

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

Cristina Silva Feltrin

**EFEITOS SINÉRGICOS DE ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETOS
POR EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS: RESISTÊNCIA À
COMPRESSÃO AXIAL, MICROESTRUTURA E ABSORÇÃO DE ÁGUA**

Santa Maria, RS
2019

Cristina Silva Feltrin

**EFEITOS SINÉRGICOS DE ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETOS POR
EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL,
MICROESTRUTURA E ABSORÇÃO DE ÁGUA**

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

Orientador: D.r Geraldo Cechella Isaia

Santa Maria, RS
2019

Feltrin, Cristina Silva

Efeitos sinérgicos de adições minerais em concretos por empacotamento de partículas: resistência à compressão axial, microestrutura e absorção de água / Cristina Silva Feltrin.- 2019.

264 p.; 30 cm

Orientador: Geraldo Cechella Isaia

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, RS, 2019

1. Adições minerais 2. Empacotamento de partículas 3. Efeito sinérgico 4. Microestrutura 5. Absorção de água I. Isaia, Geraldo Cechella II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Cristina Silva Feltrin

**EFEITOS SINÉRGICOS DE ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETOS POR
EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL,
MICROESTRUTURA E ABSORÇÃO DE ÁGUA**

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

Aprovado em 10 de outubro de 2019:

Geraldo Cechella Isaia, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Antônio Luiz Guerra Gastaldini, Dr. (UFSM)

André Lubeck, Dr. (UFSM)

Mauricio Mancio, Ph.D. (Unisinos) – videoconferência

André Tavares Guimarães, Dr. (FURG) – videoconferência

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Foram pelo menos 5 anos de muita dedicação, esforço, comprometimento, noites mal dormidas e estudos ao longo desta jornada chamada doutorado, mas também muito aprendizado, acertos e recompensas.

O meu filho Antonio tinha dois anos quando comecei, no início ele não entendia o porquê da mamãe ficar tanto tempo na frente do computador, ou porque às vezes ele necessitava ir junto comigo e o papai na universidade para “cuidar” dos “blocos” de concreto. Ao longo dos anos ele passou a entender o que significava pra mim estudar, que era importante, até que um dia, em um momento de brabeza dele, ele disse que ia esconder o meu computador, como uma punição, e na sua ingenuidade ele achou que aquilo seria um castigo horrível, e então eu percebi que era o momento de dizer a ele que a coisa infinitamente mais importante na minha vida era ele, ele e o papai, a minha família. E ele ficou feliz e nos abraçamos.

Todo esse esmero teve o propósito de adquirir conhecimento e amadurecer profissionalmente, e outro muito valoroso que é o de contribuir com conhecimento para a sociedade. Mas dedico, de todo o meu coração, esse trabalho aos meus filhos Antonio e Heitor (que está a caminho) e meu marido Augusto, e deixo registrado o meu “muito obrigado” pelo amor e paciência. Que eu possa, após o término deste trabalho, dar-lhes toda a atenção merecida.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Seria impossível completar esta jornada sem a ajuda de outras pessoas e instituições, sobretudo por ser uma tese de doutoramento em engenharia civil, com muito trabalho prático e intelectual envolvidos. Por isso agradeço a todos que interagiram direta ou indiretamente neste trabalho, em especial os seguintes:

- Aos meus filhos Antonio por todo amor e paciência com a mamãe, e Heitor por aturar a minha ansiedade mesmo tão pequeno dentro da barriga;
- Ao meu marido Augusto Moreira, por toda a ajuda braçal nos ensaios no laboratório, mas mais do que isso, por estar ao meu lado ao longo desta jornada com paciência, amor e companheirismo;
- Aos meus pais Elton e Ana Feltrin, por todo o apoio, dedicação e incentivo, desde criança, aos estudos, e pela ajuda tanto para mim como nos cuidados com o neto;
- Ao meu irmão Adriano Feltrin por ser meu amigo desde criança me protegendo;
- Ao professor Geraldo Cechella Isaia, pela oportunidade, dedicação e sabedoria despendidos com celeridade ao longo desses anos, e por ser esse paizão, que por vezes puxa a orelha, mas em outras incentiva e transmite conhecimento como ninguém, sempre nos deixando muito seguros e nos guiando pelo rumo certo da jornada;
- Aos professores Antônio Luiz Guerra Gastaldini e André Lubeck pelas suas contribuições nos ensaios de laboratório e conhecimentos transmitidos;
- Ao Instituto Federal Farroupilha pela oportunidade de realização de parte deste doutorado com licença capacitação, e aos meus colegas na Reitoria que sempre entenderam a importância deste trabalho e me incentivaram;
- Aos meus colegas de pós-graduação do grupo GEPECON pela troca de conhecimentos e aos alunos bolsistas e voluntários que ajudaram nos ensaios laboratoriais;
- Ao laboratório de Materiais de Construção Civil pelo espaço concedido e seus funcionários, em especial o Seu João, pela ajuda e conhecimento transmitidos nos trabalhos experimentais;

- Ao laboratório de processos ambientais (LAPAM) da Pós-Graduação em Engenharia Química e funcionários pela disponibilidade e apoio prestados;
- Às empresas Brita Pinhal, Supertex e BASF The Chemical Company pela doação dos materiais utilizados na pesquisa;
- Ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelo incentivo financeiro e bolsas disponibilizadas;
- À Universidade Federal de Santa Maria, por mais esta oportunidade de capacitação profissional;
- À Deus por me proporcionar a vida e todas as condições para que esse trabalho fosse realizado.

“O fardo é proporcional às forças, como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem.” Allan Kardec

RESUMO

EFEITOS SINÉRGICOS DE ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETOS POR EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL, MICROESTRUTURA E ABSORÇÃO DE ÁGUA

