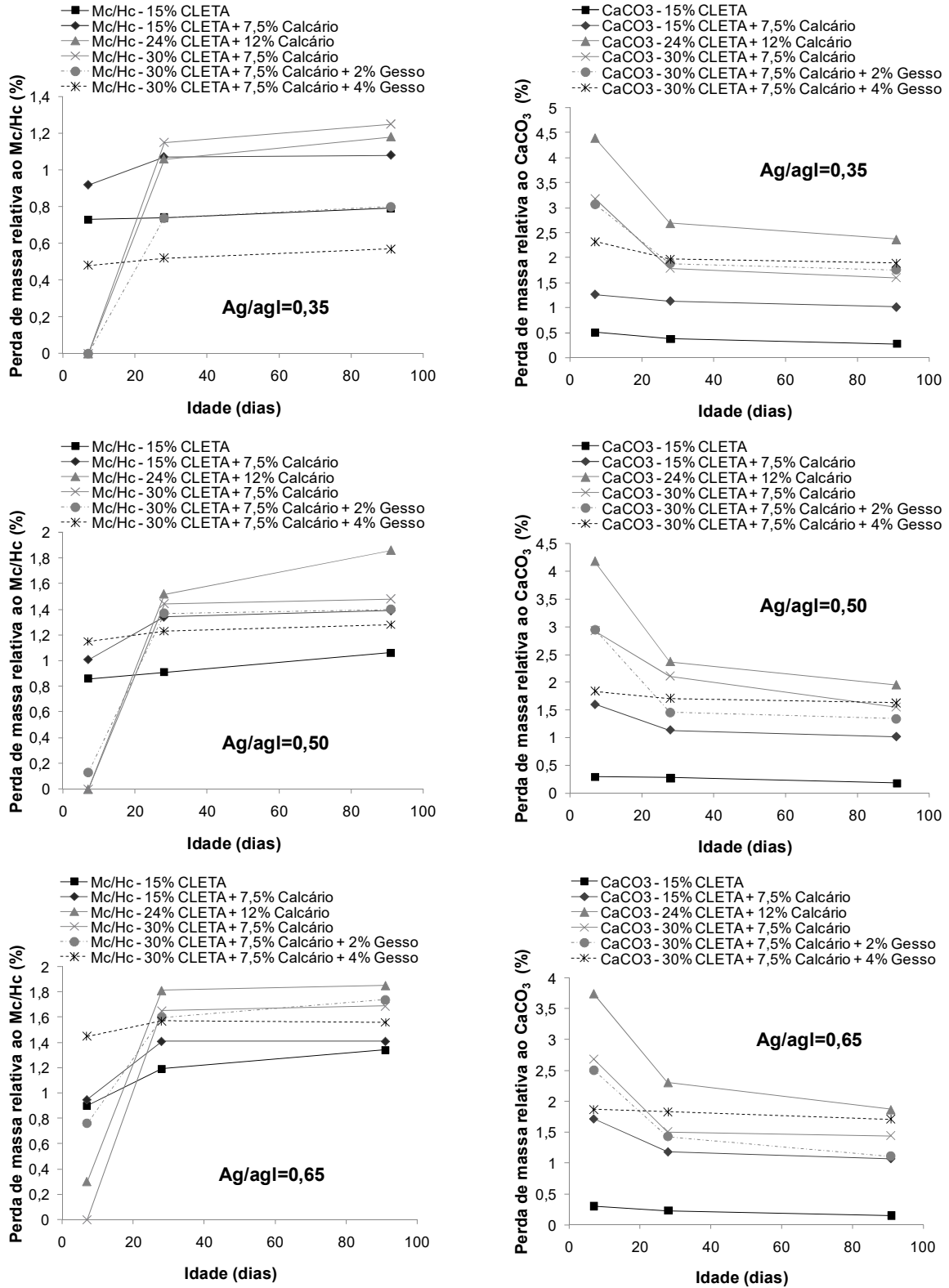


Fonte: Do autor.

A partir dos picos nas curvas DTG de cada amostra, foi possível determinar as perdas de massa relativas aos carboaluminatos e carbonato de cálcio em cada idade de hidratação, conforme apresentado na Figura 4.60. O maior teor de calcário na mistura com 24% de CLETA + 12% de calcário se refletiu no maior teor de carbonatos nessa mistura, para todas as idades de hidratação. Aos 7 dias, as amostras contendo 24% de CLETA + 12% de calcário, 30% de CLETA + 7,5% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário + 2% de gesso apresentaram os menores teores de carboaluminatos. Esse comportamento é atribuído à hidratação mais lenta, observada nos resultados de calorimetria isotérmica. Dessa forma, essas mesmas amostras apresentaram os maiores teores de  $\text{CaCO}_3$ , visto que o consumo de calcário para formação de carboaluminatos foi menor.

As reduções nos teores de  $\text{CaCO}_3$  com a idade mostram a ocorrência da dissolução deste composto, o que está relacionado ao aumento dos teores de carboaluminatos (JEONG *et al.*, 2016). Entre os 7 e 28 dias, as amostras que apresentaram os maiores aumentos nos teores de carboaluminatos também apresentaram as maiores reduções nos teores de  $\text{CaCO}_3$ . Aos 91 dias, as misturas com maiores teores de carboaluminatos correspondem às pastas contendo 24% de CLETA + 12% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário.

Figura 4.60 – Relação entre as perdas de massa relativas aos carboaluminatos e ao CaCO<sub>3</sub> no ensaio de TG/DTG para as três relações ag/agl



Fonte: Do autor.

Legenda: Mc – Monocarboaluminato; Hc – Hemicarboaluminato.

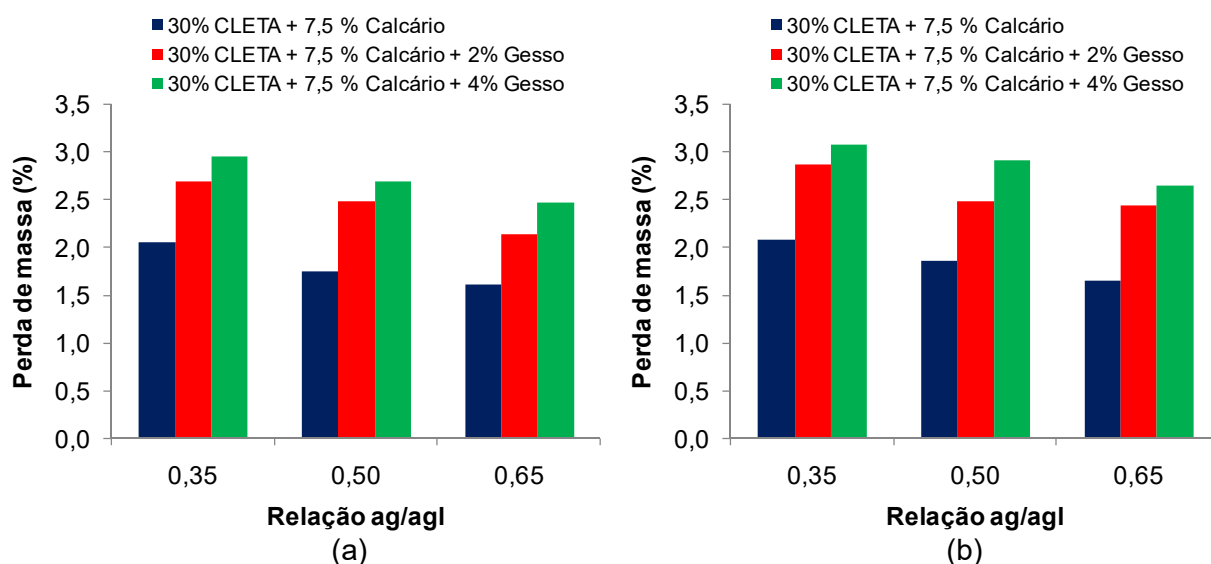
A presença de um teor residual de carbonato em misturas que obtiveram resistências à compressão mais elevadas que a mistura de referência indica a contribuição do efeito físico do calcário nas propriedades mecânicas. Aos 28 e 91 dias, as pastas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário + 2% de gesso apresentaram um conteúdo de carboaluminatos inferior à mistura com os mesmos teores de adições e sem gesso. Esse comportamento ocorre porque nas misturas com gesso as condições para formação de etringita são mais favoráveis de modo que há uma redução da alumina disponível para a formação de carboaluminatos (ZAJAC *et al.*, 2014). O mesmo ocorre com as misturas contendo 4% de gesso, que apresentaram teores de carboaluminatos inferiores a mistura com 2% de gesso nas idades de 28 e 91 dias, o que também resultou em um consumo pequeno de  $\text{CaCO}_3$ .

Essa tendência foi verificada pela quantificação das perdas de massa nessas misturas, através do pico referente à etringita (próximo a  $100^\circ\text{C}$ ) nas curvas DTG aos 28 e 91 dias, conforme apresentado na Figura 4.61. Os valores de 7 dias não foram considerados devido às diferenças nas cinéticas de hidratação dessas misturas, visto que as misturas contendo elevados teores de adições ainda possuíam uma grande quantidade de material não hidratado nessa idade. A partir da Figura 4.61 é possível verificar que o aumento no teor de gesso resulta em um aumento na perda de massa localizada na faixa de decomposição da etringita. Nessa faixa também ocorre parte da decomposição do C-S-H, que juntamente com a etringita são produtos de hidratação importantes para a resistência mecânica em materiais cimentícios (JEONG *et al.*, 2016). No caso das misturas apresentadas na Figura 4.61, o aumento no teor de gesso também resultou no aumento da resistência à compressão.

As amostras contendo 15% de CLETA apresentaram os menores teores de carbonatos. A origem dos mesmos é o próprio cimento Portland, visto que a NBR 16697 (ABNT, 2018) permite a adição de até 10% de material carbonático ao cimento CPV-ARI. Nas misturas contendo 15% de CLETA+7,5% de calcário, também é observado um teor residual de carbonato de cálcio ao final do período de monitoramento, o que pode indicar que não houve alumina suficiente para formação de mais carboaluminatos nessas misturas. De acordo com Adu-Amankwah *et al.*

(2018) a cinética da reação do  $\text{CaCO}_3$  é limitada pela disponibilidade de alumina e pela taxa de formação de carboaluminatos.

Figura 4.61 – Perdas de massa referentes à etringita + C-S-H nas curvas DTG aos 28 (a) e 91 dias (b) para as três relações ag/agl

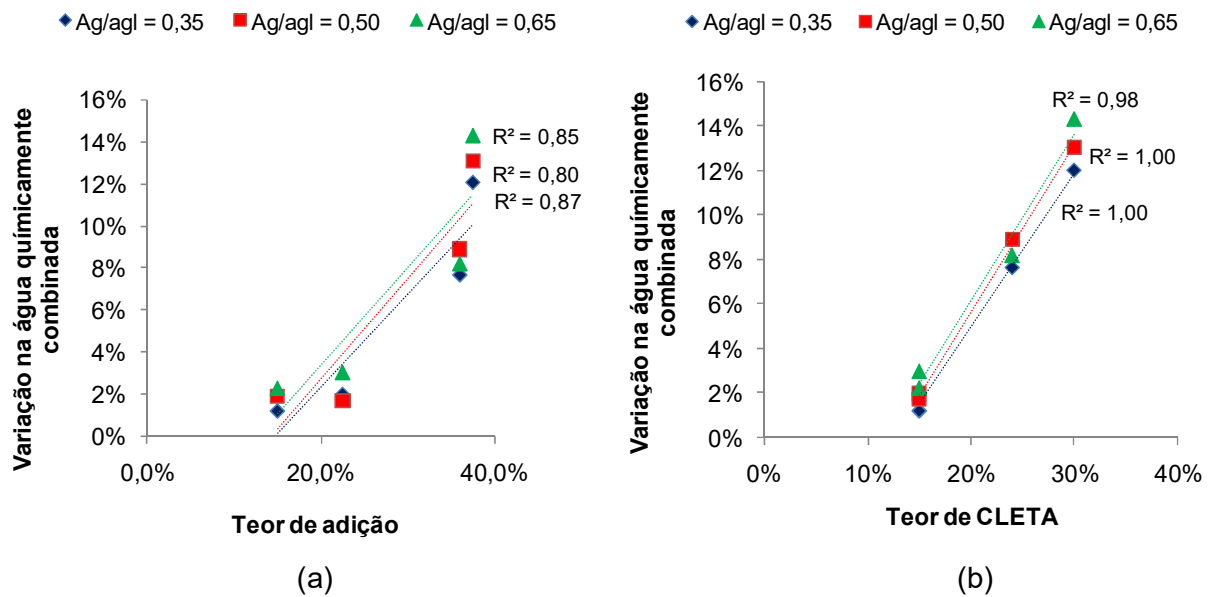


Fonte: Do autor.

Os teores residuais de carbonato determinados nas curvas DTG indicam maior participação da CLETA em relação ao calcário nas reações de hidratação. De fato, os maiores incrementos nos teores de água quimicamente combinada foram observados entre os 7 e 28 dias nas amostras contendo maiores teores de adições. A Figura 4.62a mostra a relação entre o teor de adição e o aumento no teor de água quimicamente combinada entre 7 e 28 dias para as amostras com adições, exceto aquelas contendo gesso. A Figura 4.62b mostra a mesma relação considerando apenas o teor de CLETA presente em cada mistura. Percebe-se que o teor de água quimicamente combinada aumenta com o aumento no teor das adições, mas uma melhor correlação é obtida quando o teor de CLETA é considerado.

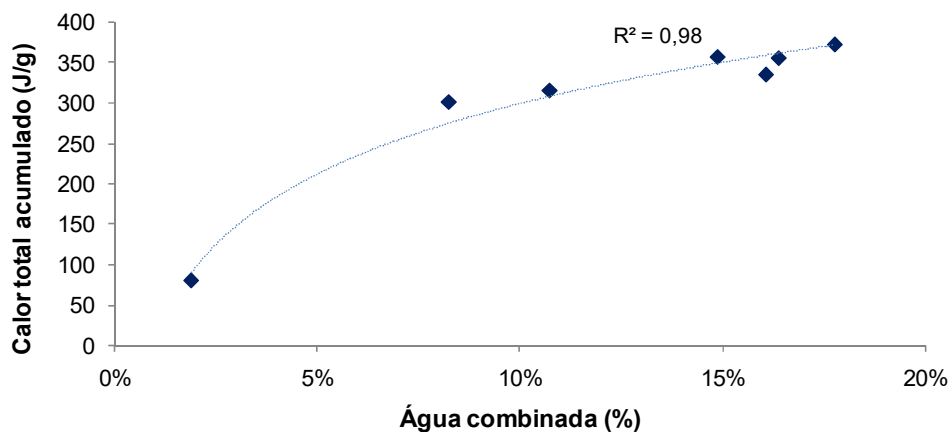
A Figura 4.63 mostra a relação entre o calor acumulado e o teor de água quimicamente combinada para as pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 7 dias. Como as reações de hidratação são exotérmicas, um aumento no calor acumulado está relacionado a um número maior de reações, resultando em um aumento da água quimicamente combinada pelas fases resultante da hidratação.

Figura 4.62 – Correlação entre o aumento na água quimicamente combinada entre os 7 e 28 dias com o teor de adição (a) e o teor de CLETA (b) das pastas



Fonte: Do autor.

Figura 4.63 – Relação entre o calor total acumulado e o teor de água quimicamente combinada

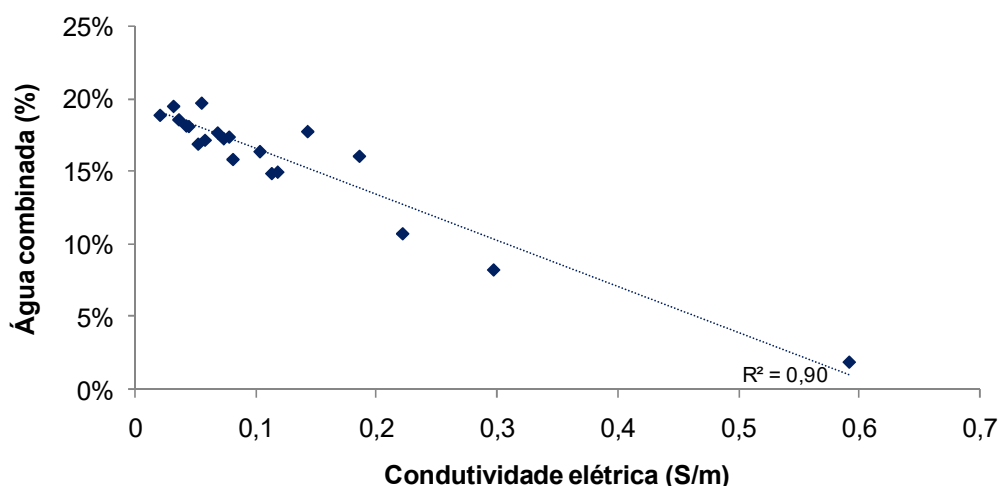


Fonte: Do autor.

Os produtos de hidratação contribuem para o preenchimento dos vazios capilares. No caso das misturas contendo adições, algumas favoreceram a formação de maiores teores de etringita, enquanto outras favoreceram a formação de carboaluminatos. Ambas as fases possuem densidades menores que outros

produtos de hidratação, ocupando um maior volume dentro da matriz e reduzindo o teor de vazios (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; MACHNER *et al.*, 2017; ZAJAC *et al.*, 2014). Além disso, há a formação de C-S-H a partir da reação pozolânica. O maior preenchimento de vazios resulta no refinamento da estrutura de poros. Quando esse refinamento dos poros é indiretamente avaliado pela condutividade elétrica, observa-se uma relação inversa com o teor de água quimicamente combinada pelos produtos de hidratação, conforme observado na Figura 4.64.

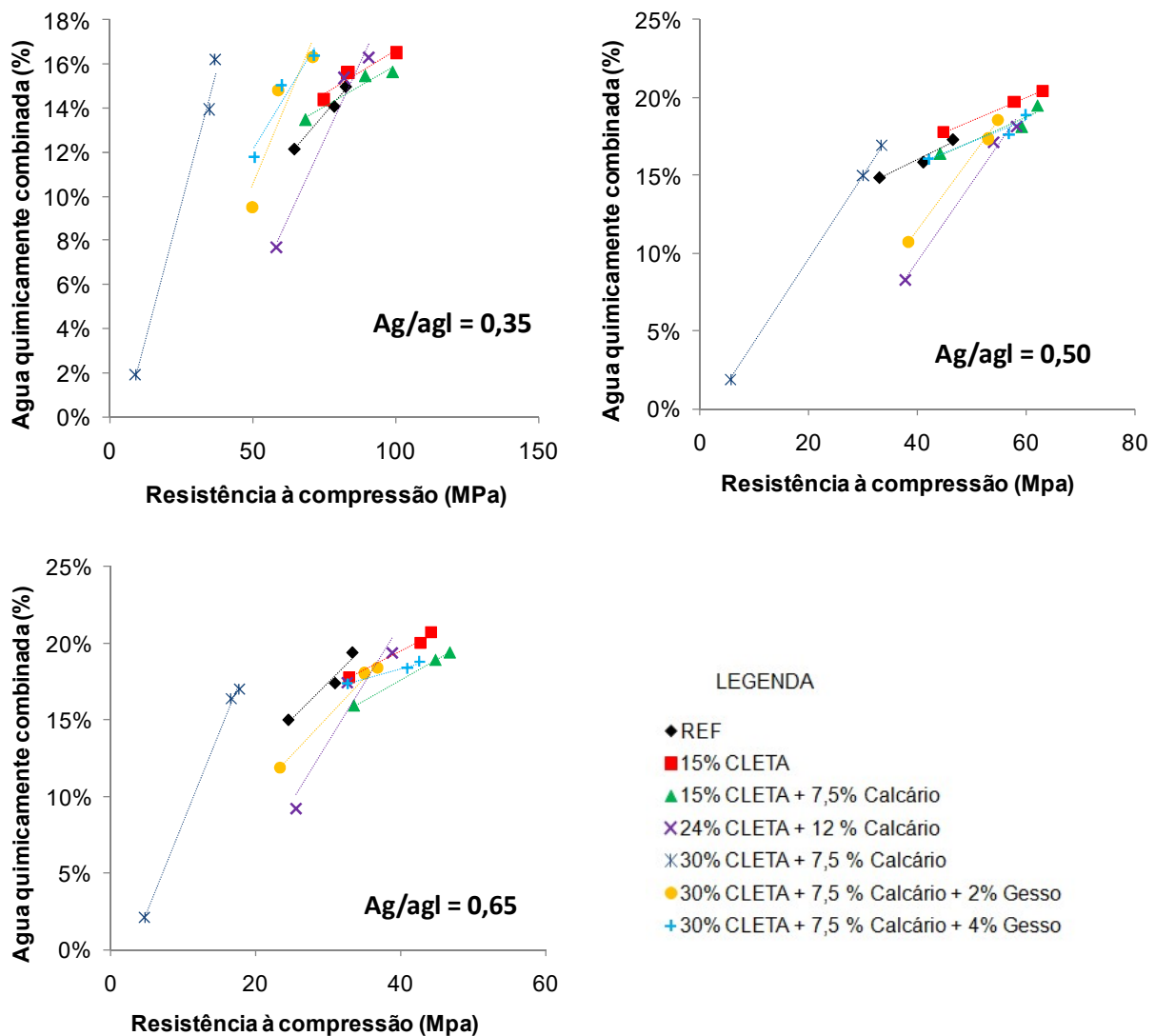
Figura 4.64 – Relação entre a condutividade elétrica e o teor de água quimicamente combinada



Fonte: Do autor.