AUTORA: Cristina Silva Feltrin
ORIENTADOR: Geraldo Cechella Isaia

Esta investigação tem como propósito estudar os efeitos físicos, químicos e sinérgicos da adição de fíler calcário (FC), cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA) em concretos dosados à partir das teorias de empacotamento de partículas. Investigou-se tanto as misturas isoladamente (misturas binárias) como em conjunto (misturas ternárias), com a perspectiva de verificar suas influências sobre a estrutura interna do concreto à nível de micro e meso estrutura. São destacadas algumas variáveis que influem sobre a microestrutura e durabilidade do concreto como a resistência à compressão, teor de hidróxido de cálcio (CH), teor de água quimicamente combinada (H), compostos químicos formados e absorção de água, sendo que os resultados foram analisados de uma maneira integrada (holística). O estudo integrado da conexão entre o uso de adições minerais e o empacotamento de partículas, em especial nas misturas ternárias de fíler com pozolanas e entre as pozolanas, une a nano/microestrutura com a meso/macroestrutura dos agregados possibilitando a investigação das transformações das fases do concreto num estudo único, entre as dimensões das partículas e poros e dos respectivos compostos formados a partir da sua estrutura atômico-molecular. A análise e interpretação dos resultados permite concluir que quando duas adições minerais são adicionadas em conjunto ao cimento Portland em um sistema ternário, ocorre um efeito sinérgico entre elas que se traduz em melhor desempenho dessas misturas em relação à resistência e durabilidade comparativamente à misturas com apenas uma adição mineral menos reativa. O efeito sinérgico entre material carbonático e pozolanas ocorre principalmente para baixas relações ag/agl e entre as pozolanas CV e CCA ocorre tanto para baixas como altas relações ag/agl. Esse efeito sinérgico decorre da sobreposição de efeitos positivos físicos e químicos de uma ou outra adição provocando um efeito somatório final maior do que o da adição isolada, principalmente devido ao maior teor de compostos hidratados (teor de água quimicamente combinada) provocado pelo maior consumo de CH devido à reação pozolânica ou pelo maior efeito físico de empacotamento e nucleação das partículas, a depender da relação ag/agl.

Palavras-chave: Adições minerais. Empacotamento de partículas. Efeito sinérgico. Microestrutura. Absorção de água.

ABSTRACT

SYNERGIC EFFECTS OF MINERAL ADDITIONS IN PARTICLE PACKING IN CONCRETE: RESISTANCE TO AXIAL COMPRESSION, MICROSTRUCTURE AND WATER ABSORPTION

AUTHOR: Cristina Silva Feltrin
ADVISER: Geraldo Cechella Isaia

This research aims to study the physical, chemical and synergistic effects of lime filler (LF), fly ash (FA) and rice husk ash (RHA) addition in concretes dosed from particle packing theories. Both mixtures alone (binary mixtures) and joint mixtures (ternary mixtures) were investigated in order to verify their influence on the internal structure of the concrete at the micro and meso level. Some variables that influence the microstructure and durability of the concrete are highlighted, such as compressive strength, calcium hydroxide (CH) content, chemically combined water content (H), chemical compounds formation and water absorption. The results were analyzed in an integrated (holistic) way. The integrated study of the connection between the use of mineral additions and particle packing, especially in ternary mixers of pozzolans and among pozzolans, unites the nano/microstructure with the meso/macrostructure of aggregates, thus enabling the investigation of the transformations of the phases of concrete in a single study, between the dimensions of the particles and pores and the respective compounds formed from their atomic-molecular structure. From the analysis and interpretation of the results, we concluded that when two mineral additions are added together to Portland cement in a ternary system, a synergistic effect between them occurs, which results in better performance of these mixtures in relation to strength and durability compared to mixtures with only one addition of a less reactive mineral. The synergistic effect between the carbonate material and pozzolans occurs mainly for low ag/agl ratios and between FA and RHA pozzolans occurs for both low and high ag/agl ratios. This synergistic effect results from the overlapping physical and chemical positive effects of one or the other addition causing a higher final sum effect than that of the single addition. This result is verified mainly due to the higher hydrated compound content (chemically combined water content) caused by the higher consumption of CH due to the pozzolanic reaction or the greater physical effect of particle packing and nucleation, depending on the ag/agl ratio.

Keywords: Mineral Additions. Particle packing. Synergistic effect. Microstructure. Water absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção total de cimento de 1950 à 2018	42
Figura 2 – A influência do efeito fíler das adições minerais na cinética da hidratação do cimento.....	46
Figura 3 – Fases hidratadas no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	47
Figura 4 – Resultados da modelagem termodinâmica para PC, sem calcário	51
Figura 5 – Resultados da modelagem termodinâmica para PC4 com 4% de calcário	52
Figura 6 – Modelagem das mudanças na hidratação do cimento com o aumento da mistura de cinza volante, assumindo completa reação do cimento Portland (CaO 60%, SiO_2 22%, Al_2O_3 4,6%, Fe_2O_3 2,7%, MgO 1,9%, Na_2O 0,3%, K_2O 1,0%, SO_3 3,2%, e CO_2 3% em peso) e até 50% de adição de cinza volante Classe F (CaO 4,4%, SiO_2 54%, Al_2O_3 31%, Fe_2O_3 4,6%, MgO 0,8%, Na_2O 0,6%, K_2O 0,8%, e SO_3 0,4% em peso)	54
Figura 7 – Efeito da CV no volume de vazios permeáveis	57
Figura 8 – Volume de fases hidratadas em misturas cimento-CCA com relação a/c 0,40 e 20% de substituição	61
Figura 9 – Total de Coulomb passantes aos 91 dias para todas as misturas estudadas de acordo com relação ag/agl e tempo de cura.....	65
Figura 10 – Absorção de água de diferentes misturas com CCA e sílica ativa após 56 dias de cura.....	66
Figura 11 – Resultados da reação pozolânica aos 2 e 90 dias (a) DRX (b) FTIR.....	68
Figura 12 – Resistência à compressão do concreto com adições minerais a 7, 28, 90, 180 e 360 dias.....	69
Figura 13 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) para 65% cimento + 35% CV (linha escura) e 65% cimento + 30% CV + 5% FC (linha clara) depois de 28 e 140 dias de cura.	70
Figura 14 – Curvas TG e DTG aos 28 dias da mistura binária com 20%FC e ternárias de 20% FC + 10% CV e 20% FC + 10% Metacaulim aos 28 dias.....	71
Figura 15 – DRX de misturas binárias com CCA e FC e binárias com CV	73
Figura 16 – Absorção de água de misturas binárias e ternárias de concreto com adições minerais	74
Figura 17 – Relação entre efeito físico e pozolânico da sílica ativa em pastas e concretos.....	76
Figura 18 – Correlações entre resistência unitária e H (a) e CH (b).....	77
Figura 19 – Efeito total, físico e pozolânico das misturas binárias e ternárias com pozolanas.....	78
Figura 20 – Aumento na resistência (Δf) devido ao efeito pozolânico.....	79
Figura 21 – Desenho esquemático de um material composto por partículas como o concreto	84
Figura 22 – Resistência a compressão das misturas aos 7 e 28 dias.....	86
Figura 23 – Sequência experimental do estudo	91
Figura 24 – Difratoograma das adições minerais.....	100
Figura 25 – Curvas termogravimétricas dos aglomerantes.....	101
Figura 26 – Distribuição do tamanho das partículas do cimento e adições minerais	102
Figura 27 – Micrografia dos grãos das pozolanas (a) CCA e (b) CV.....	104
Figura 28 – Micrografia do cimento (a) e do FC (b).....	104

Figura 29 – Distribuição do tamanho das partículas dos agregados miúdos e graúdos	107
Figura 30 – Equipamentos utilizados no ensaio Marsh.....	110
Figura 31 – Compatibilidade do cimento com o aditivo plastificante.....	111
Figura 32 – Compatibilidade do cimento com o aditivo superplastificante.....	111
Figura 33 – Compatibilidade do cimento com o aditivo hiperplastificante.....	112
Figura 34 – Equipamentos e moldes utilizados para realização ensaio expansibilidade	114
Figura 35 – Expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.....	115
Figura 36 – Curva de empacotamento da mistura com 25% de CCA.	120
Figura 37 – Curva de empacotamento da mistura com 25% CCA e 25% CV (50% de substituição de cimento).	120
Figura 38 – Corpos de prova de concreto logo após a desmoldagem (a) e cura imersa em água saturada de cal (b)	124
Figura 39 – Capeamento e rompimento na prensa hidráulica	125
Figura 40 – Equipamentos utilizados para paralisação das reações de hidratação.	130
Figura 41 – Equipamento para análise TGA.....	131
Figura 42 – Equipamento para análise de DRX (a) procedimento de ensaio (b)....	134
Figura 43 – Equipamento utilizado para análise FTIR à esquerda e porta-amostras à direita	136
Figura 44 – Procedimentos do ensaio de absorção de água por imersão (a) etapa de saturação em água à (23 ± 2) °C e (b) etapa de ebulição por 5h	137
Figura 45 – Curvas de Abrams das misturas de referência	142
Figura 46 – Curva de Abrams da mistura FC25	143
Figura 47 – Curva de Abrams da mistura CCA25.....	143
Figura 48 – Curva de Abrams da mistura CV25	144
Figura 49 – Curva da Abrams da mistura FC10CV15.....	144
Figura 50 – Curva de Abrams da FC10CCA15.....	145
Figura 51 – Curva de Abrams da CV10CCA15	145
Figura 52 – Curva de Abrams da CV25CCA25	146
Figura 53 – Resistência à compressão das misturas aos 28 dias para as três relações a/ag estudadas	147
Figura 54 – Valores previstos e observados (a) e residuais da ANOVA (b)	148
Figura 55 – Resistência à compressão das misturas aos 91 dias para as três relações ag/agl.....	152
Figura 56 – Valores previstos e observados (a) e residuais da ANOVA (b).	154
Figura 57 – Resistência à compressão unitária (por kg de clínquer) aos 28 dias...	158
Figura 58 – Resistência à compressão unitária (por kg de clínquer) aos 91 dias...	158
Figura 59 – Comportamento dos efeitos físicos e pozolânicos das misturas com adições minerais.....	162
Figura 60 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas binárias com CV	163
Figura 61 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas binárias com CCA.....	164
Figura 62 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas ternárias FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15.....	165
Figura 63 – Efeito sinérgico aos 91 dias das misturas ternárias de concreto. Método Antiohos modificado	172
Figura 64 – TG e DTG para amostras REF, CCA25, CV10CCA15 e CV25CCA25 para ag/agl 0,50 e 91 dias de cura.....	174

Figura 65 – TG e DTG das amostras FC25, CV25 e FC10CV15 para ag/agl 0,50 e 91 dias de idade	176
Figura 66 – TG e DTG das amostras FC25, CCA25 e FC10CCA15 para ag/agl 0,50 e 91 dias de idade	177
Figura 67 – Picos correspondentes à água quimicamente combinada (H) aos 28 dias	179
Figura 68 – Picos correspondentes à água quimicamente combinada aos 91 dias	180
Figura 69 – Teores unitários de água quimicamente combinada para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl de 0,50 e (c) ag/agl de 0,65 aos 28 e 91 dias	181
Figura 70 – Índice médio de desempenho do teor de água quimicamente combinada unitária, para 28 e 91 dias	184
Figura 71 – Picos correspondentes ao hidróxido de cálcio (CH) das misturas aos 28 dias	185
Figura 72 – Picos correspondentes ao hidróxido de cálcio (CH) das misturas aos 91 dias	186
Figura 73 – Teores unitários de hidróxido de cálcio para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl de 0,50 e (c) ag/agl de 0,65 aos 28 e 91 dias	188
Figura 74 – Índice médio de desempenho do teor de hidróxido de cálcio unitário, para 28 e 91 dias	190
Figura 75 – Teores de CaCO ₃ para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl 0,50 e (c) ag/agl 0,65, aos 28 e 91 dias	192
Figura 76 – Teores médios de CaCO ₃ aos 91 dias	193
Figura 77 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,35 aos 28 dias .	196
Figura 78 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias .	197
Figura 79 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,65 aos 28 dias .	198
Figura 80 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,35 aos 91 dias .	201
Figura 81 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias .	202
Figura 82 – Difrátogramas das amostras com relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias .	203
Figura 83 – Espectros de FTIR para as oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl de 0,35	206
Figura 84 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl de 0,50	207
Figura 85 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl 0,65	208
Figura 86 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e relação ag/agl de 0,35	209
Figura 87 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e relação ag/agl de 0,50	210
Figura 88 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e ag/agl 0,65	211
Figura 89 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre a resistência à compressão unitária (H _{unit}) 91 dias para nível 35 MPa	214
Figura 90 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre a resistência à compressão unitária (H _{unit}) 91 dias para nível 65 MPa	215
Figura 91 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de água quimicamente combinada unitária aos 91 dias para nível 35MPa.	217
Figura 92 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de água quimicamente combinada unitária aos 91 dias para nível de 65 MPa.	217
Figura 93 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de hidróxido de cálcio unitário aos 91 dias para nível 35MPa	219

Figura 94 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de hidróxido de cálcio unitário aos 91 dias para nível 65MPa	219
Figura 95 – Absorção de água (A) das misturas principais do estudo	221
Figura 96 – Índice de vazios das misturas principais do estudo	221
Figura 97 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,35	223
Figura 98 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,50	224
Figura 99 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,65	225