Da mesma forma, o preenchimento dos vazios pelos produtos de hidratação formados com o progresso das reações também contribui para a resistência à compressão. A Figura 4.65 mostra que, para cada mistura, o aumento no teor de água quimicamente combinada corresponde a um aumento na resistência à compressão. Observa-se que nas misturas com adições, a distância entre o primeiro e o segundo ponto (que representam os valores de 7 e 28 dias, respectivamente) é maior que na mistura de referência, indicando que os maiores ganhos na resistência à compressão ocorrem nas misturas com adições. Isso porque nas idades iniciais, ainda predomina o efeito de diluição do cimento Portland, principalmente nas pastas que contém maiores teores de substituição.

Figura 4.65 – Relação entre a resistência à compressão e o teor de água quimicamente combinada para as três relações ag/agl



Fonte: Do autor.

As maiores taxas de ganho de resistência após os 7 dias nas misturas com adições ocorrem principalmente devido à reação pozolânica em idades avançadas entre a CLETA e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , resultando na formação do C-S-H pozolânico, que atua para compensar os efeitos da diluição do teor de cimento. Parte do ganho de resistência em idades posteriores também é consequência da formação dos carboaluminatos, que preenchem os vazios melhorando a conectividade entre as fases sólidas (MEHDIPOUR; KUMAR; KHAYAT, 2017). Ambas as reações aumentam o teor de água quimicamente combinada e, através da redução dos vazios, aumentam a resistência à compressão.



Nas misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário, o ganho de resistência após os 7 dias é menos pronunciado por dois fatores. Em primeiro lugar, são as misturas com os menores teores de substituição de cimento Portland, sendo que o efeito da diluição é menor nessas misturas. Em segundo lugar, a partir das curvas de calor de hidratação e da determinação do  $\text{Ca(OH)}_2$  dessas misturas foi possível verificar que a reação pozolânica das mesmas teve início em idades anteriores aos 7 dias. Na mistura contendo 4% gesso, os ganhos de resistência após os 7 dias também foram inferiores à mistura contendo 2% de gesso devido ao maior teor de etringita da primeira, que contribui para maiores resistências em idades iniciais (JEONG *et al.*, 2016).

Os resultados do ensaio de termogravimetria mostraram que os maiores teores totais de água quimicamente combinada foram observados nas misturas com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário, resultantes da reação pozolânica que também foi observada pelo consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  nas curvas DTG. Esses resultados estão de acordo com as maiores resistências à compressão observadas nessas misturas.

#### **4.3.6. Condutividade elétrica e pH da solução dos poros**

De um modo geral, os valores de condutividade elétrica e pH da solução dos poros das pastas reduziram com o aumento da idade de hidratação. A exceção foi a pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário que apresentou aumento nos valores de condutividade elétrica e pH entre os 7 e 28 dias. Na Tabela 4.34 são apresentados os valores de condutividade elétrica e pH da solução dos poros para as diferentes pastas estudadas em função da idade de ensaio.

Os valores de condutividade elétrica da solução dos poros reduziram com o aumento da relação ag/agl, comportamento que já era esperado devido à diminuição na concentração dos íons com o aumento na quantidade de água. Para todas as relações ag/agl, a tendência no comportamento entre as pastas de diferentes composições foi a mesma. Os maiores valores de condutividade elétrica da solução de poros foram observados na mistura de referência, contendo somente cimento Portland, ocorrendo redução à medida que houve aumento no percentual de substituição do cimento. Esse comportamento é conseqüência da redução na

quantidade de íons livres em solução devido à redução no teor de cimento Portland, que representa a principal fonte desses íons (MANCHIRYAL; NEITHALATH, 2009).

Tabela 4.34 – Condutividade elétrica e pH da solução dos poros das pastas

Mistura	Relação Ag/AgI	7 DIAS		28 DIAS		91 DIAS	
		pH	C.E. (µS/cm)	pH	C.E. (µS/cm)	pH	C.E. (µS/cm)
REF	0,35	13,71	31276,20	13,32	25305,80	13,09	23382,50
	0,50	13,41	25750,43	13,11	21721,60	13,06	17763,60
	0,65	13,39	17196,37	12,88	16379,70	12,84	10952,53
15% CLETA	0,35	13,22	20283,70	13,03	17095,20	12,99	15807,17
	0,50	13,20	16726,93	13,02	13499,23	12,95	10748,10
	0,65	13,11	12530,43	12,85	11921,03	12,79	8933,57
15% CLETA + 7,5% Calcário	0,35	13,21	18045,00	12,92	16862,70	12,84	15828,60
	0,50	13,04	14721,47	12,91	12940,70	12,82	10380,73
	0,65	12,99	11799,17	12,81	10516,17	12,75	8850,73
24% CLETA + 12 % Calcário	0,35	13,11	10009,50	12,86	8090,40	12,60	7613,00
	0,50	12,90	6606,20	12,83	6410,95	12,58	5307,77
	0,65	12,66	5809,80	12,60	5567,43	12,53	4597,00
30% CLETA + 7,5 % Calcário	0,35	12,46	5722,60	12,84	7860,00	12,86	6354,47
	0,50	12,40	4957,87	12,69	5738,23	12,69	4111,33
	0,65	12,33	4736,37	12,61	5103,63	12,53	3569,53
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 2% Gesso	0,35	12,65	8995,00	12,64	6277,40	12,64	5269,37
	0,50	12,62	7834,03	12,61	5725,00	12,61	4356,97
	0,65	12,59	7619,33	12,45	4751,00	12,45	4078,47
30% CLETA + 7,5 % Calcário + 4% Gesso	0,35	13,49	9909,40	13,08	7160,67	12,80	5411,70
	0,50	12,97	9321,40	12,97	5771,97	12,78	4952,37
	0,65	12,94	7911,97	12,85	4805,20	12,50	3975,77

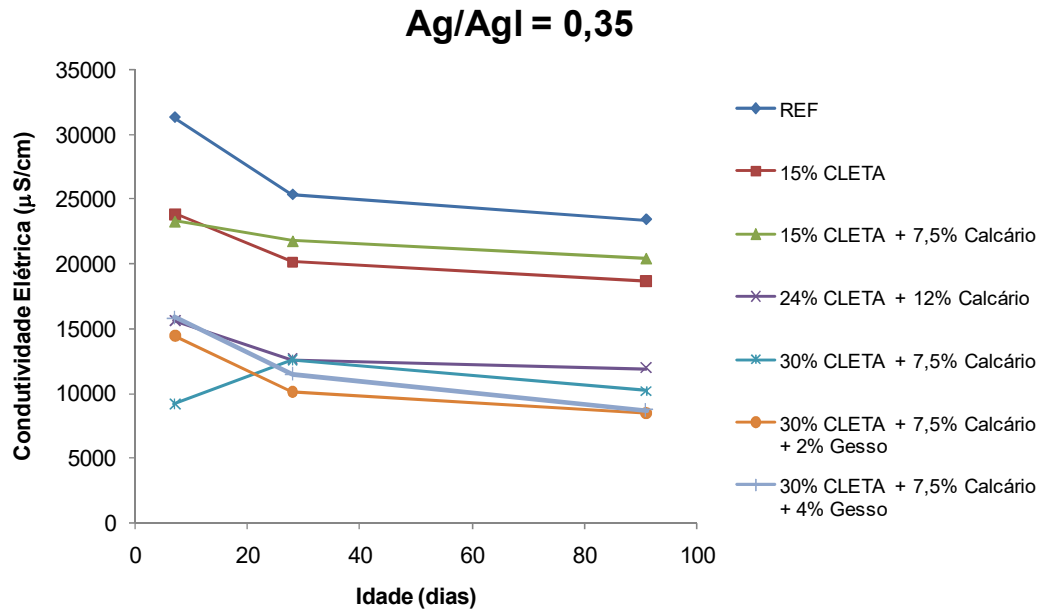
Fonte: Do autor.

O comportamento da condutividade elétrica para as diferentes relações ag/agl é apresentado nas Figuras 4.66 a 4.68. Nessas figuras os valores de condutividade elétrica são proporcionais ao teor de cimento Portland, para possibilitar a comparação entre as amostras sem a influência do efeito de diluição que ocorre nas pastas com adições.

A condutividade elétrica das misturas com adições permaneceu inferior à amostra de referência mesmo quando se consideram os valores proporcionais ao conteúdo de cimento. Nas pastas com relação ag/agl de 0,35, as maiores reduções no valor da condutividade elétrica ocorreram até os 28 dias para as misturas de referência, com 15% de CLETA, com 15% de CLETA + 7,5% de calcário e com 24% de CLETA + 12% de calcário. Nessas mesmas pastas, quando a relação ag/agl

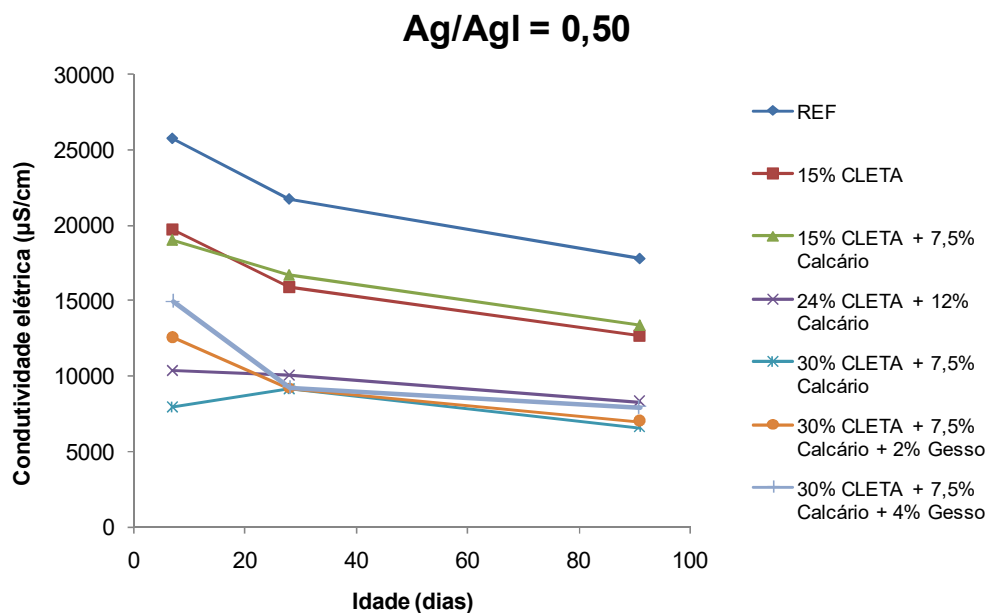
passa a 0,65, as maiores reduções no valor da condutividade elétrica são observadas entre os 28 e 91 dias.

Figura 4.66 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,35



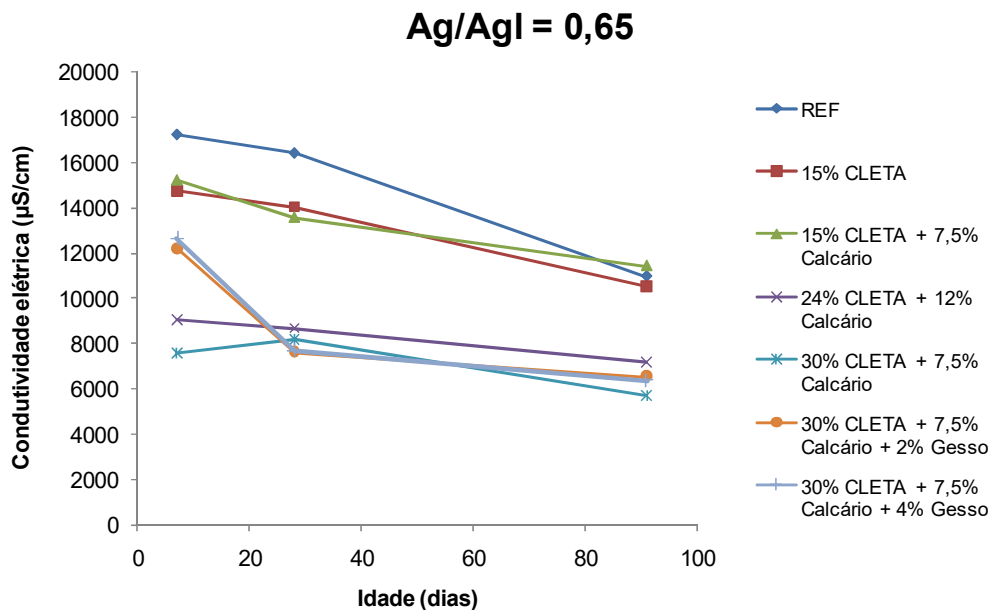
Fonte: Do autor.

Figura 4.67 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,50



Fonte: Do autor.

Figura 4.68 – Condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,65



Fonte: Do autor.

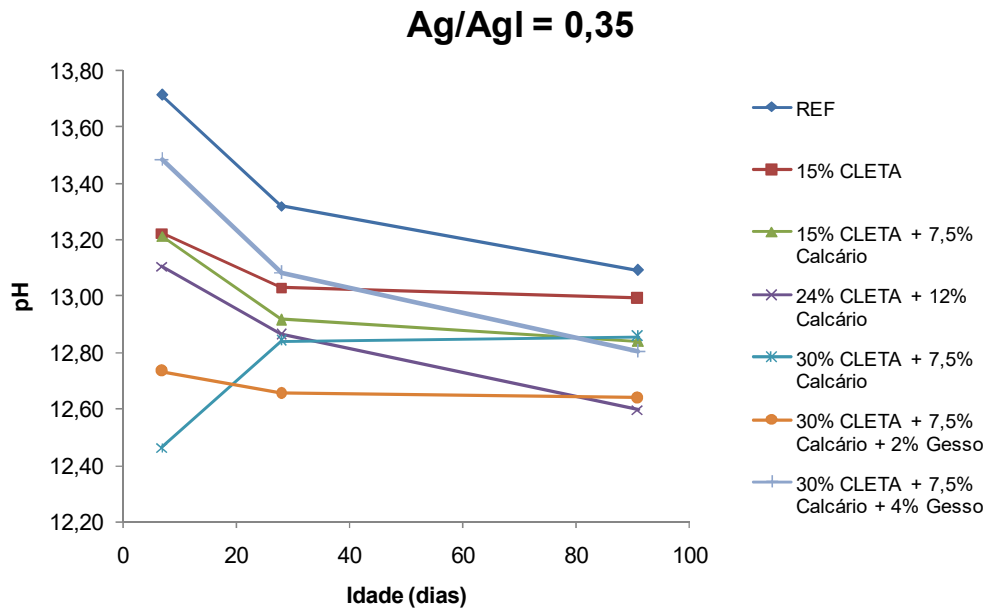
Na pasta contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, ocorre um aumento nos valores de condutividade para todas as relações ag/agl dos 7 aos 28 dias, decorrente da hidratação mais lenta desta mistura, já observada nos resultados de DRX e TG. Dos 28 aos 91 dias ocorre o decréscimo no valor da condutividade para esta mistura. Nas misturas com ativador, as maiores reduções no valor da condutividade elétrica ocorreram até os 28 dias, independente da relação ag/agl. Esse comportamento mostra que a influência do ativador é maior nas primeiras idades de hidratação, o que está de acordo com as poucas mudanças nos padrões de DRX e nas curvas de TG dessas misturas entre os 28 e 91 dias.

Os valores de pH da solução de poros também reduziram com o aumento da relação ag/agl. Os maiores valores de pH foram observados na mistura contendo somente cimento Portland, reduzindo à medida que houve aumento no percentual de substituição do cimento. O comportamento do pH da solução dos poros para as diferentes relações ag/agl é apresentado nas Figuras 4.69 a 4.71.

Como já mencionado anteriormente, parte da redução dos valores de condutividade e pH observados com o aumento nos teores de adições minerais ocorre pelo efeito de diluição decorrente da redução da quantidade de cimento, que implica em menor disponibilidade de íons alcalinos após a dissolução do

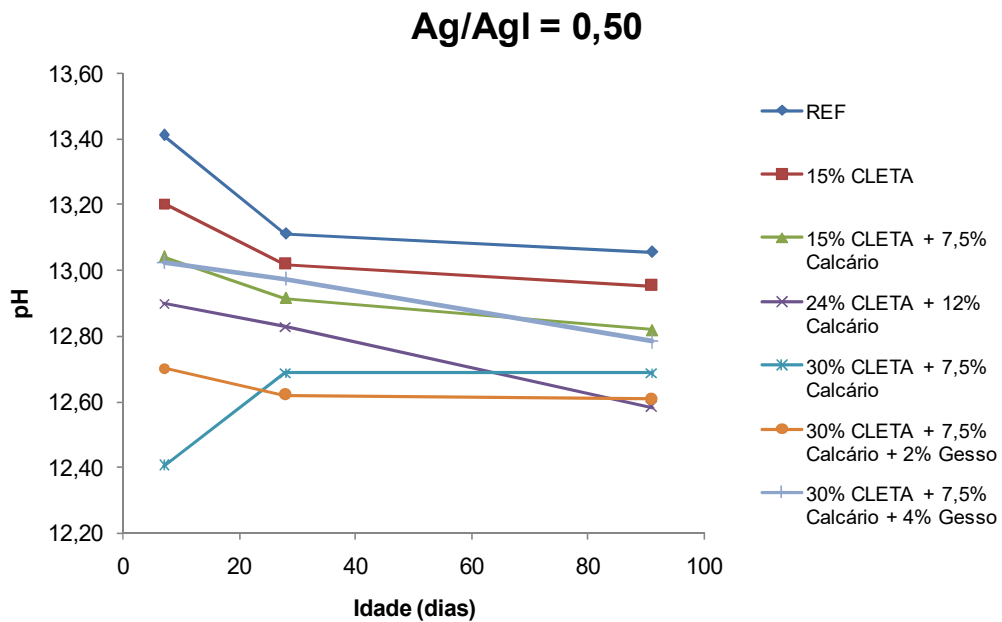
aglomerante e na redução do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  produzido em relação à mistura de referência, levando a uma menor concentração de íons cálcio na solução dos poros (ALONSO *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2016).

Figura 4.69 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,35



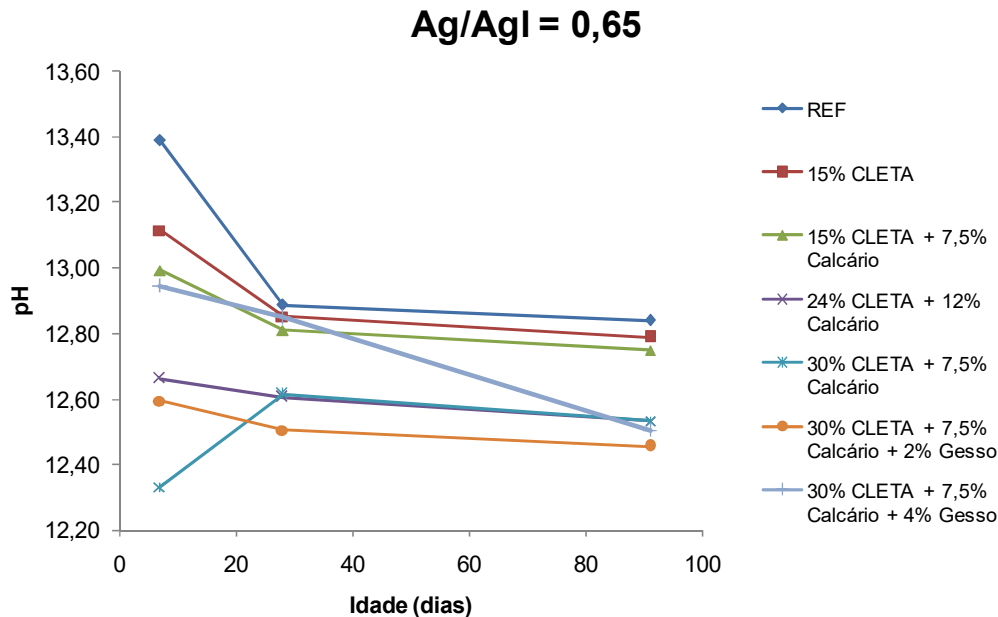
Fonte: Do autor.

Figura 4.70 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,50



Fonte: Do autor.

Figura 4.71 – pH das pastas com relação ag/agl de 0,65



Fonte: Do autor.