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores estimados de produção anual de casca e cinza de casca de arroz no Brasil e no mundo	58
Tabela 2 – Composição química do cimento e adições minerais.....	97
Tabela 3 – Caracterização física e mecânica dos aglomerantes	98
Tabela 4 – Diâmetros médios das adições minerais.....	103
Tabela 5 – Características físicas dos agregados miúdos e graúdos	107
Tabela 6 – Dados técnicos dos aditivos estudados	109
Tabela 7 – Expansão das barras de argamassa aos 16 e 30 dias e classificação da potencialidade reativa da CCA.....	116
Tabela 8 – Traços unitários dos concretos	117
Tabela 9 – Quantidades de materiais por m ³ de concreto	122
Tabela 10 – Parâmetros de dosagem após a moldagem dos corpos de prova de concreto.....	123
Tabela 11 – ANOVA para o modelo de regressão linear múltipla da resistência à compressão axial aos 28 dias	148
Tabela 12 – Tabela ANOVA para resistência a compressão aos 28 dias.....	149
Tabela 13 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,35 aos 28 dias	150
Tabela 14 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,50 aos 28 dias	150
Tabela 15 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,65 aos 28 dias	151
Tabela 16 – ANOVA para o modelo de regressão linear múltipla da resistência à compressão axial aos 91 dias	153
Tabela 17 – Tabela ANOVA para resistência à compressão aos 91 dias.....	155
Tabela 18 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,35	155
Tabela 19 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,50	156
Tabela 20 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,65	156
Tabela 21 – Efeito sinérgico concreto FC10CV15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia	167
Tabela 22 – Efeito sinérgico concreto FC10CCA15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia	167
Tabela 23 – Efeito sinérgico concreto CV10CCA15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia	167
Tabela 24 – Efeito sinérgico concreto CV25CCA25 aos 28 e 91 dias – Método Isaia	168
Tabela 25 – Efeito sinérgico concreto FC10CV15 aos 28 e 91 dias – método Antiohos modificado.....	170
Tabela 26 – Efeito sinérgico concreto FC10CCA15 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.....	171
Tabela 27 – Efeito sinérgico concreto CV10CCA15 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.....	171
Tabela 28 – Efeito sinérgico concreto CV25CCA25 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.....	171
Tabela 29 – Ag/agl e consumos para resistências de projeto de 35 MPa e 65 MPa 28 dias.....	213
Tabela 30 – Ag/agl e consumos para resistências de projeto de 35 MPa e 65 MPa 91 dias	213

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ensaio de caracterização do cimento e adições minerais.	96
Quadro 2 – Ensaio de caracterização física dos agregados.	106
Quadro 3 – Faixas de temperatura utilizadas para análise dos compostos formados com base na curva DTG.	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ag/agl	Relação água/aglomerante (cimento + pozolana), em massa
a/c	Relação água/cimento, em massa
AMN	Associação Mercosul de Normatização
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
AR5	Quinto Informe de Avaliação
ASTM	American Society for Testing and Materials
B.E.T.	Método de adsorção de nitrogênio
CAD	Concreto de alto desempenho
CCA	– Cinza de casca de arroz
CH	Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
COP21	21 ^a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas 2015
COP22	22 ^a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas 2016
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CP	Cimento Portland
CPV-ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CV	Cinza volante
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada primeira da curva termogravimétrica
EF	Efeito físico
EP	Efeito pozolânico
ET	Efeito total
FC	Fíler calcário
FAO	Food and Agriculture Organization
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier
GEPECON	Grupo de estudos e pesquisas em estruturas de concreto
H	Água quimicamente combinada
IEA	International Energy Agency
IPCC	Painel Intergovernamental de Especialistas em Mudanças Climáticas
IRGA	Instituto Riograndense do Arroz
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
NBR	Norma brasileira
ONU	Organização das Nações Unidas
RAS	Reação Álcali-Sílica
SME	Secretaria de Minas e Energia
SNIC	Sindicato Nacional de Indústria do Cimento
TG	Termogravimetria
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria

LISTA DE SÍMBOLOS

AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)
Al	Alumínio
Al ₂ O 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 ₂ ASH ₈	Estratlingita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ A.CaCO ₃ .H ₁₂	Monocarboaluminato
2C ₃ A.0,5CaCO ₃ .H ₁₂	Hemicarboaluminato
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
C ₄ AH ₈	Variação de aluminato de cálcio hidratado
C ₄ AH ₁₃	Variação de aluminato de cálcio hidratado
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ S	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
CV	Coefficiente de variação
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
g	Gramas
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
h	Hora
H	Hidrogênio
H ₂ O	Composição genérica dos silicatos de cálcio hidratados
K ₂ O	Óxido de potássio
Kg	Quilograma
kg/hab/ano	Quilograma por habitante ao ano
kg/m ³	Quilograma por metro cúbico
m ³	Metro cúbico
MgO	Óxido de magnésio
ml	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
mm	Milímetro
mm ³ /g	Milímetro cúbico por grama
MnO	Óxido de Manganês
mol/m ³	Mol por metro cúbico
MPa	Megapascal
N-A-S-H	Denominação genérica para aluminossilicatos de sódio hidratados

Na ₂ O	Óxido de sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NiO	Óxido de níquel
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
OH	Íon hidroxila
P ₂ O ₅	Óxido de chumbo
pH	Potencial de hidrogênio
S	Sulfato
Si	Sílica
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato
SrO	Óxido de Estrôncio
ton/ano	Toneladas ao ano
W/kg	Watt por quilograma
ZnO	Óxido de Zinco
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
%	Porcentagem
%/min	Porcentagem por minuto
#	Abertura nominal de malha de peneira

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	30
1.1	JUSTIFICATIVA	32
1.2	ORIGINALIDADE DO TEMA	35
1.3	HIPÓTESE	35
1.4	OBJETIVOS	37
1.4.1	Objetivo geral	37
1.4.2	Objetivos específicos	37
1.5	ESTRUTURA DA TESE	38
2	REVISÃO SOBRE SUSTENTABILIDADE, ADIÇÕES MINERAIS, DURABILIDADE E EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS	40
2.1	CONTEXTO DA SUSTENTABILIDADE NAS ESTRUTURAS DE CONCRETO	40
2.2	ADIÇÕES MINERAIS E OS EFEITOS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL.....	43
2.2.1	O papel das adições minerais na hidratação do cimento	45
2.2.2	Fíler calcário (FC)	47
2.2.3	Cinza Volante (CV)	53
2.2.4	Cinza de casca de arroz (CCA)	58
2.2.5	Efeito sinérgico entre adições minerais	66
2.2.6	Quantificação dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos	75
2.3	EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NA DOSAGEM DE CONCRETOS	80
2.3.1	Modelos de empacotamento de partículas	81
2.3.2	Empacotamento de partículas aplicado às misturas cimentícias com adições minerais	83
2.4	CONCLUSÃO DO CAPÍTULO.....	87
3	INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	90
3.1	INTRODUÇÃO	90
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	90
3.3	VARIÁVEIS DA PESQUISA	92
3.3.1	Variáveis independentes	92
3.3.2	Variáveis dependentes	94
3.4	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES PRÉVIAS DOS MATERIAIS	94
3.4.1	Caracterização dos aglomerantes	94
3.4.2	Caracterização dos agregados	105
3.4.3	Estudo em pastas	108
3.4.3.1	<i>Determinação do teor ótimo de aditivo pelo método Marsh</i>	108
3.4.4	Estudo em argamassas	113
3.4.4.1	<i>Avaliação da ocorrência de RAS</i>	113
3.4.5	Estudo da dosagem e empacotamento	116
3.5	ETAPA 2 – ESTUDO DOS EFEITOS FÍSICOS, QUÍMICOS E SINÉRGICOS ENTRE O CIMENTO E AS ADIÇÕES MINERAIS.....	121
3.5.1	Estudo em concretos	121
3.5.1.1	<i>Preparação das misturas de concreto</i>	121
3.5.1.2	<i>Ensaio de resistência à compressão axial</i>	124
3.5.1.3	<i>Análise dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos</i>	125
3.5.2	Estudo em pastas	129