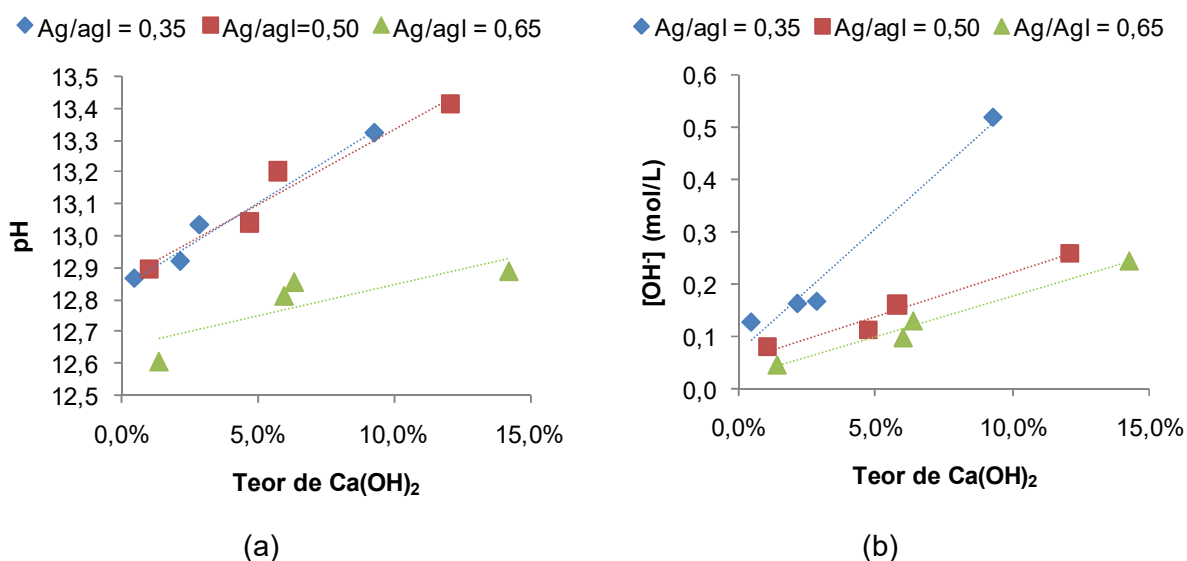
Na Figura 4.72 é ilustrada a relação entre o teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (nas misturas em que foi detectável) e a concentração de íons  $\text{OH}^-$  da solução dos poros determinada a partir do valor do pH aos 7 dias através da Equação 3.7. Embora o teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  não seja o único fator que influencia o pH da solução dos poros é possível observar que existe uma relação entre ambos, de modo que para cada relação ag/agl um aumento no teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é acompanhado por um aumento no pH.

A mudança na composição química da solução dos poros decorrente principalmente da sílica e do alumínio presentes na adição mineral reduz a concentração de íons alcalinos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$ , reduzindo também o valor da condutividade elétrica (SHI; STEGEMANN; CALDWELL, 1998). A reação pozolânica também provoca a redução nos valores de condutividade elétrica pelo consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para a produção de C-S-H, sendo que esta reação também pode incorporar íons alcalinos em solução (ALONSO *et al.*, 2012; CALVO *et al.*, 2010).

Além disso, a sílica reativa das adições minerais reduz a relação Ca/Si do C-S-H produzido, reduzindo também o pH da solução de poros (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012). A formação de C-S-H com baixa relação Ca/Si resulta em uma estrutura menos organizada, principalmente no que se refere à posição das pontes

de silício, o que pode favorecer a incorporação de alumínio em sua estrutura e aumentar a absorção de álcalis, contribuindo para a redução do pH da solução dos poros (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; SHI; STEGEMANN; CALDWELL, 1998).

Figura 4.72 – Relação entre o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  e o pH (a) e a concentração de  $[\text{OH}^-]$  (b) aos 7 dias



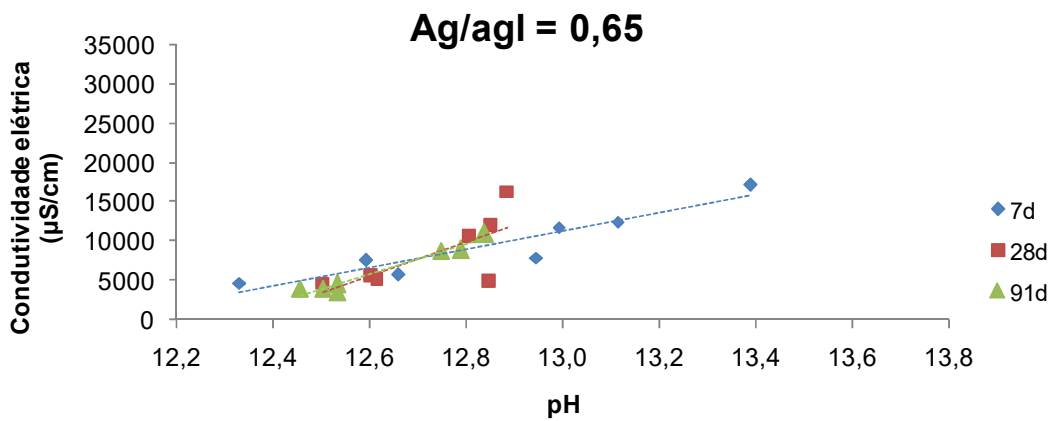
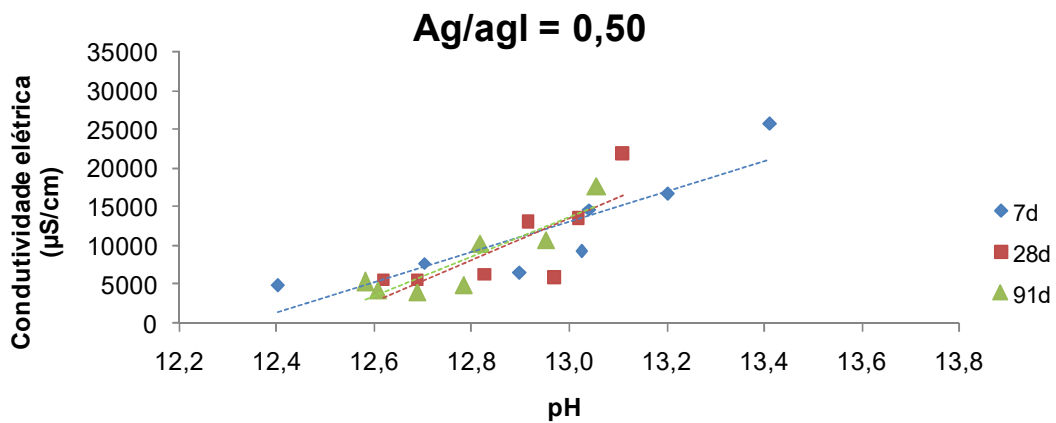
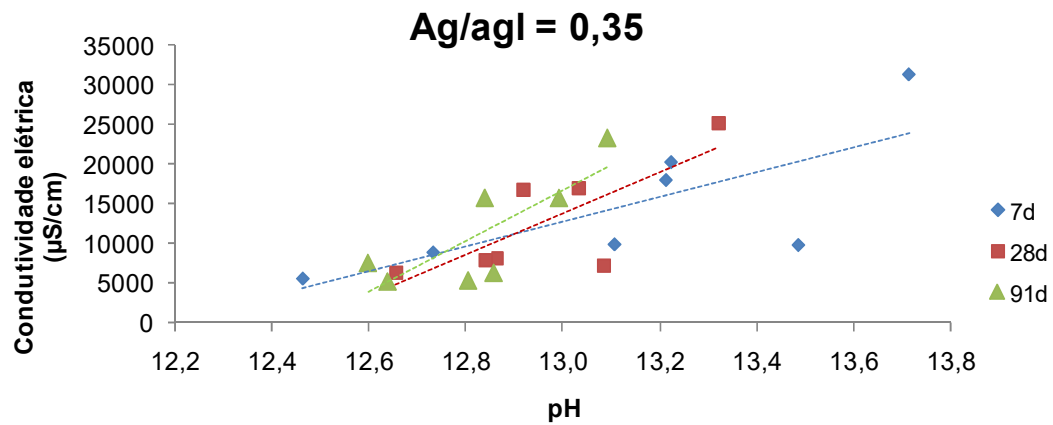
Fonte: Do autor.

Um valor reduzido de pH implica em uma taxa mais lenta de dissolução das fases do aglomerante. Em uma mistura de cimento Portland e adições minerais, o pH é regulado pelos hidróxidos alcalinos e pela presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Se o nível de substituição do cimento Portland é muito elevado, ocorre a redução do pH reduzindo também a solubilidade da sílica amorfa e as taxas de reação (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Durante a fase de dissolução, o menor pH das soluções de poros decorrente da substituição parcial do cimento Portland pelas adições minerais também pode facilitar a adsorção de alumínio na superfície dos silicatos (CHAPPEX; SCRIVENER, 2012). Esse fenômeno pode ser considerado um dos responsáveis pelo retardo nas reações de hidratação do silicato tricálcico, conforme já discutido nos resultados de calorimetria de condução isotérmica.

Dessa forma, o comportamento do pH e da condutividade elétrica da solução dos poros estão relacionados entre si. A relação entre pH e condutividade elétrica da

solução dos poros para cada relação ag/agl e idade de hidratação é apresentada na Figura 4.73, na qual é possível observar a relação entre os dois parâmetros.

Figura 4.73 – Relação entre pH e condutividade elétrica da solução dos poros em diferentes idades para as pastas com relação ag/agl de 0,35 (a), 0,50 (b) e 0,65 (c)





De um modo geral, o aumento no pH é acompanhado por um aumento na taxa de dissolução, o que eleva a condutividade elétrica da solução dos poros. Essa relação é mais visível na idade de 7 dias. Com o aumento da idade de hidratação para 28 e 91 dias, a mudança na declividade das linhas de tendência entre os pontos indica que a condutividade elétrica da solução dos poros fica menos associada ao pH e mais relacionada às mudanças físicas que ocorrem na estrutura da pasta. Alguns desvios e pontos extremos são observados, principalmente nas misturas com ativador em função das diferenças no mecanismo de hidratação em relação às outras misturas. Quando se compara o comportamento das misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário percebe-se que o uso dos ativadores aumenta o pH em relação há mistura sem ativador, porém há redução na condutividade elétrica. Esse comportamento é consequência do aumento na velocidade das reações com o uso dos ativadores, que resulta no consumo de íons em solução.

A condutividade elétrica da solução dos poros também influencia a condutividade elétrica da pasta, embora essa influência seja maior nas primeiras idades. A relação entre a condutividade elétrica da solução dos poros e condutividade elétrica é definida como fator de formação (F) de um material poroso e foi calculado para as pastas com relação ag/agl de 0,50, conforme a Equação 4.1.

$$F = \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad (4.1)$$

Onde:

$\sigma_0$  – Condutividade elétrica da solução dos poros;

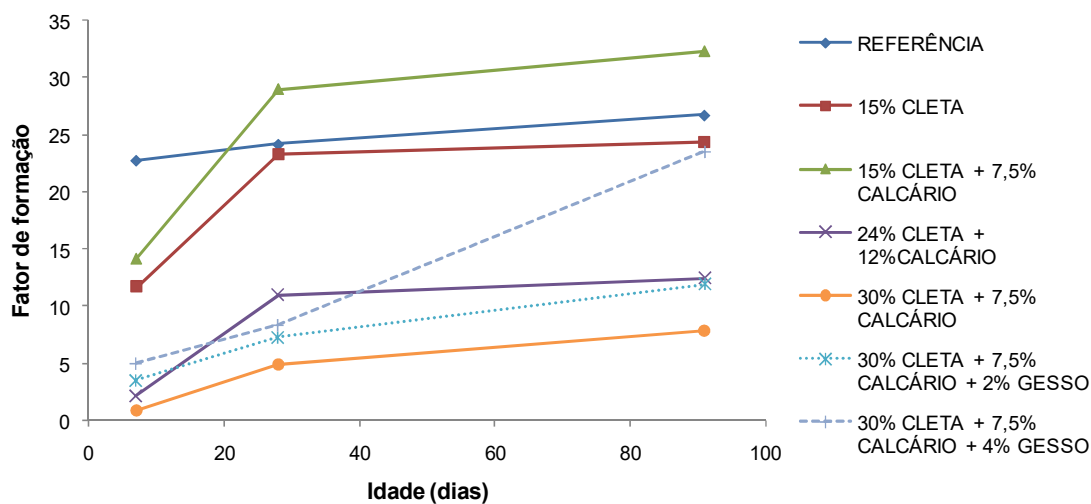
$\sigma$  - Condutividade elétrica da pasta.

O fator de formação é um parâmetro geométrico relacionado à difusividade iônica e à tortuosidade da estrutura de poros. Em pastas cimentícias, valor de F aumenta com a idade, principalmente nos primeiros dias de hidratação, devido à redução da porosidade e ao aumento da tortuosidade dos poros. O refinamento dos poros induz à uma rede de poros mais tortuosa, caracterizada por um maior fator de

formação (MERCADO; LORENTE; BOURBON, 2012; RAJABIPOUR; WEISS, 2007; SALLEHI; GHODS; ISGOR, 2018).

Na Figura 4.74 é ilustrada a evolução do fator de formação com a idade de hidratação para as pastas com ag/agl de 0,50. A mistura de referência apresentou a menor variação nos valores do fator de formação entre os 7 e 91 dias. Para as misturas contendo adição de CLETA e/ou calcário, o crescimento no fator de formação foi superior entre os 7 e 28 dias para a grande maioria das amostras, devido à maior influência da reação pozolânica nesse período.

Figura 4.74 – Fator de Formação das pastas com ag/agl=0,50



Fonte: Do autor.

Para a mistura contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário, o fator de formação foi superior à amostra de referência aos 28 e 91 dias, indicando o efeito sinérgico entre as duas adições. A mistura com 30% de CLETA + 7,5% de calcário, que apresentou atraso nas reações de hidratação apresentou o menor valor de fator de formação em todas as idades avaliadas.

#### 4.3.7. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Conforme já mencionado, os efeitos físicos e/ou químicos do uso de uma adição mineral resultam em alterações na estrutura de pastas e concretos endurecidos em relação ao cimento Portland. A porosimetria por intrusão de

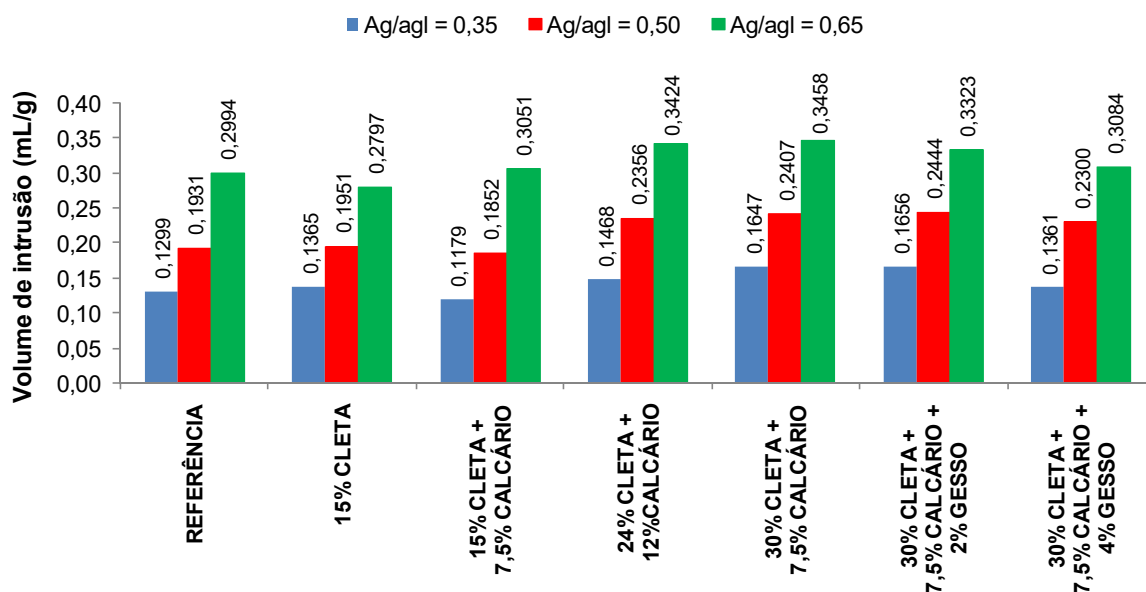
mercúrio fornece várias informações relativas à estrutura de poros, entre as quais se destacam: o volume total intrudido, o diâmetro crítico, a distribuição de tamanhos e a área de poros. Na Figura 4.75 são apresentados os volumes de intrusão das pastas de diferentes composições, onde se pode verificar que para cada mistura houve aumento nos valores de intrusão de mercúrio com o aumento da relação ag/agl.

A relação ag/agl influencia a estrutura de poros dos materiais cimentícios, pois a ela estão relacionados o espaçamento entre os grãos de cimento na mistura e a porosidade capilar inicial (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016). A porosidade total, a distribuição de tamanho dos poros, a sua forma e distribuição espacial são parâmetros da estrutura dos poros, que é dependente da relação ag/agl, da composição do aglomerante, da temperatura e tempo de cura e influencia tanto as propriedades mecânicas quanto a durabilidade (JAMBOR, 1990).

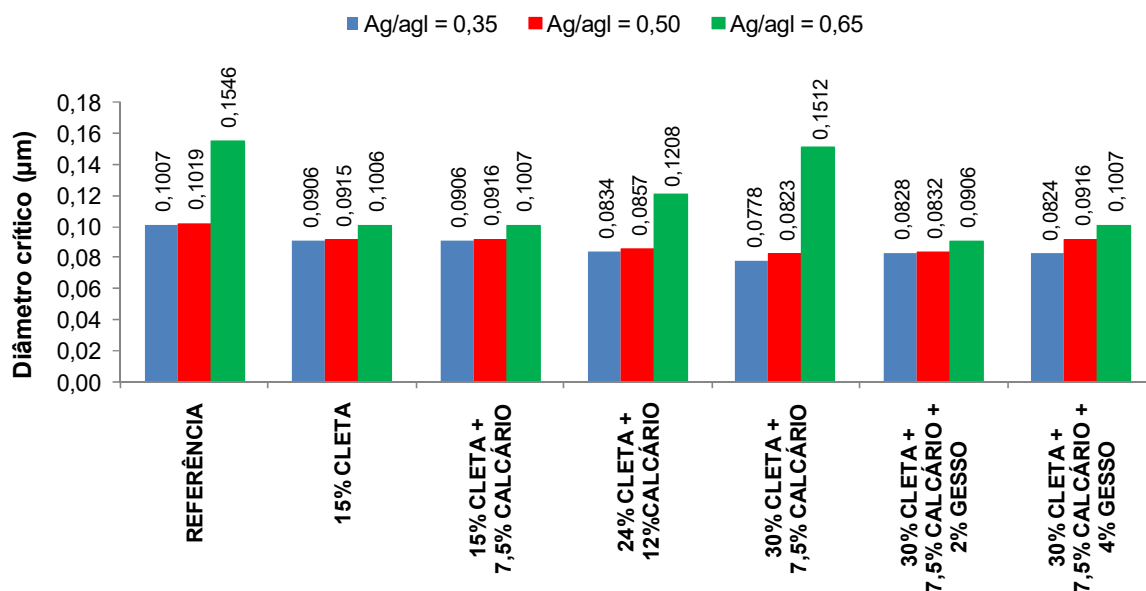
De um modo geral, os volumes intrudidos nas misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário foram muito próximos ou inferiores às amostras de referência, considerando uma mesma relação ag/agl. Essas amostras também apresentaram redução do diâmetro crítico, conforme apresentado na Figura 4.76, evidenciando uma alteração na distribuição dos tamanhos de poros em relação à mistura de referência. Em sua maioria, essas misturas também apresentaram maior área de poro (Figura 4.77), indicando que houve um aumento na quantidade de poros de menor volume, visto que os volumes totais de intrusão foram semelhantes ou inferiores à mistura de referência. Da mesma forma, essas amostras apresentaram redução do diâmetro médio em relação às amostras de referência (Figura 4.78).

Para os teores de adição maiores que 24% de CLETA+12% de calcário observa-se um aumento no volume de intrusão (Figura 4.75). Os diâmetros críticos dessas amostras são menores que o observado nas amostras de referência e as variações na área de poro também sugerem alteração na distribuição dos tamanhos de poros nessas misturas (Figuras 4.76 e 4.77). De um modo geral, o diâmetro médio dessas amostras também foi inferior à mistura de referência (Figura 4.78). A amostra contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou os maiores volumes de poros entre as amostras sem o uso de ativador químico, o que é condizente com o comportamento dessa mistura já avaliado nos ensaios anteriores.

Figura 4.75 – Volume total de intrusão aos 28 dias (mL/g)



Fonte: Do autor.