3.5.2.1	<i>Preparação das pastas</i>	129
3.5.2.2	<i>Termogravimetria analítica e diferencial (TG/DTG)</i>	131
3.5.2.3	<i>Difração de raios X</i>	134
3.5.2.4	<i>Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	135
3.6	ETAPA 3 – EFEITOS SINÉRGICOS DAS ADIÇÕES MINERAIS SOBRE A DURABILIDADE DOS CONCRETOS ESTUDADOS	136
3.6.1	Absorção de água, índice de vazios e massa específica	136
4	EFEITOS DAS ADIÇÕES MINERAIS SOBRE A RESISTÊNCIA E MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS ESTUDADOS	140
4.1	RESULTADOS DO ESTUDO EM CONCRETOS	142
4.1.1	Resistência à compressão axial dos concretos aos 28 dias	146
4.1.2	Resistência à compressão axial dos concretos aos 91 dias	152
4.1.3	Análise da resistência à compressão axial unitária ($f_{c_{unit}}$)	157
4.1.4	Determinação dos efeitos físicos e pozolânicos	160
4.1.5	Determinação do efeito sinérgico com base na metodologia proposta por Isaia (1995)	166
4.1.6	Determinação do efeito sinérgico com base na metodologia proposta por Antiohos et al. (2007) modificado	170
4.2	RESULTADOS DO ESTUDO EM PASTAS – ANÁLISE DAS MUDANÇAS NOS PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	173
4.2.1	Termogravimetria analítica e diferencial (TG/DTG)	173
4.2.2	Teor de água quimicamente combinada (H)	178
4.2.3	Teor de hidróxido de cálcio (CH)	184
4.2.4	Teores de $CaCO_3$	191
4.2.5	Caracterização dos produtos da hidratação do cimento	195
4.2.5.1	<i>Difração de raios X - DRX</i>	195
4.2.5.2	<i>Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR</i> ...	205
4.3	ANÁLISE INTEGRADA DOS RESULTADOS EM IGUALDADE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL	212
4.4	ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA DOS CONCRETOS	220
4.5	CONCLUSÃO DO CAPÍTULO	226
5	CONCLUSÃO	230
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	232
	REFERÊNCIAS	234
	ANEXO A – TABELAS DE RESULTADOS	254

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a rapidez e a magnitude das mudanças climáticas que vêm ocorrendo no planeta Terra projetam um panorama preocupante e têm sido o foco de muitas discussões e pesquisas em diversas áreas, criação de novas diretrizes ambientais e negociações entre líderes mundiais, visando restringir as emissões de gases do efeito estufa.

No setor da Construção Civil o panorama é ainda mais preocupante. Com o crescimento da população mundial, crescerá ainda mais a necessidade de novas moradias e obras de infraestrutura em todo o mundo. Levando em conta que, nesse setor, o consumo de matérias-primas, as emissões de CO₂ devido à produção dos materiais e a geração de resíduos sólidos são altos, os impactos ambientais também o são, e cada vez mais expressivos. É necessário um forte empenho da comunidade científica para que os materiais se tornem sustentáveis e que seja possível construir mais com menos materiais.

Um dos principais materiais utilizados na Construção Civil é o concreto armado, que demanda um enorme fluxo de matéria-prima para a sua produção, e o seu consumo pela humanidade é significativo. O seu principal componente, o cimento, consome muitos recursos naturais, energia e, durante a sua fabricação, libera elevadas quantidades de gases poluentes na atmosfera devido à transformação do carbonato de cálcio em clínquer nos fornos sob altas temperaturas. A indústria do cimento é considerada uma das maiores fontes de poluição da atmosfera do planeta, responsável por cerca de 7% das emissões globais de CO₂, e apesar do aumento da eficiência energética, as emissões diretas de carbono na indústria deverão aumentar 4% em todo o mundo até 2050 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

As emissões de CO₂ por tonelada de cimento possuem variações de acordo com a planta industrial, com a quantidade de adições minerais utilizada em substituição ao cimento, com a tecnologia empregada e com a fonte de energia e localização geográfica da fábrica. Kajaste e Hurme (2016) analisaram diversas plantas industriais pelo mundo e verificaram que, no Brasil, as emissões totais de CO₂ por tonelada de cimento são de aproximadamente 576 kg. Comparativamente a outros países, como China, Iran e Finlândia, esses valores são maiores, em torno de 863, 1000 e 872 kg de CO₂/ tonelada de cimento, respectivamente.

Apesar das emissões no Brasil serem menores em relação aos níveis mundiais, ainda há a expectativa de que diminuam ainda mais com o advento da utilização de maiores quantidades de adições minerais em substituição ao cimento. Um passo importante foi dado com a norma revisada de cimento, a NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), onde os teores de substituição aumentaram em relação às normas anteriores.

A International Energy Agency (IEA) apontou em 2009 a substituição do clínquer como uma das principais estratégias para redução das emissões de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2009). Para que essa substituição parcial se torne ainda mais abrangente, são necessários avanços no conhecimento, visando o uso de materiais alternativos e locais para a produção do cimento como as pozolanas e o fíler calcário, e o uso concomitante de duas ou mais adições em misturas ternárias, visando compensar os aspectos positivos e negativos de uma ou outra.

Somente com o avanço no entendimento sobre as interações físico-químicas que ocorrem quando são utilizadas adições minerais, isoladamente ou em conjunto com outras adições na mistura cimentícia, será possível viabilizar a fabricação de cimentos binários e ternários com maiores teores de substituição que atendam aos parâmetros normativos. De fato, o uso concomitante de duas adições minerais juntamente com o cimento provoca o efeito denominado na literatura de sinérgico (ISAIA, 1997; ISAIA, GASTALDINI, MORAES, 2003; DE WEERDT et al., 2011b), sendo que o conhecimento em relação às interações entre as adições e compostos formados nessas misturas ainda necessitam de maiores avanços.