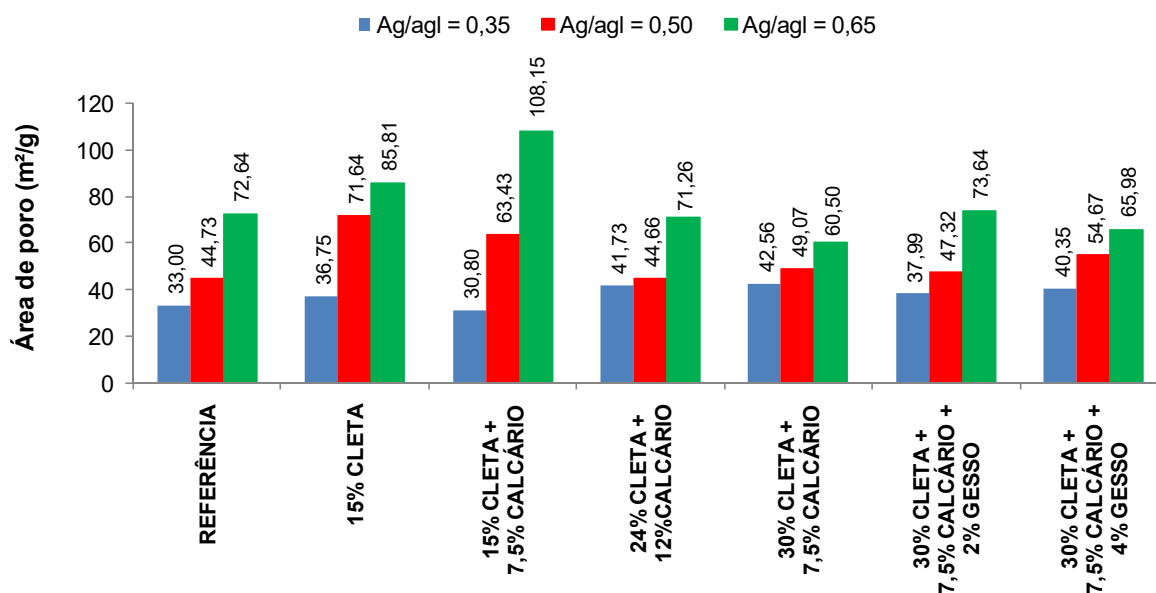
Figura 4.76 – Diâmetro crítico aos 28 dias ( $\mu\text{m}$ )

Fonte: Do autor.

O alto teor de substituição do cimento e o desenvolvimento mais lento da hidratação tiveram impacto negativo no desenvolvimento da estrutura de poros. A adição de gesso teve efeito positivo na hidratação da mistura, contribuindo para o preenchimento de parte dos poros com produtos de hidratação, de modo que os

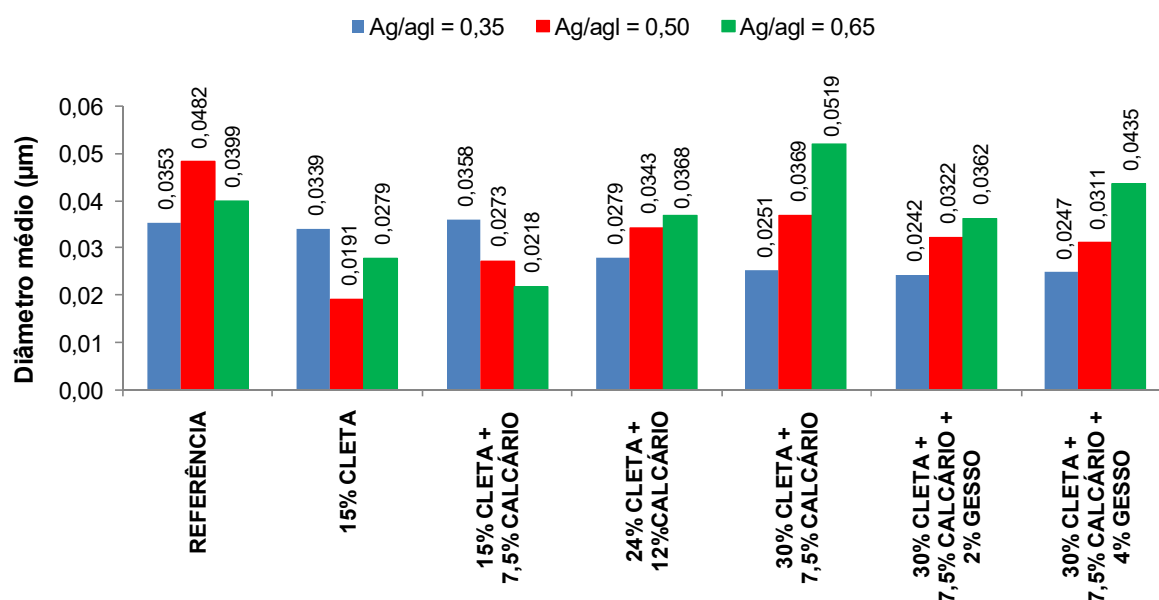
volumes intrudidos foram iguais ou inferiores às amostras sem gesso. Quando o teor de gesso foi de 4%, a redução nos volumes de poros foram mais visíveis.

Figura 4.77 – Área de poros aos 28 dias ( $\text{m}^2/\text{g}$ )



Fonte: Do autor.

Figura 4.78 – Diâmetro médio 28 dias ( $\mu\text{m}$ )



Fonte: Do autor.

O maior preenchimento dos vazios por produtos de hidratação na amostra com maior teor de gesso está de acordo com os resultados de calorimetria de

condução isotérmica, os quais mostram que a hidratação da mistura com 4% de gesso foi acelerada em relação à mistura com 2%. Segundo Dhandapani e Santhanam (2017), a cinética das reações iniciais de hidratação influencia diretamente o desenvolvimento da estrutura de poros.

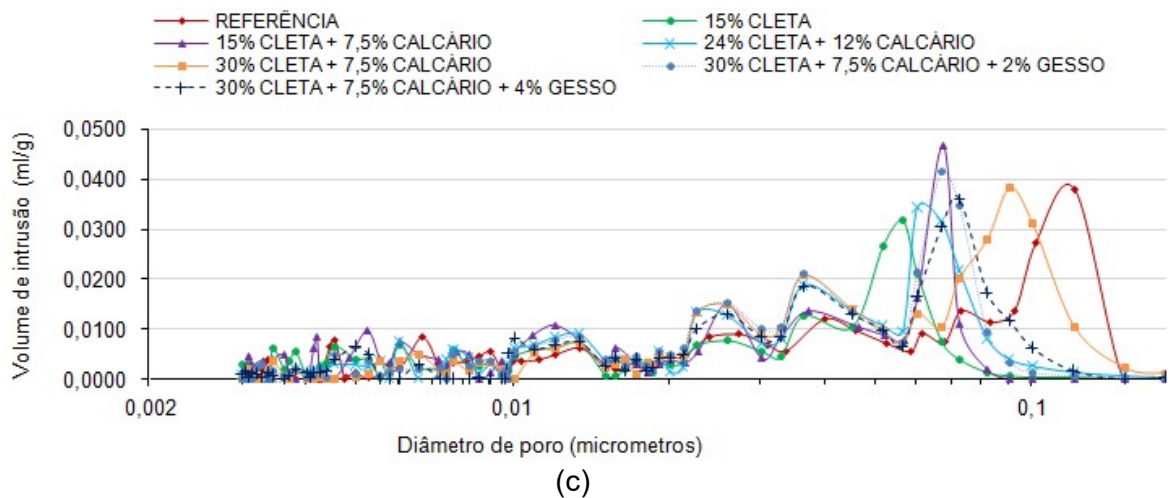
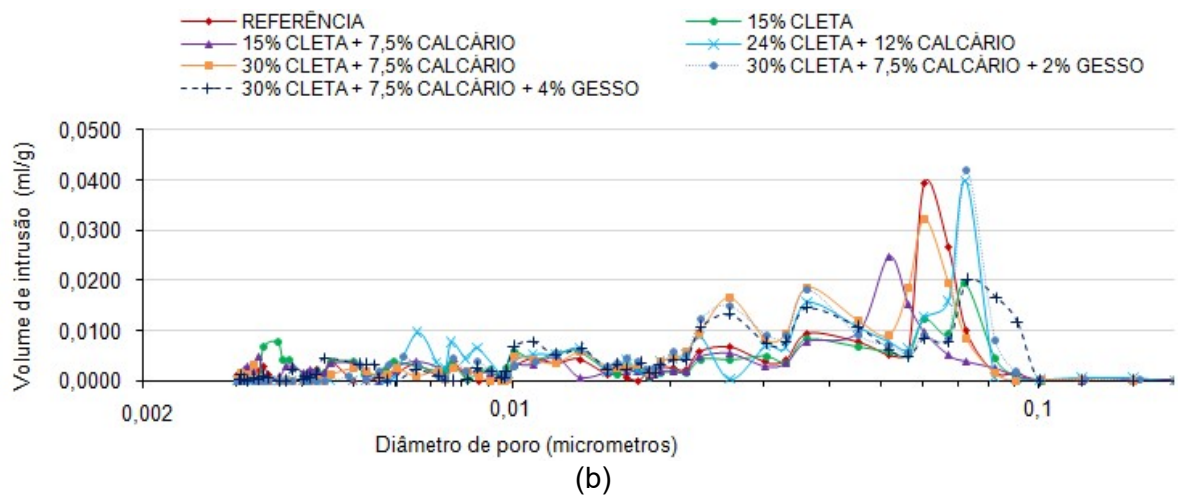
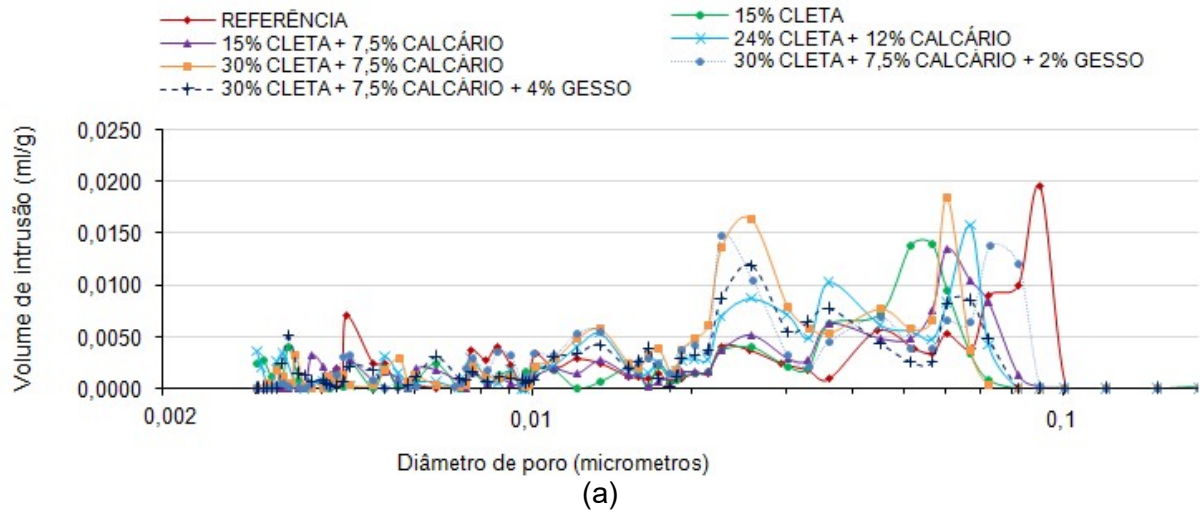
Na Figura 4.79 são apresentadas as distribuições dos tamanhos de poros em função da relação ag/agl. Apesar de parte das pastas com adições apresentarem volume total de intrusão superior à mistura de referência, a maioria das curvas de distribuição de tamanho de poros das pastas com CLETA e/ou calcário aparecem deslocadas para menores tamanhos de poros em relação à mistura de referência, indicando refinamento da estrutura de poros (TOBÓN; PAYÁ; RESTREPO, 2015).

Para as pastas com relação ag/agl de 0,35 e 0,65, o pico correspondente ao maior volume de intrusão das amostras contendo adições está situado em um diâmetro de poro inferior à mistura contendo apenas cimento Portland. Parte das pastas com relação ag/agl de 0,50 apresentaram um comportamento diferente, com o pico correspondente ao maior volume de intrusão situado em diâmetros superiores à mistura de referência. Apesar disso, essas pastas apresentaram maiores volumes de poros inferiores a 50 nm que a mistura de referência.

Entre os resultados fornecidos pelo ensaio de porosimetria, a distribuição do tamanho de poros é o que mais influencia as características de pastas e concretos endurecidos, como resistência à compressão e a permeabilidade. Entre os fatores que afetam a distribuição do tamanho de poros estão a relação ag/agl, a idade, o teor e tipo de adição (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Em uma pasta hidratada, a maior parte da porosidade capilar está situada entre 10 e 100 nm e os poros menores que 50 nm possuem menor influência na resistência à compressão e na durabilidade da pasta (JEONG *ET AL.*, 2016; LIU; WANG, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Poros maiores que 100 nm causam maiores efeitos negativos nas características das pastas e estão associados a reduções na resistência à compressão (TIRONI *ET AL.*, 2014).

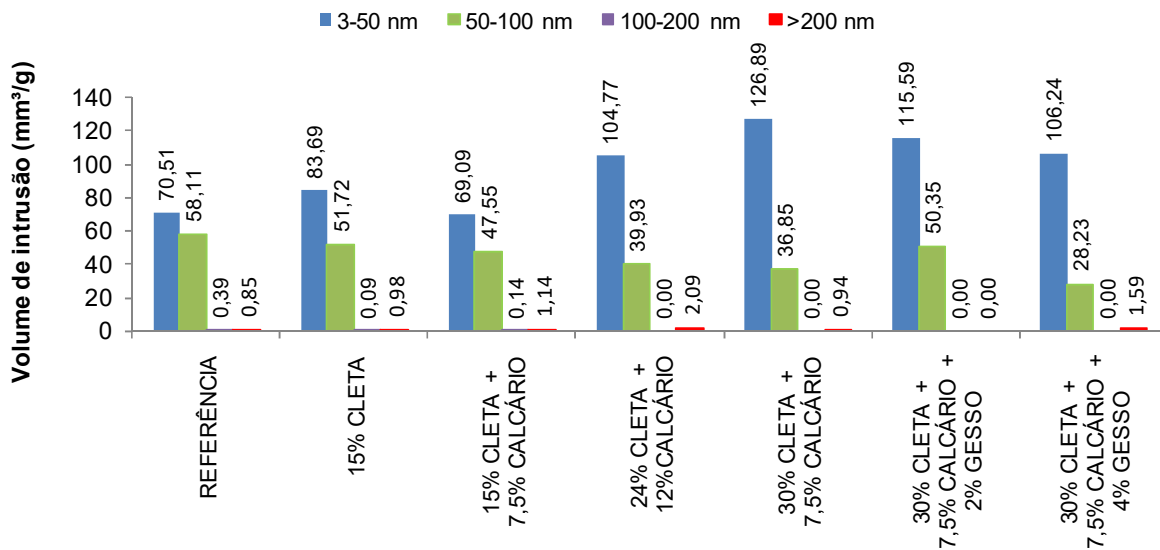
Com base nas faixas de tamanho de poros citadas anteriormente, foram determinados os volumes de intrusão por faixa, sendo as mesmas divididas da seguinte forma: poros menores que 50 nm, poros entre 50 e 100 nm, poros entre 100 e 200 nm e poros maiores que 200 nm. Os volumes intrudidos por faixa são apresentados nas Figuras 4.80 a 4.82 de acordo com a relação ag/agl.

Figura 4.79 – Distribuição dos tamanhos de poros para as relações ag/agl de 0,35 (a), 0,50 (b) e 0,65 (c) aos 28 dias



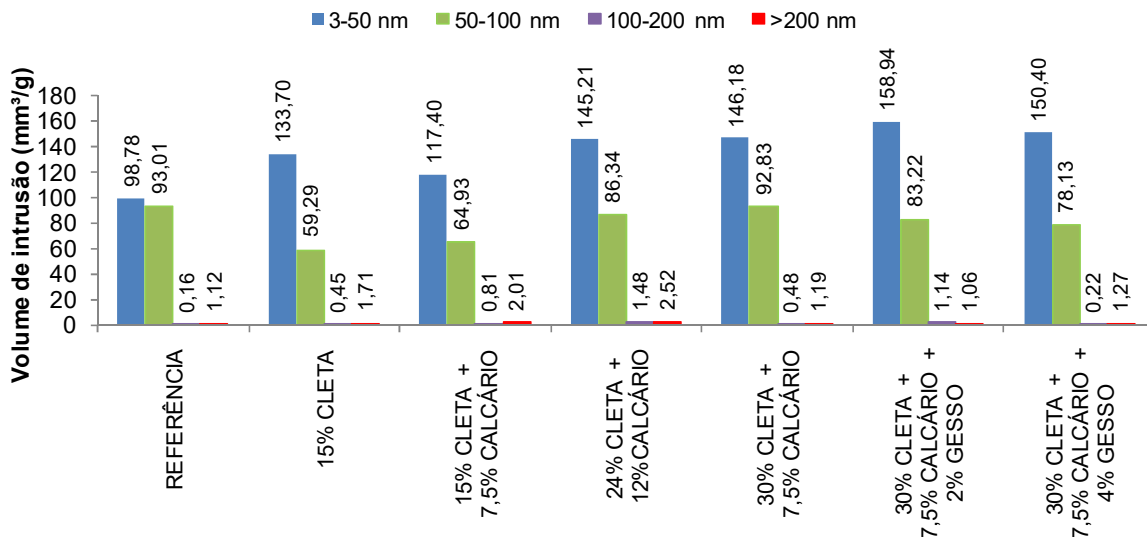
Fonte: Do autor.

Figura 4.80 – Volume dos poros ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,35 aos 28 dias



Fonte: Do autor.

Figura 4.81 – Volume dos poros ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,50 aos 28 dias



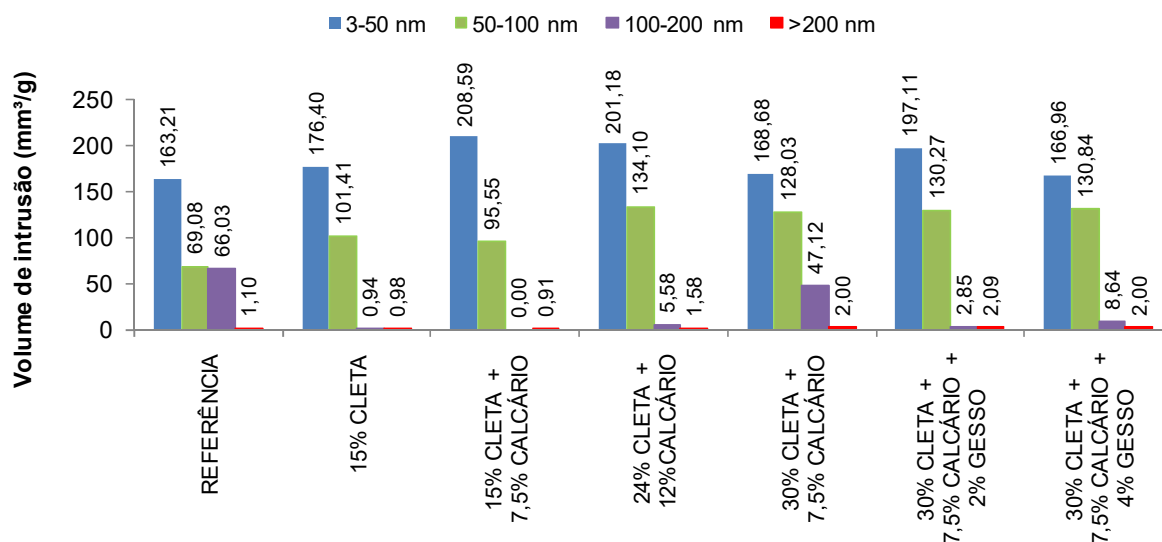
Fonte: Do autor.

Observa-se que o volume intrudido nos poros menores que 50 nm é muito próximo ou superior ao observado para a mistura de referência, indicando um aumento no volume de poros de menor diâmetro com o uso das adições. No caso das misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário, que



apresentaram volumes totais intrudidos próximos ou menores que a amostra de referência, o aumento no volume de poros inferiores a 50 nm indica o refinamento da estrutura de poros, confirmado pelo menor volume intrudido em poros superiores a 50 nm na grande maioria das amostras. Ao comparar o volume intrudido em cada faixa de poros das amostras com 15% de CLETA e com 15% de CLETA+7,5% de calcário observa-se que o efeito do calcário no refinamento dos poros foi expressivo para a maior relação ag/agl. A interação entre o teor de calcário e a relação ag/agl também foi observada nos resultados de resistência à compressão.

Figura 4.82 – Volume dos poros ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ág/agl = 0,65 aos 28 dias



Fonte: Do autor.