A ocorrência de uma interação sinérgica entre CV e CCA, em geral, amplia positivamente a resistência à compressão axial (CHINDAPRASIRT, RUKSON, 2008; ISAIA, GASTALDINI, MORAES, 2003; LE, LUDWIG, 2016), porém, as mudanças na microestrutura que levam à essa reação positiva ainda não foram completamente esclarecidas. Medina et al. (2018) observaram que o principal produto da reação pozolânica em misturas cimentícias contendo CV e CCA foi o C-S-H gel. A interação sinérgica entre FC e CCA, por exemplo, também necessita de maior entendimento em relação às mudanças na microestrutura, apesar de Jung et al. (2018) e Sensale e Viacava (2018) perceberem maior formação de C-S-H gel em misturas ternárias de FC com CCA comparativamente à misturas binárias.

Outra estratégia importante utilizada para reduzir o consumo de cimento nos traços de concreto é denominada “otimização do uso de ligantes”, que abrange a

melhoria dos procedimentos de dosagem e do empacotamento dos agregados, visando aumentar a eficiência dos ligantes (AGOPYAN; JOHN, 2011).om esse cenário, esta pesquisa buscou unir essas duas estratégias: substituição de clínquer e otimização do uso de ligantes, para investigar os efeitos físicos, químicos e sinérgicos da combinação de cimento com adições minerais locais, como o fíler calcário (FC), a cinza de casca de arroz (CCA) e a cinza volante (CV), em teores entre 25 e 50%, em misturas binárias e ternárias, com intuito de avançar no conhecimento atual sobre o assunto e colaborar com a sustentabilidade das estruturas de concreto.

1.1 JUSTIFICATIVA

Na Construção Civil o cimento é um material fundamental na produção de concretos e argamassas, sendo que esses materiais só perdem para a água em termos de volume de material consumido no mundo (ISAIA, 2011). Considerando o crescimento do setor da construção civil e da produção do cimento em escala mundial, é cada vez mais importante a busca por materiais eco eficientes. Nesse contexto, pesquisas que visem à mitigação de impactos ambientais são cada vez mais relevantes.

O uso de adições minerais no concreto significa, além de reduzir o teor de clínquer, dar uma destinação apropriada aos resíduos industriais e agrícolas, tais como a cinza volante e a cinza de casca de arroz, que, se jogados na natureza, causam poluição do solo e da água. A consequência técnica dessa substituição não é negativa no sentido de que essas adições atuam, em geral, melhorando propriedades técnicas como a resistência e a durabilidade do concreto, principalmente nas idades mais avançadas.

A incorporação de pozolanas em concreto estrutural é um tema bem consolidado, em especial a cinza volante, sílica ativa, cinza de casca de arroz, escória granulada de alto-forno, cinza de bagaço de cana e, mais atualmente, o metacaulim. Os efeitos benéficos que esses materiais conferem ao concreto fresco e endurecido estão descritos em muitos trabalhos publicados na literatura específica.

No campo das adições minerais inertes sem atividade pozolânica, destaca-se o fíler calcário (FC). Esse material encontra-se disponível na crosta terrestre, sobretudo na Europa e no Brasil, é de baixo custo e não tem relevante impacto ambiental na sua produção, como é o caso do cimento. O FC tem sido utilizado em

várias pesquisas ou na própria indústria, isoladamente e em conjunto com outras adições, mostrando que pode ser benéfico, dependendo do teor de substituição, do empacotamento e da relação ag/agl (FELTRIN; ISAIA, 2018).

Dentre as adições minerais pozolânicas, a cinza volante (CV) e a cinza de casca de arroz (CCA) igualmente se destacam, pois proporcionam tanto o efeito físico quanto o pozolânico, melhorando a microestrutura e durabilidade do concreto. A CV é utilizada há muitos anos como substituição ao clínquer nos cimentos, é altamente disponível no mundo inteiro devido à produção de carvão energético e suas propriedades benéficas ao concreto são bem conhecidas. Porém, com os esforços para produzir energia limpa, as usinas termelétricas a carvão deverão reduzir a produção. Será necessário ampliar a utilização de adições minerais com menor impacto ambiental, tais como o filer calcário e a de resíduos locais, como a cinza de casca de arroz, provenientes das pequenas usinas de biomassa e/ou utilizadas para secagem dos grãos e produção de arroz parboilizado na indústria arroseira.

A CCA, apesar de disponível em diversos países, principalmente aqueles em desenvolvimento, ainda não é utilizada na produção dos cimentos e carece de mais pesquisas. No RS existem usinas termelétricas de biomassa em funcionamento, que queimam casca de arroz produzindo cinza com alto potencial pozolânico (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006).

Muitas pesquisas nessa área foram desenvolvidas, entretanto, ainda existem temas ligados às pozolanas pouco explorados, como os efeitos sinérgicos quando são utilizadas duas ou mais adições minerais em misturas ternárias ou até quaternárias, produzidos devido às interações físico-químicas que ocorrem na microestrutura, tornando-a mais densa do que as misturas binárias. Um dos primeiros trabalhos publicados nessa área foi o de Isaia (1997) a partir da sua tese de doutorado, Isaia (1995), quando estudou e quantificou o *efeito sinérgico* da cinza volante sobre a cinza de casca de arroz e microssílica em concreto com misturas binárias e ternárias, com teores de substituição de cimento entre 10 e 50%. Nesse estudo, foram detectados aumento de desempenho do concreto em relação às variáveis microestruturais, de resistência mecânica e de durabilidade das misturas ternárias em relação às binárias.

Para continuar com pesquisas sobre os efeitos das adições minerais deve ser realizada a quantificação dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos que esses materiais propiciam conjuntamente às pastas cimentícias. A porcentagem de contribuição de cada efeito e os compostos químicos formados a partir da união de

duas adições minerais em uma mesma mistura cimentícia ainda não estão completamente entendidos pela comunidade científica. Por essa razão há a necessidade de pesquisas que analisem essas interações em nível de micro e macroestrutura, tanto das misturas binárias como ternárias, visando aprofundar o conhecimento geral e avançar na minimização do teor de clínquer nas misturas cimentícias.