No caso das misturas contendo maiores teores de substituição, o aumento no volume de poros inferiores a 50nm pode ser consequência do efeito combinado entre o refinamento de poros e o maior volume total intrudido nestas amostras em relação à mistura de referência.

De um modo geral, as amostras contendo 24% de CLETA+12% de calcário e 30% de CLETA+7,5% de calcário apresentam os maiores volumes intrudidos em poros maiores que 50nm. As semelhanças no comportamento dessas misturas são consistentes com a hidratação mais lenta das pastas com alto teor de substituição de cimento.

Para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50 o volume intrudido em poros acima de 100 nm foi muito pequeno, comparado com as faixas anteriores. Para a relação ag/agl de 0,65, o volume de poros na faixa de 100 a 200 nm foi maior nas misturas de referência e na mistura com 30% de CLETA + 7,5% de calcário.

Os resultados de volume total de intrusão e dos volumes intrudidos por faixa de poros mostram que a substituição de cimento Portland por até 15% de CLETA + 7,5% de calcário resultou em um efeito positivo na estrutura de poros das pastas, com algumas reduções no volume total de poros em relação à pasta de referência, além de um aumento no volume de poros de menor diâmetro que resultam no refinamento da estrutura.

Esse comportamento está relacionado ao efeito micro-filler das adições, que por seu tamanho reduzido melhoram o empacotamento das partículas e atuam na obstrução de poros, além da atividade pozolânica combinada ao efeito de nucleação, levando ao desenvolvimento de produtos de hidratação que preenchem os vazios (BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015; DUAN *et al.*, 2013b). O refinamento de poros tem conseqüências positivas no desempenho de durabilidade, dificultando o transporte de agentes agressivos que causam a degradação das fases hidratadas e/ou danos à armadura, no caso da penetração de cloretos (ALONSO *et al.*, 2012; KRAJCI *et al.*, 2015; SCRIVENER *et al.*, 2018)

Para teores de substituição mais elevados, o refinamento de poros é compensado pelo aumento no volume total intrudido em relação à mistura de referência ou com baixo teor de substituição. Este comportamento está relacionado ao efeito de diluição que ocorre quando parte do cimento é substituída por adições minerais. Quando o volume de produtos de hidratação da reação pozolânica compensa ou ultrapassa o efeito de diluição, há mais fases hidratadas e uma baixa quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$ , que é consumido pela reação pozolânica, resultando em um menor volume de poros. Por outro lado, quando o efeito de diluição é maior do que o efeito compensador da reação pozolânica, a quantidade de fases hidratadas é menor, levando a um grande volume de poros (TIRONI *et al.*, 2014).

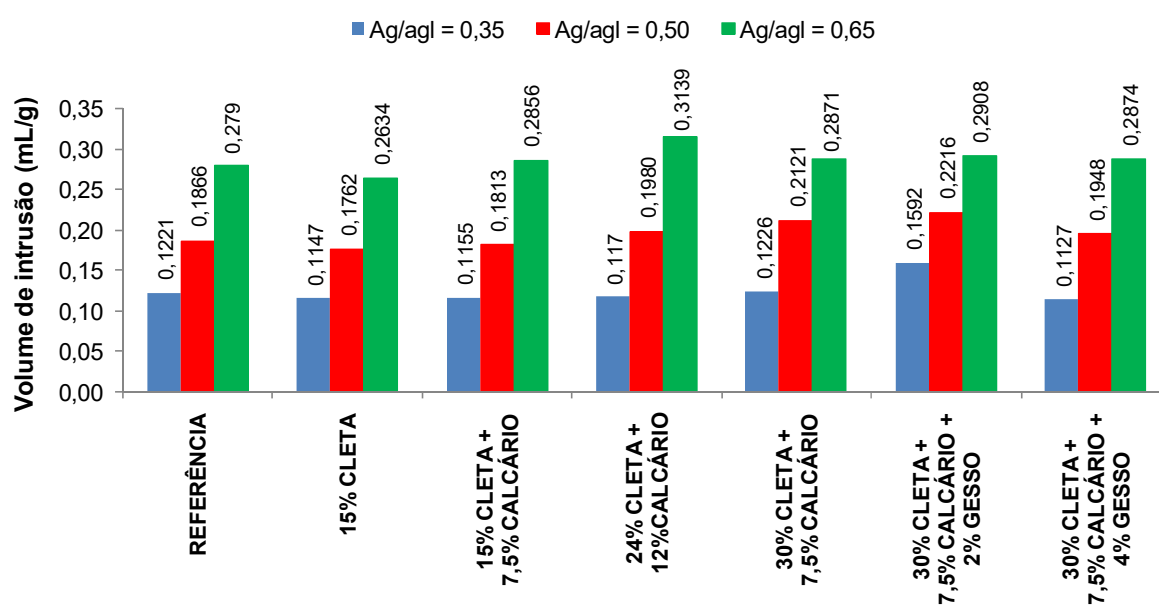
De acordo com Zajac *et al.* (2017) a distribuição do volume de poros também está relacionada ao conjunto das fases hidratadas. Dessa forma, associação de fases ricas em gel são caracterizadas por uma porosidade mais fina e associações

de fases caracterizadas por alto conteúdo de hidratos cristalinos são caracterizadas por maiores volumes de poros.

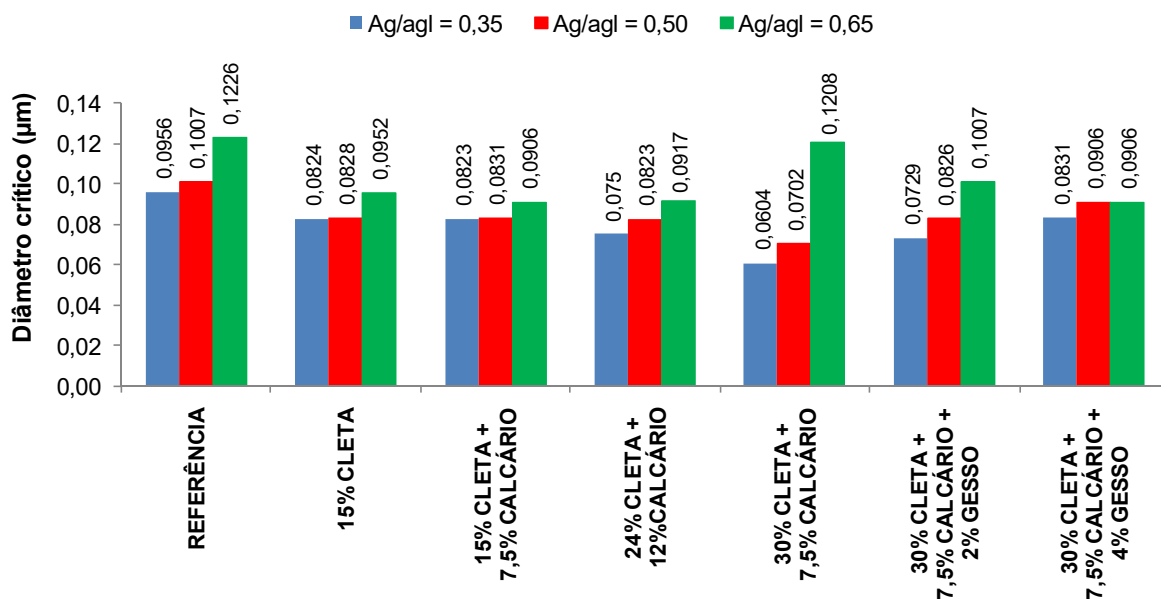
A estrutura de poros das pastas também foi avaliada aos 91 dias, conforme apresentado nas Figuras 4.83 e 4.84, onde constam os volumes de intrusão e os diâmetros críticos, respectivamente. Os volumes intrudidos em cada amostra aos 91 dias foram inferiores aos volumes de 28 dias. Essa redução é resultado do progresso da hidratação e do preenchimento dos poros capilares pelos produtos formados, de modo que a densificação da microestrutura leva à menor conectividade entre os poros e menores volumes de intrusão com o aumento na idade de hidratação (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017).

As maiores reduções nos volumes totais intrudidos entre 28 e 91 dias ocorreram em amostras com teores elevados de adições, decorrentes do progresso das reações das mesmas. Na amostra de referência a redução no volume intrudido variou de 3 a 7% (dependendo da relação ag/agl) e nas amostras com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário essa redução foi de 6 a 16% e 2 a 6%, respectivamente. Nas amostras com 24% de CLETA + 12% de calcário essa variação foi de 8 a 20%, sendo que o volume intrudido na pasta com relação ag/agl de 0,35 foi inferior ao intrudido na pasta de referência para a mesma relação ag/agl.

Figura 4.83 – Volume total de intrusão aos 91 dias (mL/g)



Fonte: Do autor.

Figura 4.84 – Diâmetro crítico aos 91 dias ( $\mu\text{m}$ )

Fonte: Do autor.

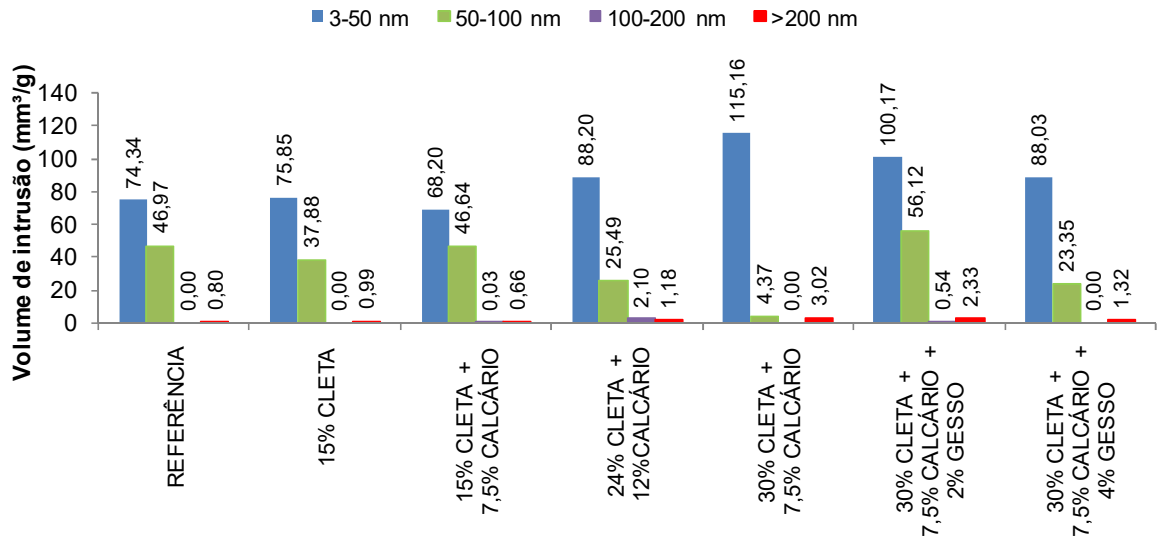
Para as pastas contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário a redução no volume intrudido variou de 12 a 26% e os valores permaneceram maiores que os da amostra de referência. Nas pastas contendo 2 e 4% de gesso, as reduções no volume intrudido foram de 4 a 12% e de 7 a 17%, respectivamente, sendo que o volume intrudido na amostra com 4% de gesso e relação ag/agl de 0,35 foi inferior ao da pasta de referência para a mesma relação ag/agl.

Assim como o volume intrudido, também houve redução no diâmetro crítico na maioria das amostras entre os 28 e 91 dias, sendo que o diâmetro crítico das amostras com adições foi inferior ao da amostra de referência para todas as relações ag/agl. A variação no diâmetro crítico com a mudança na relação ag/agl foi menor para misturas contendo adições em relação à mistura de referência. Segundo Guimarães *et al.* (2015), essa diferença também é consequência do desenvolvimento da reação pozolânica, que leva à formação de uma microestrutura significativamente diferente da pasta contendo apenas cimento Portland.

Nas Figuras 4.85 a 4.87 são apresentados os volumes intrudidos por faixas de distribuição de tamanhos de poros aos 91 dias, onde são observadas poucas alterações nas faixas de maior intrusão em relação aos 28 dias. De um modo geral as amostras com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário permaneceram com o volume de poros inferiores a 50 nm maior que a amostra de

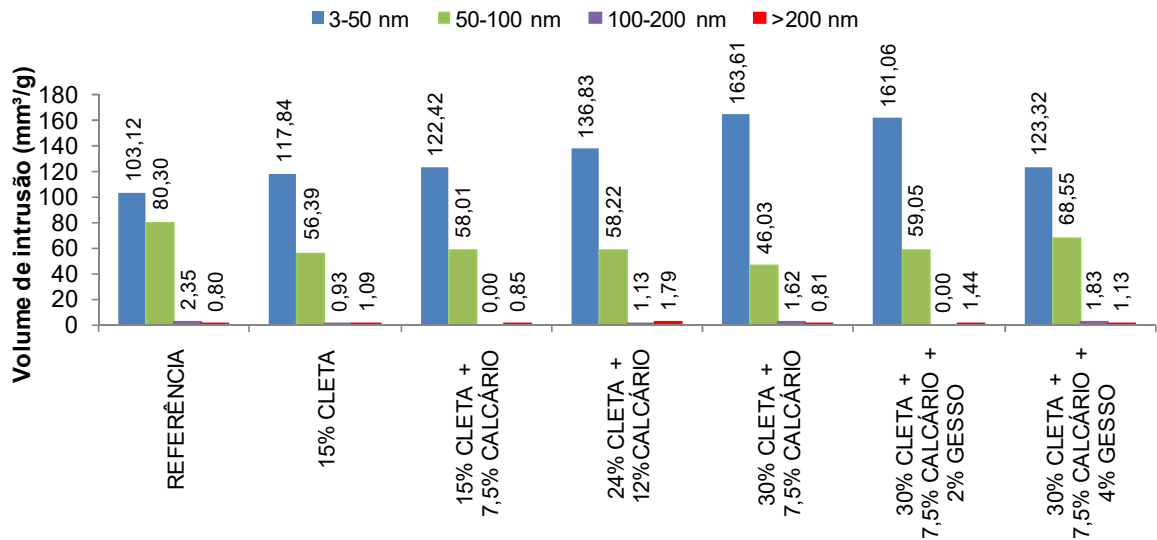
referência. Nas amostras contendo 24% de CLETA + 12% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário a principal alteração observada em relação aos 28 dias foi a redução no volume de poros entre 50 e 100 nm.

Figura 4.85 – Volume dos poros (mm<sup>3</sup>/g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,35 aos 91 dias



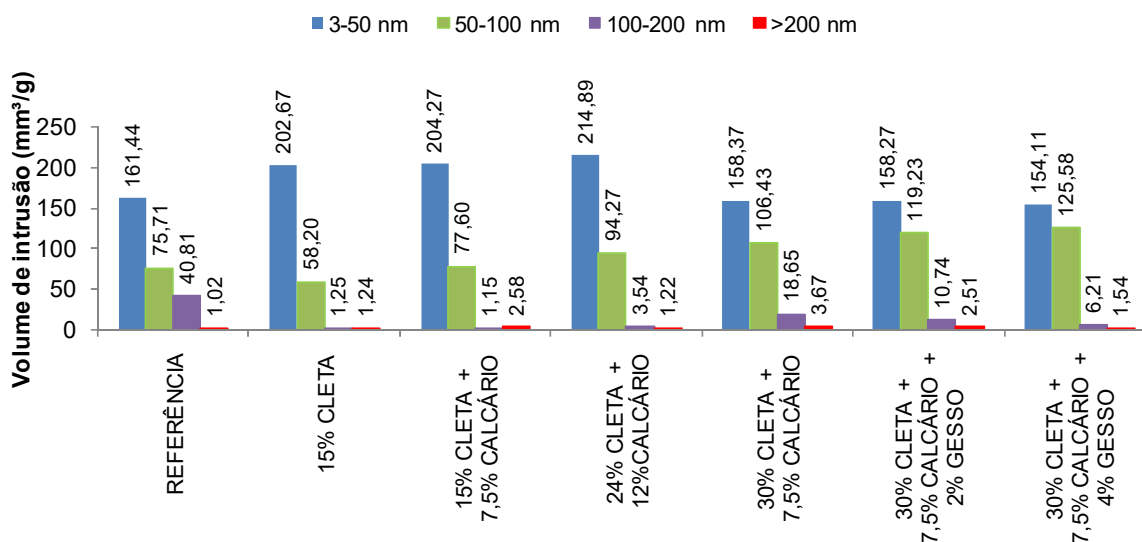
Fonte: Do autor.

Figura 4.86 – Volume dos poros (mm<sup>3</sup>/g) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,50 aos 91 dias



Fonte: Do autor.

Figura 4.87 – Volume dos poros ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) para diferentes faixas de distribuição de tamanho dos poros para pastas com relação ag/agl = 0,65 aos 91 dias



Fonte: Do autor.

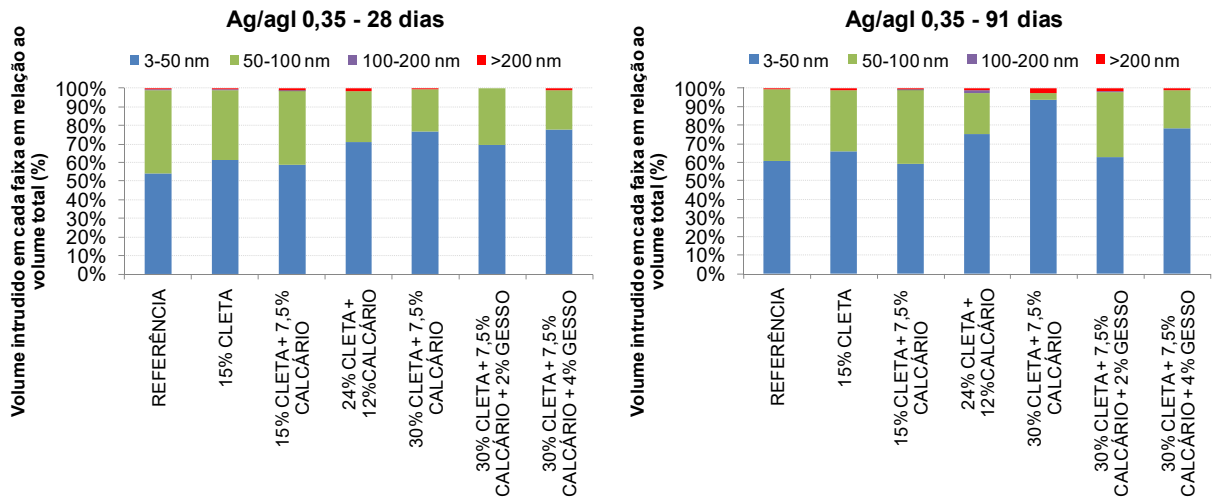
As amostras contendo gesso apresentaram pouca alteração na distribuição dos volumes por faixa de poros em relação aos 28 dias. Parte desse comportamento se deve ao fato que a influência do gesso é maior nas idades iniciais. Além disso, nas amostras contendo gesso há um maior teor de etringita e os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio podem sofrer influência do processo de secagem da amostra, visto que as exigências de operação do equipamento no que se refere à preparação da amostra nem sempre podem priorizar o método que cause menos impacto na sua estrutura de poros (GALAN *et al.*, 2016; MA, 2014).

Nas Figuras 4.88 a 4.90 é ilustrada a distribuição do volume de poros em faixas como um percentual do volume total de poros de cada amostra nas idades de 28 e 91 dias. Nas pastas com relação ag/agl de 0,35 e 0,50 (Figuras 4.88 e 4.89) a maioria das amostras com adições apresentaram redução no percentual de poros maiores que 50nm em relação à amostra de referência. Para uma mesma composição, o percentual de poros maiores que 50 nm não muda ou diminui entre 28 e 91 dias.