Outro efeito com significativo aumento para as propriedades do concreto é o empacotamento dos agregados inertes com os grãos finos cimentícios incrementando a fluidez, com menos água no estado fresco (trabalhabilidade), e as propriedades mecânicas e de durabilidade no estado endurecido. É importante salientar que o empacotamento das partículas está inserido dentro do efeito físico da adição mineral, não só sob o ponto de vista do espaçamento interparticular, como em relação aos efeitos de nucleação oferecidos pelos efeitos de tensão superficial, proporcionados pelo potencial zeta, o que ocasiona maior compacidade da pasta cimentícia. Por isso, o estudo integrado da união dos efeitos sinérgico-químico-físico-empacotamento na nano/microestrutura dos poros das pastas cimentícias com a sua meso/macroestrutura dos agregados, integrando, assim, todas as fases do concreto num estudo único entre todas as dimensões de partículas e dos respectivos compostos formados a partir da sua estrutura atômico-molecular.

Sobrepujando o entendimento a respeito dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos entre adições minerais, o tema desenvolvido nesse trabalho busca contribuir com o desenvolvimento e aplicação de concretos mais sustentáveis e de menor custo ambiental pela redução do consumo de cimento. O uso de adições minerais em misturas binárias e ternárias, por meio de dosagem previamente estudada, buscando o empacotamento dos grãos e o mínimo teor de vazios, é eficiente para produzir concretos de alto desempenho e durabilidade e, por conseguinte, edificações e obras de concreto mais sustentáveis. Associa-se também a interação sinérgica entre as adições minerais em misturas ternárias, cujos resultados têm se mostrado satisfatórios em relação à sustentabilidade, como evidenciado no trabalho de Celik et al. (2015).

Por fim, enfatiza-se que o escopo básico dessa pesquisa está ligado ao principal problema que preocupa a comunidade científica e a sociedade em geral: os impactos ambientais e as mudanças climáticas no planeta. Assim, visa trazer benefícios, tanto para o meio ambiente quanto para o setor da Construção Civil, no

sentido de que o emprego das adições minerais ao concreto seja mais disseminado nas obras de engenharia, melhorando a sustentabilidade e durabilidade das estruturas, com menor consumo de clínquer de cimento Portland.

1.2 ORIGINALIDADE DO TEMA

O tema desenvolvido na pesquisa é original, visto que são necessárias mais pesquisas que analisem a interação físico-química das adições minerais nas misturas ternárias em relação aos estudos de misturas binárias. Além disso, a maioria dos estudos tem foco segmentado nos efeitos físicos e químicos da mistura de cimento com uma única adição mineral. E, mesmo os trabalhos que existem na literatura, não trazem o aprofundamento necessário para entender qual o motivo da ocorrência do efeito sinérgico, principalmente entre CV e CCA e FC e CCA, ou seja, ainda há fatos não esclarecidos sobre os efeitos originados da mistura de duas ou mais adições com o cimento, em especial na nano/microestrutura das pastas cimentícias. Um fator que torna a tese ainda mais original é que as adições foram aproximadas em termos de curvas granulométricas, possibilitando uma comparação dos efeitos pozolânicos e sinérgicos, sem a influência do efeito de tamanho de partículas especificamente. Parte da originalidade do tema também reside no fato de que foi realizado o estudo do empacotamento entre as micro e as macropartículas dos concretos, com o objetivo de obter o melhor desempenho das misturas cimentícias estudadas.

1.3 HIPÓTESE

O estudo levou em consideração a localidade de condução da pesquisa, onde a produção e a disponibilidade de fíler calcário (FC), cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA) são altas. Essas adições minerais já foram amplamente investigadas para baixos e altos teores de substituição parcial ao cimento Portland em misturas binárias, porém, nas ternárias, especialmente com cinza de casca de arroz, são escassos os estudos sobre as interações físico-químicas que ocorrem quando as adições são utilizadas em conjunto com o cimento.

Desse modo, um dos primeiros delimitadores da hipótese foi a definição das misturas (binárias e ternárias), para que fosse possível o cálculo dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos das adições minerais. Sabendo-se que a finura é uma

característica de grande impacto sobre o desempenho de uma adição mineral, um dos critérios utilizados foi o de aplicar adições minerais com granulometrias próximas, para delimitar o efeito físico com base nos resultados obtidos com o filler inerte (FC), possibilitando o cálculo aproximado dos efeitos pozolânicos e sinérgicos e a comparação entre as diferentes misturas.

A observação de resultados positivos obtidos pela autora em estudos anteriores (FELTRIN; ISAIA, 2018) com uso dos conceitos de empacotamento de micropartículas de filler inerte em misturas de concreto para teores de até 20% de substituição em massa, foi atribuído ao efeito físico de empacotamento e atuação como pontos de nucleação para os produtos de hidratação do cimento. Por isso, o uso dos conceitos de empacotamento de partículas, nessa tese, constituiu um caminho para potencializar as reações das adições com o cimento.

O uso isolado de pozolanas como a cinza volante e a cinza de casca de arroz em substituição ao cimento Portland causa efeitos positivos, como a redução da porosidade e o aumento de resistência dos compostos cimentícios, devido tanto ao efeito físico, como ao efeito pozolânico, explicado por diversos trabalhos citados no decorrer do estudo, tanto a nível mundial nos periódicos, como a nível regional do Grupo de Pesquisas em Concreto (GEPECON) da UFSM. Efeitos positivos também foram constatados quando estudadas misturas ternárias entre adições minerais menos reativas, como filler calcário, com uma mais reativa, como cinza volante ou cinza de casca de arroz, amplificando o efeito da adição menos reativa. Essas observações levam a crer que, no caso do uso integrado de adições minerais que causam um efeito físico principalmente, com adições minerais que causam efeito pozolânico majoritariamente, provavelmente causarão um efeito sinérgico que leva a uma melhoria das propriedades físicas e mecânicas.

Outro delimitador da hipótese está no teor de substituição de cimento em massa pelas adições minerais. Com base na revisão de literatura é possível inferir que teores próximos de 25% até 50% de adições minerais são os mais adequados e que representam o melhor benefício em termos de resistência e compacidade das estruturas de concreto.

Almeja-se que o estudo conduzido nesse trabalho venha fornecer um conhecimento adicional em relação aos efeitos físico-químicos quando são misturadas duas adições minerais com o cimento na microestrutura das misturas cimentícias, possibilitando o uso de teores ainda maiores de substituição nos cimentos

comercializados, reduzindo-se os efeitos negativos da produção de cimento no aquecimento global.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo geral

Essa investigação tem o propósito de estudar os efeitos (físicos, químicos e sinérgicos) da adição de diferentes teores de fíler calcário, cinza volante e cinza de casca de arroz, tanto isoladamente como em conjunto, em concretos convencionais obtidos a partir das técnicas de empacotamento de partículas, com a perspectiva de verificar a sua influência sobre a resistência à compressão, microestrutura e absorção de água.