Nas pastas com relação ag/agl de 0,65 (Figura 4.90) observa-se a influência do uso das adições na redução do percentual de poros na faixa de 100 a 200 nm em relação à mistura de referência, que se reflete em um aumento de poros na faixa de 50 a 100nm. Aos 91 dias observa-se a redução do percentual de poros com diâmetro

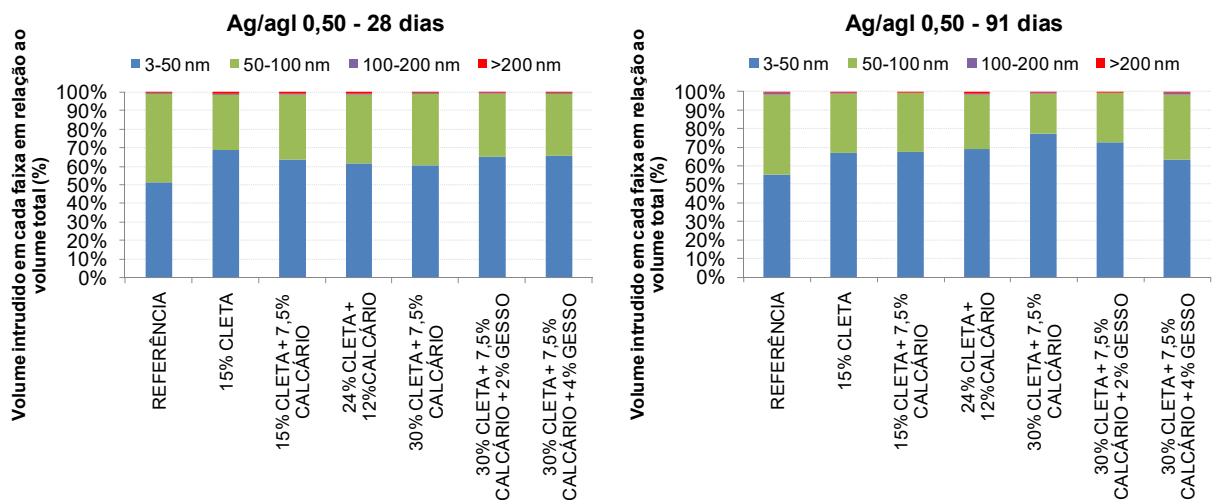
superior a 50 nm, exceto para as amostras contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário, com e sem adição de gesso, que apresentaram distribuições de tamanhos de poros semelhantes aos 28 dias.

Figura 4.88 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,35



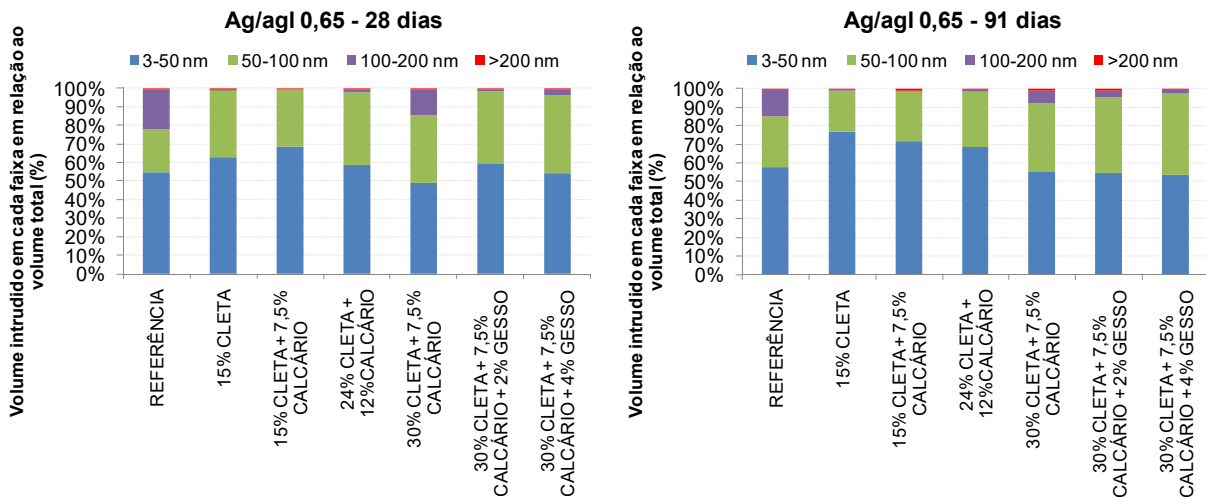
Fonte: Do autor.

Figura 4.89 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,50



Fonte: Do autor.

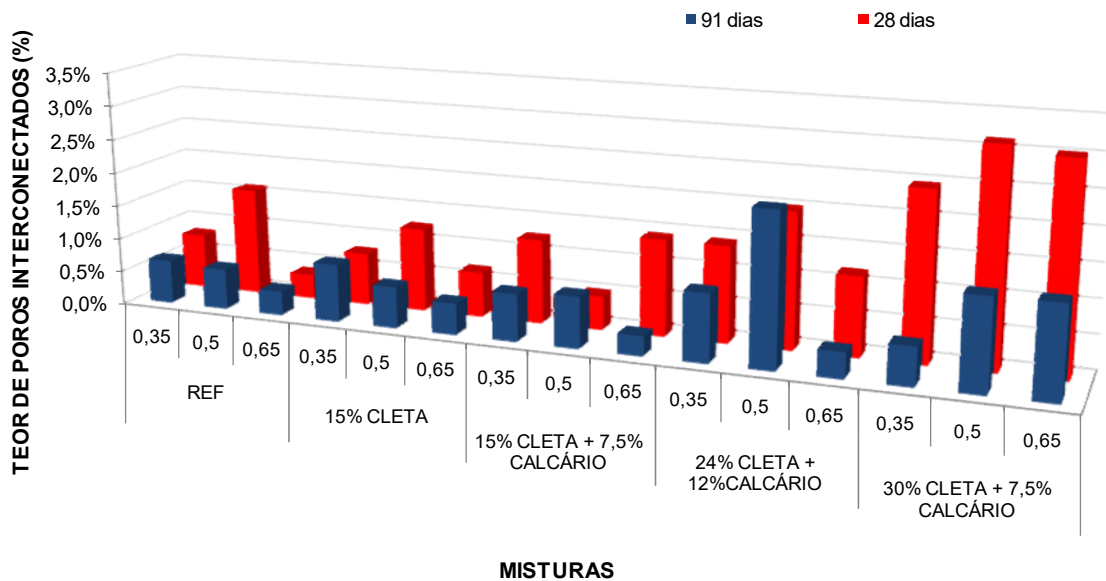
Figura 4.90 – Distribuição do volume de poros para a relação ag/agl 0,65



Fonte: Do autor.

A Figura 4.91 apresenta o percentual de poros interconectados para as misturas contendo até 30% de CLETA + 7,5% de calcário. O percentual de poros interconectados é a relação entre o volume de poros com diâmetro igual ou maior do que o diâmetro crítico e o volume total de poros e representa um importante parâmetro de durabilidade, pois quanto menor esse percentual, mais refinada é a estrutura de poros (GUIMARÃES ET AL., 2015).

Figura 4.91 – Percentual de poros interconectados aos 28 dias e 91 dias



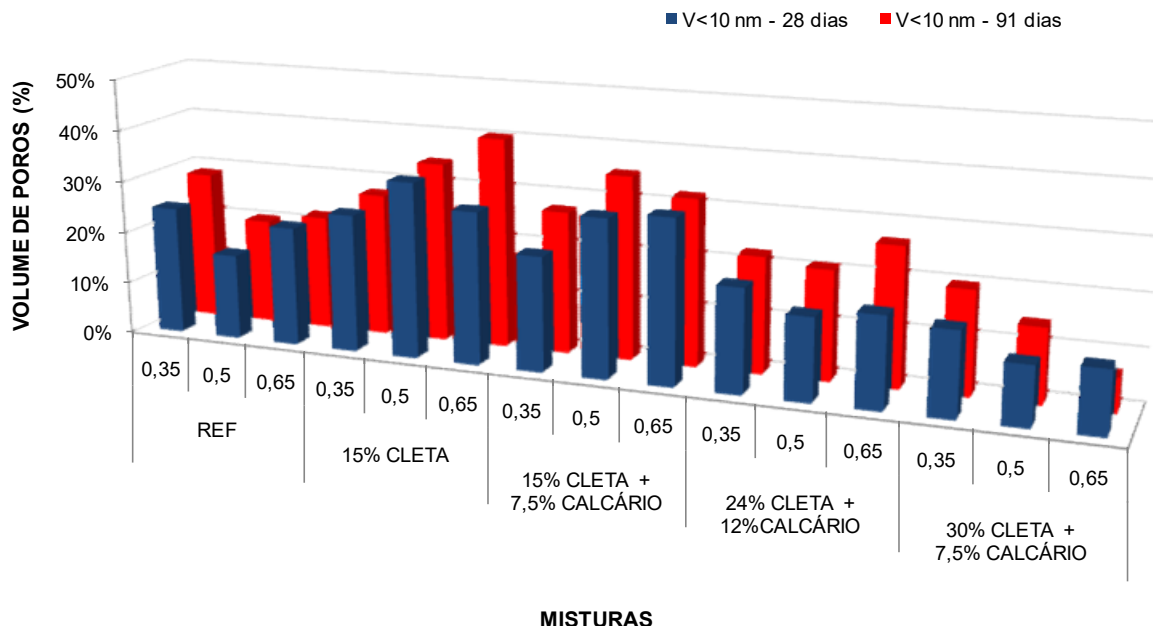
Fonte: Do autor.



De um modo geral, o volume de poros interconectados reduz com o aumento da idade de hidratação. As pastas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA +7,5% de calcário apresentaram valores muito semelhantes às amostras de referência, enquanto o uso de teores mais elevados de adições resultou em um maior percentual desses poros.

Muitos autores utilizam a classificação dos poros de acordo com o tamanho. Poros com diâmetro inferior à 10 nm são atribuídos a produtos de hidratação, principalmente aos espaços intercamadas do C-S-H (CHEN E WU, 2013; DUAN *et al.*, 2013b; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017). De acordo com Tironi, Scian e Irassar (2017), esses poros praticamente não contribuem para a permeabilidade à água e não afetam a durabilidade. O volume de poros com diâmetro menor que 10 nm nas pastas contendo até 30% de CLETA + 7,5% de calcário é apresentado na Figura 4.92.

Figura 4.92 – Volume de poros menores que 10 nm aos 28 dias e 91 dias



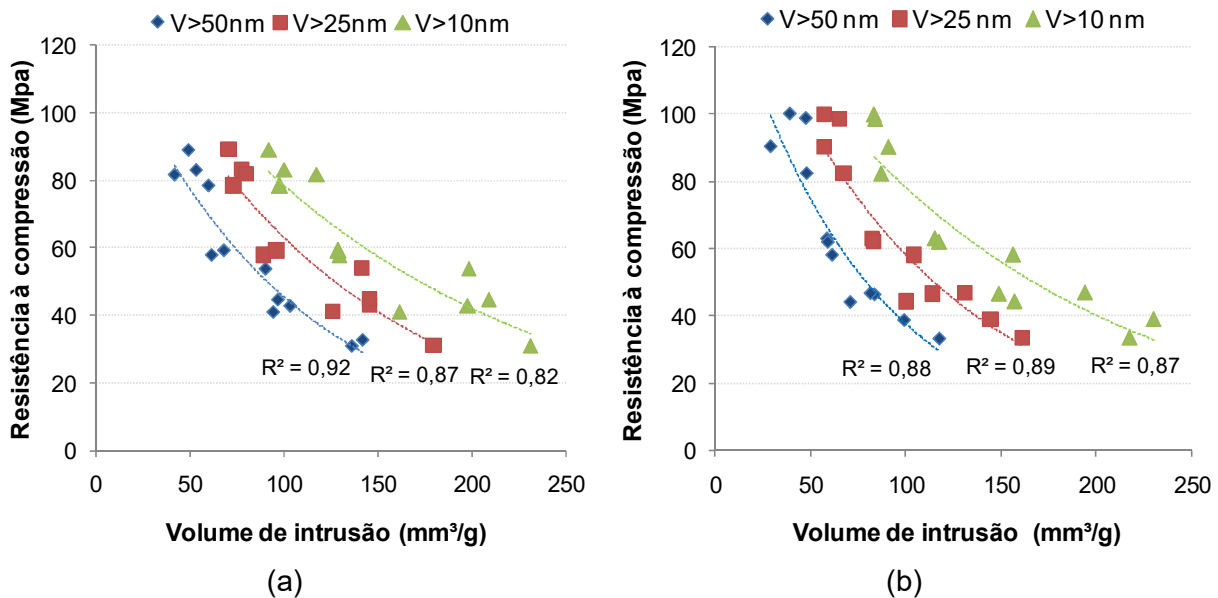
Fonte: Do autor.

Observa-se que a grande maioria das amostras apresentou incremento no teor desses poros com o aumento na idade de hidratação. O aumento na quantidade de poros menores de 10 nm é consequência do progresso da reação do cimento Portland e da atividade pozolânica da CLETA, que resulta no aumento da quantidade

de gel C-S-H proveniente da reação com a portlandita, contribuindo para o preenchimento de parte dos poros capilares (TOBÓN; PAYÁ; RESTREPO, 2015; GAITERO; CAMPILLO; GUERRERO, 2008; YEN; TSENG; LIN, 2011). De um modo geral, os maiores aumentos foram observados nas amostras contendo 24% de CLETA + 12% de calcário, confirmando que a reação pozolânica também é responsável pelo refinamento dos poros.

O volume de poros da pasta apresenta uma relação inversa com a resistência à compressão. Ao relacionar esses dois parâmetros, vários autores evitam utilizar o volume total intrudido, visto que poros muito pequenos não afetam a resistência de modo significativo (TIRONI; SCIAN; IRASSAR, 2017). Na Figura 4.93 é ilustrada a relação entre o volume de poros maiores que 10, 25 e 50 nm e a resistência à compressão das misturas com até 24% de CLETA + 12% de calcário aos 28 e 91 dias.

Figura 4.93 – Relação entre resistência a compressão e volume de poros maiores que 10, 25 e 50 nm aos 28 dias (a) e 91 dias (b)



Fonte: Do autor.

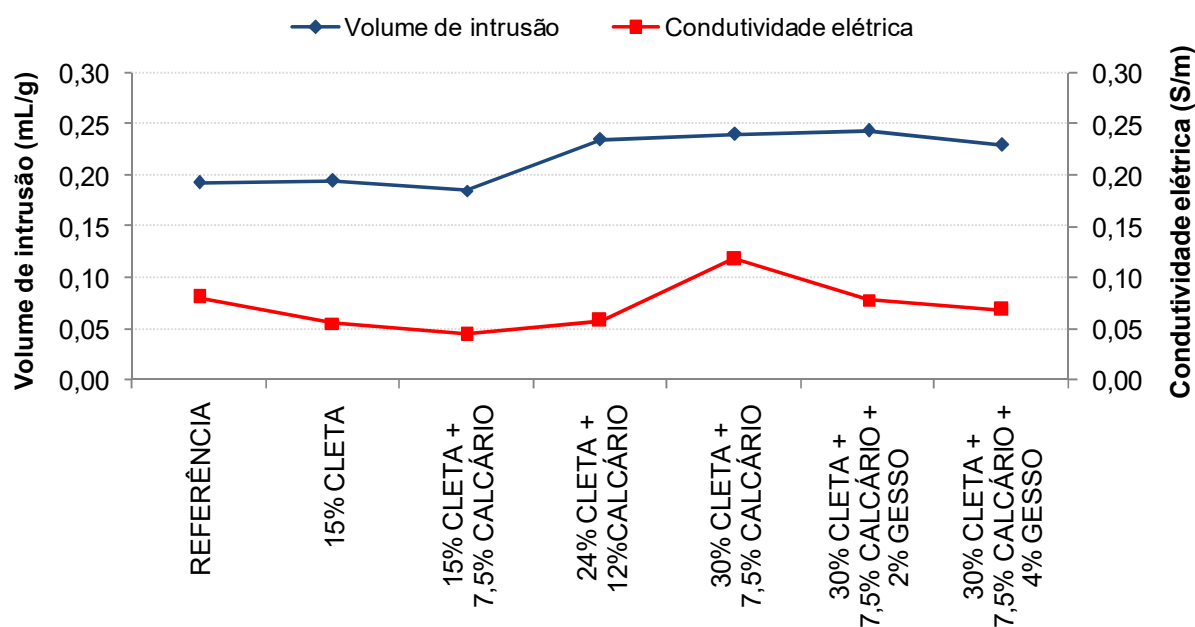
As misturas com maiores teores de adições não foram utilizadas na análise pois o perfil da relação entre volume de poros e a resistência à compressão difere das demais misturas devido às particularidades observadas na hidratação. Na construção

da Figura 4.93 foram consideradas as três relações ag/agl das misturas em cada idade. Observa-se a existência de uma relação exponencial e uma boa correspondência entre o aumento do volume intrudido nas diferentes faixas de poros e a redução na resistência à compressão.

Aos 28 dias, o maior valor de  $R^2$  é observado para a relação entre a resistência à compressão e o volume intrudido em poros acima de 50 nm, enquanto aos 91 dias os valores de  $R^2$  sofrem menos variação de uma amostra para a outra, sendo que para as duas idades o menor valor de  $R^2$  foi observado para a relação entre resistência à compressão e volume de poros acima de 10nm. Uma análise semelhante foi realizada por Tironi, Scian e Irassar (2017), de modo que a melhora do ajuste com a mudança na faixa de poros considerada mostra que os poros entre 10 e 50 nm tem pouco efeito no comportamento da resistência à compressão.

Na Figura 4.94 é apresentada a relação entre o volume de intrusão e a condutividade elétrica das pastas com relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias.

Figura 4.94 – Relação entre o volume de intrusão e condutividade elétrica aos 28 dias



Fonte: Do autor.

De um modo geral, um aumento no volume de poros provoca o aumento da condutividade elétrica da pasta em função da maior conectividade entre os poros que

facilita a mobilidade iônica (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017). A condutividade elétrica da amostra contendo 15% de CLETA é inferior à da amostra de referência apesar do volume de poros ser praticamente o mesmo. Parte desse efeito é atribuído à menor condutividade da solução dos poros na mistura contendo CLETA, mas em idades mais avançadas a estrutura de poros tem maior influência sobre a condutividade elétrica. Os volumes intrudidos por faixa de tamanho de poros mostraram que a mistura com CLETA possui um maior refinamento na estrutura de poros, que contribui para a redução da condutividade elétrica (MCCARTER *et al.*, 2013). O aumento do teor de substituição do cimento para 15% de CLETA + 7,5% de calcário causa a redução do volume de poros e o refinamento da estrutura, que se reflete em uma redução maior da condutividade elétrica.

Para os teores de 24% de CLETA + 12% de calcário e 30% de CLETA + 7,5% de calcário o aumento do volume de poros favorece a mobilidade dos íons, o que se reflete em um aumento na condutividade elétrica. A amostra contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou maior volume de poros e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica entre todas as pastas. Apesar do aumento no volume de poros, a amostra contendo 2% de gesso possui condutividade elétrica inferior a amostra com 30% de CLETA + 7,5% de calcário. Como as duas amostras apresentam o mesmo teor de cimento e de adições, esse comportamento evidencia que a amostra com gesso possui uma estrutura mais densa que dificulta a mobilidade iônica. Essa comparação ilustra o efeito do processo de secagem das amostras contendo gesso no ensaio de porosimetria, já mencionado anteriormente.

Os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que, de um modo geral, as misturas com 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário apresentaram os menores volumes totais de intrusão de mercúrio, além de um refinamento de poros caracterizado por um aumento no volume de poros de menor diâmetro.

## 5. CONCLUSÕES

A caracterização do lodo de ETA *in natura* mostrou que o material é composto em sua maioria por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com um teor de caulinita em torno de 50%. A calcinação do lodo em temperaturas a partir de  $600^\circ\text{C}$  provocou o desaparecimento dos picos de caulinita, embora o melhor desempenho das CLETAS tenha sido alcançado na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ .

As CLETAS obtidas por todos os tratamentos testados atingiram o mínimo de 90% do valor de referência nos resultados de índice de resistência e não ultrapassaram o limite de 20% de material retido na peneira #325, ambos determinados pela NBR 12653 (ABNT, 2015). Os resultados de índice de desempenho mostraram aumento na resistência à compressão das argamassas com CLETAS calcinadas até  $700^\circ\text{C}$ . A queda de resistência para argamassas com CLETA calcinada a  $800^\circ\text{C}$  pode ser explicada pelo aparecimento de compostos cristalinos nos padrões de DRX, redução da banda relativa à sílica amorfa nos padrões de FTIR e pela redução da superfície específica determinada por B.E.T.

A análise de variância dos resultados de índice de desempenho mostrou que a temperatura de calcinação foi o fator com maior influência no tratamento das CLETAS, enquanto o tempo de residência na temperatura de calcinação foi considerado não significativo. Com o auxílio do teste T determinou-se que o ganho de resistência das amostras calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  foi significativo em relação à argamassa de referência, enquanto o aumento no tempo de moagem de 1 para 2 horas não provocou mudanças significativas nas resistências observadas para as CLETAS calcinadas nessa temperatura.

Os maiores valores de resistência à compressão das argamassas produzidas com CLETA calcinada a  $700^\circ\text{C}$  podem ser explicados pelo maior consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  observado no ensaio de Chappelle Modificado e pela menor perda ao fogo em comparação com a CLETA calcinada a  $600^\circ\text{C}$ . Dessa forma, o tratamento mais adequado para o lodo de ETA foi a calcinação a  $700^\circ\text{C}$ , o tempo de residência de 1 hora seguida pela moagem durante o tempo de 1 hora. Esse processo de calcinação e moagem gerou uma CLETA cuja composição química e resíduo na peneira de malha #325 estão de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015).

A atividade pozolânica da CLETA foi confirmada no estudo de resistência à compressão em concreto. Em todas as idades, a maioria das misturas do

planejamento experimental apresentaram resistência à compressão superior a 90% da resistência de referência para a mesma relação ag/agl. Aos 7 dias, a exceção foram misturas contendo teores de CLETA mais elevados (23,9% e 30% de CLETA) e a mistura contendo 6,1% de CLETA + 12% de calcário, enquanto que aos 28 e 91 dias apenas as misturas contendo 30% de CLETA + 7,5% e 6,1% de CLETA + 12% de calcário não alcançaram 90% da resistência de referência.

A análise de variância dos resultados de resistência à compressão de concretos produzidos com substituição parcial do cimento por CLETA e calcário mostrou que os fatores mais significativos na resistência foram a relação ag/agl, o teor de CLETA e a interação entre ambos. O teor intermediário de CLETA (15%) esteve dentro da faixa ótima de resistência à compressão em todas as idades. As misturas que mostraram evolução mais significativa na resistência à compressão com a idade de hidratação foram aquelas com maiores teores de CLETA, principalmente entre os 7 e 28 dias devido ao progresso da reação pozolânica.

O comportamento das misturas do planejamento experimental mostrou que é preferível uma proporção maior de CLETA em relação ao teor de calcário, principalmente para as menores relações ag/agl, visto que a mistura contendo 6,1% de CLETA + 12% de calcário atingiu no máximo 89% da resistência de referência e apresentou um ganho de resistência relativamente baixo com a idade de hidratação. Parte desse efeito é atribuída à ausência de alumina suficiente para se combinar com o calcário formando carboaluminatos e ao efeito de diluição do cimento. Quando a relação ag/agl aumentou, a interação positiva entre esse fator e o teor de calcário melhorou o comportamento da resistência à compressão nessa mistura.

A mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário apresentou as menores resistências em todas as idades. Esse comportamento foi atribuído à redução do pH da solução devido elevado teor de substituição do cimento Portland combinada com o elevado teor de alumínio proveniente da CLETA, que é conhecido por retardar a hidratação do cimento Portland. O estudo de ativação química nesta mistura mostrou que o gesso teve maior contribuição na resistência à compressão em relação aos demais ativadores testados. Além da elevação do pH, o sulfato proveniente do gesso é capaz de se combinar com os aluminatos para formar etringita, contribuindo para a redução da concentração do alumínio em solução e para um menor retardo das reações de hidratação.

Entre as misturas estudadas, as maiores resistências à compressão foram obtidas para os concretos contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA+7,5% de calcário, que alcançaram valores de 6 a 44% maiores que a resistência de referência dependendo da relação ag/agl e da idade de hidratação. O calcário não foi considerado significativo no modelo de resistência à compressão, mas considera-se que teve contribuição positiva na composição do aglomerante ternário quando usado em menor teor que a CLETA, visto que foi possível obter até 38% de economia de cimento Portland quando o consumo deste no concreto com 15% de CLETA+7,5% de calcário foi comparado ao concreto de referência em igualdade de resistência.

A substituição do cimento Portland por CLETA e calcário modificou a cinética de hidratação das pastas. Nas curvas de fluxo de calor de hidratação, o uso de 15% de CLETA e de 15% de CLETA + 7,5% de calcário provocou uma antecipação do pico relativo à reação dos aluminatos e um atraso no pico relativo à hidratação dos silicatos, embora essas mudanças não tenham sido significativas a ponto de afetar o calor total desprendido por essas amostras, que foi semelhante ao da amostra de referência. A partir da comparação entre as curvas de fluxo de calor das duas amostras foi possível observar a influência do efeito físico do calcário, visto que as referidas reações ocorreram antes na amostra contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário em relação à amostra contendo 15% de CLETA.

Para teores mais elevados de adições, foram observados atrasos na reação dos silicatos e nos valores de calor acumulado. Esses atrasos aumentaram com o aumento no teor de CLETA devido ao menor pH decorrente da substituição e ao aumento do teor de alumínio em solução, que provoca o retardo da hidratação das fases do cimento Portland. O uso de gesso como ativador e sua capacidade de consumir o alumínio em solução para formar etringita contribuíram para reduzir o retardo nas reações da mistura contendo 30% de CLETA + 7,5% de calcário. O aumento no teor de gesso provocou um deslocamento no pico de hidratação dos aluminatos para idades mais avançadas e reduziu o retardo na reação dos silicatos.

O uso da CLETA e do calcário também modificou o comportamento da condutividade elétrica das pastas em relação à mistura de referência. O ponto de condutividade máxima das misturas com adições ocorreu em intervalos de tempo posteriores ao da mistura de referência e foi observada a correspondência com intervalo de ocorrência do pico de hidratação dos aluminatos nas curvas de fluxo de calor. No estado endurecido, a condutividade elétrica da maioria das pastas foi

inferior à mistura de referência devido à menor conectividade dos poros, que é resultado do efeito químico e físico das adições.

A análise das pastas por DRX e TG mostrou que a reação pozolânica da CLETA teve início em idades anteriores aos 7 dias, visto que nessa idade os teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcionais ao teor de cimento das pastas com CLETA foram inferiores à mistura de referência para todas as relações ag/agl. Nestes ensaios também foi possível observar o efeito sinérgico entre CLETA e calcário, visto que os picos mais intensos de monocarboaluminatos foram observados em misturas contendo CLETA e calcário na proporção de 2:1. Essas misturas (15% de CLETA + 7,5% de calcário e 24% de CLETA + 12% de calcário) apresentaram resistência à compressão superior à mistura de referência, embora teores residuais de carbonato de cálcio tenham sido detectados nas análises de TG aos 91 dias. Esse comportamento indica que além da formação de carboaluminatos, o efeito físico do calcário também contribuiu para o melhor desempenho mecânico destas misturas.

O uso de gesso resultou em maiores teores de etringita, apesar de picos de carboaluminatos também serem observados nessas amostras. Os aumentos nos teores de etringita e carboaluminatos nas amostras com CLETA se refletiram em um aumento no teor de água quimicamente combinada, visto que esses compostos incorporam uma quantidade maior de água em sua estrutura. A partir dos 28 dias, todas as misturas contendo adições (com exceção da pastas com 30% de CLETA + 7,5% de calcário) apresentaram valores de água quimicamente combinada superiores à mistura de referência. Nos padrões de DRX das pastas que apresentaram a hidratação e desenvolvimento de resistência mais lentos foram observados os picos mais intensos relativos a compostos anidros.

A avaliação da estrutura de poros mostrou que quando os teores de 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário foram utilizados houve redução do volume de mercúrio intrudido na maioria das amostras em relação à mistura de referência, além do refinamento da estrutura de poros que se refletiu em um maior volume de poros de menor dimensão. Quando teores mais elevados de adição foram utilizados, houve aumento no volume intrudido devido ao efeito de diluição do cimento, embora o refinamento da estrutura de poros também tenha sido observado, com um aumento no volume de poros de menor diâmetro. A relação entre resistência à compressão e volumes de intrusão por faixa de tamanhos de poros



mostrou pouca influência dos poros com diâmetros entre 10 e 25 nm na resistência à compressão.

O Quadro 5.1 mostra um resumo dos resultados obtidos por cada técnica experimental nas diferentes amostras. O comportamento geral descrito no quadro refere-se à comparação dos resultados em relação à mistura de referência.

Quadro 5.1 – Resumo dos principais resultados

Ensaio	15% CLETA	15% CLETA + 7,5% Calcário	24% CLETA + 12% Calcário	30% CLETA + 7,5% Calcário	30% CLETA + 7,5% Calcário + 2% Gesso	30% CLETA + 7,5% Calcário + 4% Gesso
Resistência à compressão	Maior em todas as idades	Maior em todas as idades	Maior em quase todas as idades	Menor em todas as idades	Maior para as relações ag/agl 0,50 e 0,65	Maior para as relações ag/agl 0,50 e 0,65
Calorimetria Isotérmica	Atraso na reação dos silicatos ( $\pm 10h$ ). Maior calor acumulado	Atraso na reação dos silicatos ( $\pm 8h$ ). Calor acumulado semelhante	Atraso na reação dos silicatos ( $\pm 80h$ ). Calor acumulado 16% menor	Reação dos silicatos após as 168 hs. Calor acumulado 78% menor	Atraso na reação dos silicatos ( $\pm 56h$ ). Calor acumulado 12% menor	Atraso na reação dos silicatos ( $\pm 16h$ ). Calor acumulado 6% menor
Condutividade elétrica	Valores inferiores a partir de 7 dias	Valores inferiores a partir de 15 dias	Valores inferiores a partir de 18 dias	Valores inferiores a partir de 60 dias	Valores inferiores a partir de 27 dias	Valores inferiores a partir de 18 dias
DRX – Picos predominantes	Redução dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr e Hc/Mc	Redução dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr e Hc/Mc	Redução ou ausência dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr, Hc/Mc e compostos anidros	Ausência dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr, Hc/Mc e compostos anidros	Ausência dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr, Hc/Mc e compostos anidros	Ausência dos picos de $Ca(OH)_2$ . Presença de Etr, Hc/Mc e compostos anidros
TG/DTG	Menor teor de $Ca(OH)_2$ e maior teor de A.Q.C em todas as idades	Menor teor de $Ca(OH)_2$ e maior teor de A.Q.C em todas as idades	Teor de $Ca(OH)_2$ não detectado a partir de 28 dias. Maior teor de A.Q.C após os 28 dias	Teor de $Ca(OH)_2$ não detectado na maioria das idades. Menor teor de A.Q.C.	Teor de $Ca(OH)_2$ não detectado. Maior teor de A.Q.C após os 28 dias.	Teor de $Ca(OH)_2$ não detectado. Maior teor de A.Q.C após os 28 dias.
Condutividade e pH da solução	Menor em todas as idades	Menor em todas as idades	Menor em todas as idades	Menor em todas as idades	Menor em todas as idades	Menor em todas as idades
Porosimetria por intrusão de mercúrio	Menor volume de intrusão e DC. Refinamento de poros.	Menor volume de intrusão e DC. Refinamento de poros.	Maior volume de intrusão e menor DC. Refinamento de poros.	Maior volume de intrusão e menor DC. Refinamento de poros.	Maior volume de intrusão e menor DC. Refinamento de poros.	Maior volume de intrusão e menor DC. Refinamento de poros.

Fonte: Do autor

Legenda: (A.Q.C) – Água quimicamente combinada, (Hc/Mc) – Carboaluminatos, (Etr) – Etringita; (DC) – Diâmetro crítico.

De um modo geral, as misturas contendo 15% de CLETA e 15% de CLETA + 7,5% de calcário apresentaram melhores desempenhos relacionados à resistência à compressão desde a idade de 7 dias, explicados pela interação dos seguintes fatores: 1) menores alterações na cinética de hidratação e no calor total acumulado em relação à mistura de referência; 2) ocorrência de reação pozolânica com consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  desde as primeiras idades; 3) formação de carboaluminatos e estabilização da etringita; 4) contribuição do efeito físico das adições; 5) aumento nos teores de água quimicamente combinada; 6) menores volumes de intrusão, acompanhados de refinamento na estrutura de poros.

O uso do gesso melhorou o desempenho mecânico da mistura com o maior teor de adição. Para os concretos com relação 0,50 e 0,65, resistências à compressão superiores ao concreto de referência foram obtidas com redução de 37% no consumo de cimento. Apesar disso, a avaliação conjunta dos valores de resistência à compressão e da cinética de reação dessas misturas mostrou um desempenho geral inferior ao de pastas com menores teores de adições, como aquelas contendo 15% de CLETA + 7,5% de calcário.

O conjunto dos resultados mostrou a viabilidade do aproveitamento do lodo de ETA como adição mineral, bem como seu efeito potencializado através da mistura com o calcário e o uso de ativação química. As propriedades físicas e químicas da CLETA, bem como seu desempenho pozolânico estiveram de acordo com as normas técnicas vigentes relacionadas a materiais pozolânicos. A temperatura de calcinação necessária ao tratamento do lodo foi significativamente inferior à necessária à produção do clínquer, o que somado à economia de cimento calculada para uma mesma classe de resistência à compressão ratifica as vantagens ambientais de sua utilização.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

O presente estudo mostrou a viabilidade de uso de CLETA e calcário em substituição ao cimento Portland mediante de um estudo que defina as proporções mais adequadas a cada aplicação e de acordo com a resistência desejada. A pesquisa abordou aspectos da hidratação e da estrutura de poros de pastas

contendo CLETA e calcário, a fim de entender os processos que ocorrem no desenvolvimento das propriedades de cada mistura. Por mais amplo que seja um estudo, é impossível abordar todos os aspectos envolvidos, mesmo porque no decorrer da pesquisa surgem novos aspectos interessantes e nem sempre há tempo hábil para avaliá-los. Dessa forma, seguem as sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento de misturas com proporções entre CLETA e calcário diferentes das que foram utilizadas neste trabalho;
- Estudar o efeito dos aditivos plastificantes nas reações de hidratação na presença de CLETA e/ou calcário;
- Avaliar os produtos de hidratação formados em pastas contendo CLETA e calcário em idades anteriores aos 7 dias;
- Estudar a adição de maiores teores de gesso nas misturas com altos teores de substituição de cimento Portland, principalmente no comportamento das curvas de calor de hidratação;
- Estudar a influência do gesso em misturas com teores de substituição intermediários aos utilizados nessa pesquisa;
- Avaliar características de durabilidade das misturas que apresentaram bom desempenho mecânico, como carbonatação e permeabilidade à água e ao ar, penetração de cloretos e resistividade elétrica aparente do concreto;
- Avaliar o desempenho de misturas contendo CLETA e/ou calcário frente à segurança contra incêndios.

## 7. REFERÊNCIAS

ADU-AMANKWAH, S. et al. Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 451-462, mar. 2018.

AHMAD, T. et al. Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 606-611, nov. 2016.

AİTCİN, P-C. Portland cement. In: Aİtcin, P-C.; FLATT, R.J. (Edi.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Elsevier, 2016, p. 27-51.

ALONSO, M.C. et al. Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosion related properties. **Materials and Corrosion**, v.63, n.12, p. 1078-1086, dez. 2012.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v.47, n.1-2, p. 55-62, jan. 2001.

ALUJAS, A. et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v.108, p. 94-101, mai. 2015.

ALVAREZ, G.L. et al. Microstructure, electrical and mechanical properties of steel fibres reinforced cement mortars with partial metakaolin and limestone addition. **Construction and Building Materials**, v. 135, p.8-20, mar. 2017.

AMER, A.A.; EL-HOSEN, S. Properties and performance of metakaolin pozzolanic cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 1; p. 33-44, jul. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1702-17**: Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

AMIN, N.; ALAM, S.; GUL, S. Assessment of pozzolanic activity of thermally activated clay and its impact on strength development in cement mortar. **RSC Advances**, v.5, p. 6079-6084, 2015.

AMIN, N. et al. Chemical activation of clay in cement mortar, using calcium chloride. **Advances in Cement Research**, Londres, v. 25, n. 3, p. 164-170, 2013.

ANDRADE, J.J.O. et al. Performance of rendering mortars containing sludge from water treatment plants as fine recycled aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 159–168, ago. 2018.

ANDRÉS, L.M.V. et al. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 9, p. 546–556, out. 2015.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, dez. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial - Especificação. Rio de Janeiro, 1991, 5p.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738**: Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2016, 9p.

\_\_\_\_\_. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018, 9p.

\_\_\_\_\_. **NBR 5752**: Materiais Pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014, 8p.

\_\_\_\_\_. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009, 9p.

\_\_\_\_\_. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro, 2015, 4p.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997, 8p.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004, 71p.

\_\_\_\_\_. **NBR 11578**: Cimento Portland composto - Especificação. Rio de Janeiro, 1991, 5p.

\_\_\_\_\_. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2015, 6p.

\_\_\_\_\_. **NBR 13956-4**: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 4: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. Rio de Janeiro, 2012, 3p.

\_\_\_\_\_. **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010, 8p.

\_\_\_\_\_. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos — Determinação do teor de hidróxido de cálcio – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010, 6p.

\_\_\_\_\_. **NBR 16697**: Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro, 2018, 12p.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012, 4p.

AVET, F. et al. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, jul. 2016.

AZEVEDO, A.G.S.; STRECKER, K. Brazilian fly ash based inorganic polymers production using different alkali activator solutions. **Ceramics International**, v.43, n.12, p. 9012-9018, ago. 2017.

BACKE, K.R.; LILE, O.B.; LYOMOV, S.K. Characterizing curing cement slurries by electrical conductivity. **SPE Drilling & Completion**, v.14, n.4 p. 201-207, dez. 2001.

BAEZA, F. et al. Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v.66, p. 645-653, set. 2014.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P.; MEMON, S. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v.95, p. 696-702, out. 2015.

BARNEYBACK, R. S. J.; DIAMOND, S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n.2, p. 279–285, mar.1981.

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. Tradução de Cascudo, O. In: OLLIVIER, J.P.; VICHOT, A. (Org.). **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Ed. Tradução: CASCUDO, O.; CARASEK, H. São Paulo: IBRACON, 2014, p. 255-326.

BEDIAKO, M.; PUROHIT, S.S.; KEVERN, J.T. Investigation into Ghanaian Calcined Clay as Supplementary Cementitious Material. **ACI Materials Journal**, v.114, n.6, p. 889-896, nov-dez. 2017.

BEGARIN, F. et al. Hydration of alite containing aluminium. **Advances in Applied Ceramics**, v.110, n.3, p. 127-130, 2011.

BENTZ, D.P.; SNYDER, K.A.; AHMED, A. Anticipating the setting time of high-volume fly ash concretes using electrical measurements: feasibility studies using pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v.27, n.3, p. 1-6, mar. 2015.

BERGOLD, S.T. ; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v.93, p. 32-44, mar. 2017.

BERODIER, E.; BIZZOZERO, J.; MULLER, A.C.A. Mercury intrusion porosimetry. In: SCRIEVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 419-444.

BERODIER, E. et al. Robust production of sustainable concrete through the use of admixtures and in-transit concrete management systems. **Cement and Concrete Composites**, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.01.008>>. Acesso em 28 jul. 2018.

BICH, C.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 1-2, p. 194-200, abr. 2009.

BIZZOZERO, J.; SCRIVENER, K.L. Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 159-169, out. 2015.

BOHÁČ, M. et al. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 333-341, ago. 2014.

BONAVETTI, V.L.; RAHHAL, V.F.; IRASSAR, E.F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 853-859, mai. 2001.

BOONJAENG, S., CHINDAPRASIRT, P.; PIMRAKSA, K. Lime-calcined clay materials with alkaline activation: Phase development and reaction transition zone. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 357-364, jun. 2014.

BOROSNYÓI, A. Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, v.112, p. 307-322, jun. 2016.

BULLARD, J.W. et AL. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, dez. 2011.

CARVALHO, N.B.; LIMA, A.S.; SOARES, C.M.F. Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, v. 38, n.3, p. 399-409, 2015.

CALVO J.L.G. et al. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories Resistance against ground waters aggression. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n.8, p. 1290-1297, ago. 2010.

CASTILLO, R. et al. Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. **Revista Ingeniería de Construcción**, Santiago, v. 25, n. 3, p. 329-352, dez. 2010.

CEMBUREAU (THE EUROPEAN CEMENT ASSOCIATION). **Activity Report 2015**. Disponível em: < <http://www.cembureau.be/2015-activity-report>>. Acesso em: 10 out. 2016.

CHAKCHOUK, A.; SAMET, B.; BOUAZIZ, S. Difference in pozzolanic behaviour of Tunisian clays with lime and cement. **Advances in Cement Research**, v. 24, n. 1, p. 11-22, fev. 2012.

CHAKCHOUK, A.; SAMET, B.; MNIF, T. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 2, p. 79-88, jul. 2006.

CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1645–1649, dez. 2012.

CHEN, H.; MA, X.; DAÍ, H. Reuse of water purification sludge as raw material in cement production. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, n. 6, p. 436–439, jul. 2010.

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

CHITVORANUND, N. et al. Phase assemblage study of alite-calcium sulfoaluminate cement blended with supplementary cementitious materials. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 14., 2015, Beijing. **Anais...** Beijing, 2015. 1 CD-ROM.

CINCOTTO, M.A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2011, p. 381-413.

CREMADES, L.V.; CUSIDÓ, J.A.; ARTEAGA, F. Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1071–1080, nov. 2018.

CYR, M. et al. Effect of cement type on metakaolin efficiency. **Cement and Concrete Research**, v.64, p. 63-72, out. 2014.

DAL MOLIN, D.C.C. Adições Minerais. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2011, p. 261-309.

DAL MOLIN, D.C.C; KIRCHHEIM, A.P. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G.C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3 ed. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2017.

DANNER, T. **Reactivity of Calcined Clays**. 2013. 251p. Tese (Department of Materials Science and Engineering) – Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2009.

DE WEERDT, K. et al. Fly ash–limestone ternary cements: effect of component fineness. **Advances in Cement Research**, v. 23, n.4, p. 203–214, out. 2011.

DEBOUCHA, W. et al. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 687–701, ago. 2017.

DEMAE (DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS DE PORTO ALEGRE). Dados gerais: Edição 2016. Porto Alegre: DMAE, 2016.



DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined Clay cementitious system and its implications for performance. **Cement & Concrete Composites**, v. 84, p. 36–47, nov. 2017.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A.D., VOLTAN, P.E.N. **Métodos e técnicas de tratamento e disposição final dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Paulo: LDiBe, 2012, 540 p.

DUAN, P. et al. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 1-6, jul. 2013a.

DUAN, P. et al. Efficiency of mineral admixtures in concrete: Microstructure, compressive strength and stability of hydrate phases. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 115-121, out. 2013b.

DURDZIŃSKI, P.T. et al. Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 172-182, set. 2017.

DYER, T. D.; HALLIDAY, J. E.; DHIR, R. K. Hydration chemistry of sewage sludge ash used as a cement component. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 5, p. 648-655, mai. 2011.

ESCALANTE-GARCIA, J.I., BURCIAGA-DÍAZ, O. Durability of Activated Composites of Metakaolin and Blastfurnace Slag in HCl and MgSO<sub>4</sub>. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

ETXEBERRIA, M.; VALLS, S. Influence of the use of sewage sludge ash (SSA) as cementitious materials on mortar and concrete properties. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

FANGHUI, H. et al. Early hydration properties of composite binder containing limestone powder with different finenesses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1141-1151, fev. 2016.

FERNANDEZ, A.; GARCÍA CALVO, J.L.; ALONSO, M.C. Ordinary Portland Cement composition for the optimization of the synergies of supplementary cementitious materials of ternary binders in hydration processes. **Cement and Concrete Composites**, v. 89, p. 238-250, mai. 2018.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 113-122, jan. 2011.

FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J.S. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of

calcined clay – limestone Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 1-12, nov. 2017.

FOLAGBADE, S.O. Strength and hydration properties of cement combinations. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 5, n. 8, p. 1593-1600, ago. 2013.

FRØLICH, L.; WADSÖ, L.; SANDBERG, P. Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 108-113, out. 2016.

GAITERO, J.J.; CAMPILLO, I.; GUERRERO, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8-9, p. 1112-1118, ago. 2008.

GALAN, I. et al. Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 85-94, jun. 2016.

GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, p. 1467-1477, out. 2001.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489-1498, set. 2004.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> 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. et al. The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 513-520, set. 2015.

GERALDO, R.H.; FERNANDES, L.F.R.; CAMARINI, G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymers production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 146-155, abr. 2017

GHRICI, M.; KENAI, S.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, n. 7, p. 542-549, ago. 2007.

GÓMEZ-ZAMORANO, L.; ESCALANTE-GARCIA, J.I. Effect of curing temperature on the nonevaporable water in portland cement blended with geothermal silica waste. **Cement & Concrete Composites**, v.32, n.8, p. 603-610, set. 2010.

GUIMARÃES, A.T.C. et al. Comparison Between  $D_{crit}$  Considering the Abrupt Variation and Inflexion in the Concrete Mercury Intrusion Porosimetry Curve. **Experimental Techniques**, v.39, n.6, p. 43-52, nov-dez. 2015.

HAJJAJI, M.; MLEZA, Y. Hydrated burnt clay–lime mixes: Effects of curing time and lime addition. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 177-183, nov. 2014.

HANEHARA, S. et al. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 31-39, jan. 2001.

HARBEC, D.; TAGNIT-HAMOU, A.; GITZHOFER, F. Waste-glass fume synthesized using plasma spheroidization technology: Reactivity in cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 272-286, mar. 2016.

HEIKAL, M., MORSY, M.S.; AIAD, I. Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 680-687, abr. 2005.

HEMALATHA, M.S.; SANTHANAM, M. Characterizing supplementary cementing materials in blended mortars. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 440-459, dez. 2018.

HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 123-128, jan. 2011.

HOLLANDERS, S. et al. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 552-560, p. 392-400, nov. 2016.

HUANG, Y. et al. Preliminary investigation of pozzolanic properties of calcined waste kaolin. **Materials Science**, v. 24, n. 2, p. 177-184, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento básico de 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, CEMENT TECHNOLOGY. Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, 2009. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2015.

IPAVEC, A. et al. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.4, p.1238-1242, abr. 2011.

ISAIA, G.C. et al. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural (parte II): durabilidade. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 233-252, abr./jun. 2017.

JAMBOR, J. Pore structure and strength development of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 948–954, nov. 1990.

JANOTKA, I. et al. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 5, p. 791–802, mai. 2010.

JEONG, Y. et al. Influence of slag characteristics on strength development and reaction products in a CaO-activated slag system. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 155–167, set. 2016.

JIANG, G.; RONG, Z.; 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, set. 2015.

JUENGER, M.C.G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78-A, p. 71–80, dez. 2015.

KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. Synthesis of high reactive belite cement at low temperature by using sulphate fly ash waste. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

KADRI, E. et al. Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. **Applied Clay Science**, v.53, p. 704-708, n. 4, out. 2011.

KAKALI, G. et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v.20, p. 73-80, n. 1-2, set. 2001.

KAMALI, M.; GHAHREMANINEZHAD, A. An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 915-924, jun. 2016.

KAMINSKAS, R.; CESNAUSKAS, V.; KUBILIUTE, R. Influence of different artificial additives on Portland cement hydration and hardening. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 537-544, out. 2015.

KIZINIEVIC, O. et al. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 464-473, abr. 2013.

KOTWIKA, L.; PICHÓR, W. Ground waste expanded perlite as new effective pozzolanic additive. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 14., 2015, Beijing. **Anais...** Beijing, 2015. 1 CD-ROM.

KRAJČI, L. et al. Performance of composites with metakaolin-blended cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n.2, p. 851-863, fev. 2015.

KRISHNAN, S. et al. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 265-274, mar. 2018.

LAGIER, F.; KURTIS, K.E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1411-1417, out. 2007.

LAM, L.; WONG, Y.L.; POON, C.S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 5, p. 747-756, mai. 2000.

LE SAOÛT, G. et al. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 81-94, jan. 2013.

LEMMA, R.; IRASSAR, E. F.; RAHHAL, V. Calcined illitic clays as Portland cement replacements. In: SCRIVENER K., FAVIER A. (Ed.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. RILEM, 2015, p. 269-276.

L'HÔPITAL, E. et al. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 111-121, jul. 2016.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341-1349, set. 2010.

LI, H-J.; SUN, H-H. Microstructure and cementitious properties of calcined clay-containing gangue. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 4, p. 482-486, ago. 2009.

LING, Y.P. et al. Evaluation and reutilization of water sludge from fresh water processing plant as a green clay substituent. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 300-306, jul. 2017.

LIU, S.H.; WANG, L. Influence of limestone powder on hydration properties of complex binders. **Materials Research Innovations**, v. 18, n. 2, p. 186-190, mai. 2014.

LONGUET, P.; BURGLEN, L.; ZELWER, A. The liquid phase of hydrated cement. **Mater. Constr.**, v. 676, p. 35-41, 1973.

LOPEZ, R.F. **Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries**. 2009. 178p. Tese (Programme Doctoral En Science Et Génie Des Matériaux) – École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, 2009.

LOTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 177-211.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848-860, jun. 2008.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dez. 2011.

LÜBECK, A. et al. Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag. **Cement & Concrete Composites**, v.34, n.3, p. 392-399, mar. 2012.

LYNN, C.J. et al. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 767-789, nov. 2015.

MA, H. Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n.2, p. 207-215, abr. 2014.

MACHNER, A. et al. Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone – Similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 214-225, dez. 2017.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1-10, jan. 2003.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 410-432, out. 2001.

MAKHLOUFI, Z. et al. Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 647-657, out. 2015.

MANCHIRYAL, R. K. NEITHALATH, N. Analysis of the influence of material parameters on electrical conductivity of cement pastes and concretes. **Magazine of Concrete Research**, v. 61, n. 4, p. 257-270, mai. 2009.

MARCHON, D.; FLATT, R.J. Mechanisms of cement hydration. In: Aitcin, P-C.; FLATT, R.J. (Edi.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Elsevier, 2016a, p. 129-145.

MARCHON, D.; FLATT, R.J. Impact of chemical admixtures on cement hydration. In: Aitcin, P-C.; FLATT, R.J. (Edi.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Elsevier, 2016b, p. 279-304.

MARTIRENA, J.F. et al. Production of activated clays for low cost building materials in developing countries. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

MCCARTER, W.J. et al. Characterization of physio-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 50, p. 26-33, ago. 2013.

MCCARTER, W.J.; TRAN, D. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. **Construction and Building Materials**, v.10, n.3, p. 179-184, out. 1996.

MEDINA, C. et al. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. **Materials and Structures**, v.49, n.11, p. 4595-4607, nov. 2016.

MEDJIGBODO, G. et al. Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v.183, p. 114-126, set. 2018.

MEHDIPOUR, I.; KUMAR,A.; KHAYAT, K.H. Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials. **Materials & Design**, v.127, p. 54-66, ago. 2017.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 2014, 782 p.

MERCADO, H.; LORENTE, S.; BOURBON, X. Chloride diffusion coefficient: A comparison between impedance spectroscopy and electrokinetic tests. **Cement & Concrete Composites**, v.34, n.1, p. 68-75, jan. 2012.

MINARD, H. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p.1418–1426, out. 2007.

MINDESS, S.; YOUNG, J.F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003, 644 p.

MOHAMMED, S.; SAFIULLAH, O. Optimization of the SO<sub>3</sub> content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 362-370, mar. 2018.

MONTEAGUDO, M. et al. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 37–51, set. 2014.

MONTEIRO, S.N. et al. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 6, p. 1281-1287, jun. 2008.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 8 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012, 757p.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6 ed. Trad: CALADO, V. Rio de Janeiro: LCT, 2016, 629p.

MORSY, M.S.; EL-ENEIN, S.A.A; HANNA, G.B. Microstructure and hydration characteristics of artificial pozzolana-cement pastes containing burnt kaolinite clay. **Cement and Concrete Research**, v.27, n. 9, p. 1307-1312, set. 1997.

MOSTAFA, N.Y.; ZAKI, Z.I.; ELKADER, O.H.A. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 1187-1193, jun. 2012.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002, 301 p.

NEVES JUNIOR, A. et al. Early stages hydration of high initial strength Portland cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 725-731, ago. 2012.

NICOLEAU, L.; SCHREINER, E.; NONAT, A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 118-138, mai. 2014.

NIMWINYA, E. et al. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash Geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 128-134, abr. 2016.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. Tradução de Cincotto, M.A. In: OLLIVIER, J.P.; VICHOT, A. (Org.). **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Ed. Tradução: CASCUDO, O.; CARASEK, H. São Paulo: IBRACON, 2014, p. 17-39.

OEY, T. et al. The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n.6, p. 1978-1990, jun. 2013.

OLLIVIER, J.P.; TORRENTI, J.M. A estrutura porosa dos concretos e as propriedades de transporte. Tradução de Cascudo, O.; Carasek, H. In: OLLIVIER, J.P.; VICHOT, A. (Org.). **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. Ed. Tradução: CASCUDO, O.; CARASEK, H. São Paulo: IBRACON, 2014, p. 41-112.

PAIVA, H. et al. Effect of metakaolin dispersion on the fresh and hardened state properties of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 4, p. 607-612, abr. 2012.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v.64, n. 315, p. 1-24, jul-set. 2014.

PALOU, M. et al. The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin-lime-gypsum ternary systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n.1, p. 77-86, jul. 2018.



PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1155–1164, jun. 2005.

PANESAR, D.K. et al. Effect of cement type and limestone particle size on the durability of steam cured self-consolidating concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 80, p. 175-189, jul. 2017.

PANG, X.; MEYER, C. Cement chemical shrinkage as measure of hydration kinetics and its relationship with nonevaporable water. **ACI Materials Journal**, v. 109, n.3, p. 341-351, mai-jun. 2012.

PARDO, P. et al. Surface properties of calcined clays and their dispersion in blended Portland cement pastes. In: INTERNATIONAL CONGRESSO ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

PERLOT, C.; ROUGEAU, P.; DEHAUDT, S. Slurry of metakaolin combined with limestone addition for self-compacted concrete. Application for precast industry. **Cement & Concrete Composites**, v. 44, p. 50-57, nov. 2013.

PLUSQUELLEC, G. et al. Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison. **Cement and Concrete Research**, v. 96, p. 13-26, jun. 2017.

PUERTA-FALLA, G. et al. Elucidating the role of the aluminous source on limestone reactivity in cementitious materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n.12, p. 4076-4089, dez. 2015.

PUSTOVGAR, E. et al. Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 245-262, out. 2017.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta**. 2008. 188p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K.L. Interactions between alite and C<sub>3</sub>A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46-54, fev. 2013.

RAHHAL, V. et al. Role of the filler on Portland cement hydration at early ages. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 82-90, fev. 2012.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Calorimetry of Portland cement with metakaolins, quartz and gypsum additions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 825-834, mar. 2008.

RAJABIPOUR, F.; WEISS, J. Electrical conductivity of drying cement paste. **Materials and Structures**, v. 40, n. 10, p. 1143-1160, dez. 2007.

RAMEZANIANPOUR, A.M.; HOOTON, R.D. A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs. **Cement and Concrete Composites**, v. 51, p. 1-13, ago. 2014.

RASHAD, A.M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303-318, abr. 2013.

RICHARDSON, D.N.; BECKEMEIER, K.W.; VOLZ, J.S. Effects of Powder Additive on High-Volume Fly Ash Mixtures. **ACI Materials Journal**, v. 112, n. 4, p. 535-546, jul.-ago. 2015.

RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influence of the incorporation of water treatment plant (WTP) sludge on the technological properties of soil-cement bricks. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 551-556, out-dez. 2013.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Experimental design and process optimization**. New York: CRC Press, 2015, 324p.

RODRÍGUEZ, N.H. et al. Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 778-786, mai. 2010.

SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, dez. 2001.

SAID-MANSOUR, M. et al. Influence of calcined kaolin on mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2275-2282, mai. 2011.

SALES, A.; SOUZA, F.R.; ALMEIDA, F.C.R. Mechanical properties of concrete produced with a composite of water treatment sludge and sawdust. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2793–2798, jun. 2011.

SALLEHI, H.; GHODS, P.; ISGOR, O.B. Formation factor of fresh cementitious pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 91, p. 174–188, ago. 2018.

SAMET, B.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, n. 10, p. 741–749, nov. 2007.

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

SANTOS, F.N. et al. Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 92-103, jul. 2017.

SANTOS, I.S.S. et al. Caracterização e identificação do resíduo: lodo da estação de tratamento do município de São Leopoldo. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre, 2000.

SCHNEIDER, M. et al. Sustainable cement production—present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642-650, jul. 2011.

SCHÖLER, A. et al. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, v. 93, p. 71-82, mar. 2017.

SCHWARZ, N.; DUBOIS, M.; NEITHALATH, N. Electrical conductivity based characterization of plain and coarse glass powder modified cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 9, p. 656-666, out. 2007.

SCRIVENER, K.L. et al. Calcined clay limestone cements (LC<sup>3</sup>). **Cement and Concrete Research** (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.

SCRIVENER, K.L. et al. TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs. **Materials and Structures**, v. 48, n. 4; p. 835-862, abr. 2015.

SCRIVENER, K.L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, dez. 2015.

SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos materiais**. Tradução: Daniel Vieira. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

SHAFIQ, N. et al. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v.81, p. 313-323, abr. 2015.

SHANAHAN, N.; TRAN, V.; ZAYED, A. Heat of hydration prediction for blended cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n.3, p. 1279-1291, jun. 2017.

SHI, C. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 537-545, mar. 2004.

SHI, C. DAY; R.L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I. Reaction kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 52-58, jan. 2000.

SHI, C.; STEGEMANN, J.A.; CALDWELL, R.J. Effect of Supplementary Cementing Materials on the Specific Conductivity of Pore Solution and its Implications on the Rapid Chloride Permeability Test (AASHTO T277 and ASTM C1202) Results. **ACI Materials Journal**, v. 95, n. 4, p. 389-393, jul-ago. 1998.

SHVARZMAN, A. et al. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, p. 405-416, mar. 2003.

SILVA, M.G.; BATTAGIN, A.F.; GOMES, V. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, G.C. (Org.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3 ed. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual 2013**. Disponível em: <[http://www.snic.org.br/numeros\\_dinamico.asp](http://www.snic.org.br/numeros_dinamico.asp)>. Acesso em: 25 out. 2015.

SLATY, F. et al. Characterization of alkali activated kaolinitic clay. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 120-125, mai. 2013.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. In: SCRIEVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 108-176.

SNYDER, K.A. et al. Using impedance spectroscopy to assess the viability of the rapid chloride test for determining concrete conductivity. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 105, n.4, p. 497–509, jul-ago 2000.

SOURI, A. et al. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. **Cement and Concrete Research**, v.77, p. 47-59, nov. 2015.

SPRAGG, R. et al. Factors that influence electrical resistivity measurements in cementitious systems. **Journal of the Transportation Research Board**, n. 2342, p. 90-98, 2013.

STEENBERG, M. et al. Composite cement based on Portland cement clinker, limestone and calcined clay. In: INTERNATIONAL CONGRESSO N THE CHEMISTRY OF CEMENT, 13., 2011, Madrid. **Anais...** Madrid, 2011. 1 CD-ROM.

TANG, S.W. et al. Hydration process of fly ash blended cement pastes by impedance measurement. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 939-950, jun. 2016.

TANG, S.W. et al. The review of early hydration of cement-based materials by electrical methods. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 15-29, ago. 2017.

TANTAWY, M.A. Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 415-421, jan. 2015.

TARTARI, R. et al. Generated sludge at water treatment station Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, as additive in red clay for ceramics: Part I: characterization of sludge and clay Paraná third plateau. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 288-293, jul-set. 2011.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. Londres: Academic press, 1990. 491p.

TAYLOR-LANGE, S.C. et al. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v.108, p. 84-93, mai. 2015.

TIRONI, A. et al. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 319–327, mar. 2013.

TIRONI, A. et al. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, issue 1, p. 276–281, mar. 2012.

TIRONI, A. et al. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 215–221, ago. 2014.

TIRONI, A.; SCIAN, A.N.; IRASSAR, E.F. Blended cements with limestone filler and kaolinitic calcined clay: filler and pozzolanic effects. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, p.1-8, set. 2017.

TOBÓN, J.I.; PAYÁ, J.; RESTREPO, O.J. Study of durability of Portland cement mortars blended with sílica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 80,p. 92-97, abr. 2015.

TOPÇU, I.B.; UYGUNOGLU, T.; HOCAOGLU, I. Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 414-420, mar. 2012.

TORRENTS, J.M.; RONCERO, J.; GETTU, R. Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 9, p. 1325-1333, set. 1998.

UÇAL, G. O.; MAHYAR, M.; TOKYAY, M. Hydration of alinite cement produced from soda waste sludge. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 178-184, mar. 2018.

WADSÖ, L. et al. Calorimetry. In: SCRIEVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 38-74.

WANG, D. et al. Excitation action of chemical admixtures on steel slag cementitious materials. In: INTERNATIONAL CONGRESSO N THE CHEMISTRY OF CEMENT, 14., 2015, Beijing. **Anais...** Beijing, 2015. 1 CD-ROM.

WHITTAKER, M. et al. The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 91-101, dez. 2014.

WILBERT, D.G.B.; KAZMIERCZAK, C.S.; KULAKOWSKI, M.P. Análise da interface entre agregados reciclados de concreto e argamassas de concretos com cinza de

casca de arroz e filer basáltico por nanoindentação. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 2, p. 253-268, abr./jun. 2017.

WINNEFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. Sample preparation. In: SCRIEVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 177-211.

VANCE, K. et al. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93-103, mai. 2013.

VILAR, R.B.C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. 2007. 111p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

XI, Y.; SIEMER, D.D.; SCHEETZ, B.E. Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n.1, p. 75-82, jan. 1997.

XU, L.; WANG, P.; ZHANG, G. Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 725-731, nov. 2012.

YEN, C.L.; TSENG, D.H.; LIN, T.T. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. **Chemosphere**, v. 84, n. 2, p. 220-226, jun. 2011.

ZAJAC, M. et al. Effect of hydration kinetics on properties of compositionally similar binders. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 13-24, nov. 2017.

ZAJAC, M. et al. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, p. 99-108, fev. 2014.

ZARIBAF, B.H.; KURTIS, K.E.; Admixture compatibility in metakaolin–portland-limestone cement blends. **Materials and Structures**, v. 51, n. 33, p. 1-13, fev. 2018.

ZHANG, L.; CHEN, B. Hydration and Properties of Slag Cement Activated by Alkali and Sulfate. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, p. 1-8, abr. 2017.

ZHOU, D. et al. Sustainable infrastructure development through use of calcined excavated waste clay as a supplementary cementitious material. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, n. 9, p. 1180-1192, dez. 2017.