1.4.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo geral deste trabalho, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar o estudo do empacotamento entre os agregados e matriz das misturas de concreto com uso de adições minerais, visando atingir a maior compacidade e resistência de cada mistura estudada;
- Avaliar o efeito da substituição parcial de cimento por fíler calcário (FC), cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA), em misturas binárias e ternárias, na resistência à compressão axial de concretos com diferentes relações água/aglomerante;
- Medir a ocorrência de efeito sinérgico entre as adições minerais das misturas ternárias em termos de microestrutura, interações físico-químicas e mecânicas, em comparação às binárias;
- Calcular os efeitos físicos, químicos e sinérgicos em porcentagem das diferentes misturas de concreto (binárias e ternárias) com fíler calcário (FC), cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA);

- Analisar a microestrutura das misturas com adições minerais por meio da determinação dos teores de água quimicamente combinada, hidróxido de cálcio e de CaCO_3 ;
- Investigar a influência da substituição de cimento pelas adições minerais nas interações físico-químicas que ocorrem durante a hidratação do cimento após 28 e 91 dias da pasta cimentícia, através da análise das mudanças nos produtos de hidratação formados;
- Verificar os efeitos das substituições de cimento pelas adições minerais na absorção de água e índice de vazios dos concretos.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Visando atingir aos propósitos da pesquisa, o trabalho foi dividido em oito capítulos, subdivididos de forma estruturada, conforme prevê o Manual de Dissertações e Teses da UFSM.

O Capítulo 1 compreende a introdução do trabalho, onde são apresentadas a justificativa e a relevância do tema, buscando indicar o problema principal, os objetivos e as questões a serem resolvidas pela pesquisa.

No Capítulo 2 foi realizada a contextualização do tema geral da pesquisa, desde os problemas relacionados com as mudanças climáticas no planeta Terra até as principais estratégias utilizadas na busca pela sustentabilidade das estruturas de concreto. Um apanhado de assuntos relacionados às adições minerais é apresentado, com especial atenção àquelas que fazem parte da pesquisa (FC, CV e CCA) e sobre os efeitos físicos, químicos e sinérgicos que as adições proporcionam, permitindo a obtenção de concretos com melhores características de resistência e durabilidade, em relação ao concreto de referência. Ainda nesse capítulo registra-se uma abordagem sobre a durabilidade e os mecanismos de deterioração das estruturas de concreto, com maior atenção à permeabilidade por meio da absorção de água, que constitui a propriedade investigada nos concretos. As teorias e metodologias para um estudo do empacotamento de partículas também foram evidenciadas, aliando o que já foi publicado na literatura com os objetivos da pesquisa.

No Capítulo 3 foram apresentados os materiais e métodos do programa experimental, com a finalidade de atingir os objetivos da pesquisa. Primeiramente, apresenta-se o planejamento experimental, sendo a pesquisa dividida em três etapas.

Na primeira etapa é apresentada a forma como os materiais foram caracterizados e toda a metodologia relacionada à dosagem e empacotamento de partículas dos concretos, visando à obtenção de concretos com maior desempenho. Na segunda etapa são descritos os procedimentos para a produção dos concretos e pastas de cimento hidratado, bem como os métodos de ensaio realizados para analisar a resistência à compressão axial e microestrutura. No final da segunda etapa, no item 3.5.3, são apresentadas as fórmulas para o cálculo dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos com base na revisão de literatura. Na terceira etapa é relatada de forma detalhada a metodologia para o ensaio de absorção de água e índice de vazios das amostras de concreto.

Os resultados foram apresentados no Capítulo 4. Primeiramente, uma análise completa sobre os efeitos físicos, químicos e sinérgicos foi apresentado com base nos resultados de resistência à compressão axial. Posteriormente, com base na observação de resultados de microestrutura foi possível determinar e analisar as quantidades de água quimicamente combinada (H), teor de hidróxido de cálcio (CH) e CaCO_3 encontradas na pasta de cimento hidratado, bem como, com base nas análises de TG, DRX e FTIR, os compostos químicos formados na pasta de cimento hidratado das diferentes misturas de concreto. Por fim, no Capítulo 4, foi realizada uma análise integrada dos resultados de resistência com microestrutura, e a apresentação dos resultados do ensaio de absorção de água e índice de vazios, com o objetivo de comparar as misturas binárias e ternárias e obter embasamento para explicar o efeito sinérgico.

O Capítulo 5 apresenta a conclusão geral do trabalho a partir dos resultados observados.

Por fim, a tese apresenta mais três itens, um item sobre sugestões para trabalhos futuros, outro de referências e o último de anexos.

2 REVISÃO SOBRE SUSTENTABILIDADE, ADIÇÕES MINERAIS, DURABILIDADE E EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

Esse capítulo tem como objetivo apresentar o panorama em relação às mudanças climáticas que vêm ocorrendo no planeta e discutir a contribuição do concreto estrutural, bem como apresentar medidas para a redução das emissões de CO₂ como substituição de clínquer e o empacotamento de partículas. É dada ênfase sobre as adições minerais, em especial o FC, a CV e a CCA, para mostrar os efeitos físicos, químicos e sinérgicos na hidratação do cimento, relacionando-os com os fatores que influem na microestrutura e durabilidade. No decorrer do capítulo ressaltase a relação direta entre microestrutura – durabilidade – sustentabilidade das estruturas de concreto por meio da comparação entre os concretos de referência sem adições com os concretos que contêm adições minerais.

Ao final, é exposto como o empacotamento de partículas tem papel preponderante na análise de misturas cimentícias com adições minerais, por agregar resultados positivos quando utilizado no processo de dosagem de concretos.

2.1 CONTEXTO DA SUSTENTABILIDADE NAS ESTRUTURAS DE CONCRETO

A sustentabilidade é vista, nos tempos atuais, como um princípio para a continuidade de condições de habitabilidade e desenvolvimento da vida humana no planeta Terra.

O Quinto Informe de Avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental de Especialistas em Mudanças Climáticas (IPCC) fornece uma avaliação sobre o rumo que o planeta seguirá se, hoje, não forem modificadas as práticas de produção, consumo e hábitos de vida. Segundo o IPCC, a temperatura da superfície terrestre deverá aumentar entre 1,5 e 2,0°C ao longo do Século 21, ou até mais do que 2,0°C se a poluição não parar de crescer (PAINEL INTERGOVERNAMENTAL DE ESPECIALISTAS EM MUDANÇAS CLIMÁTICAS, 2014). É muito provável que as ondas de calor irão ocorrer mais frequentemente e durar mais tempo, e que os eventos extremos de precipitação vão se tornar mais intensos e frequentes em muitas regiões.

O desenvolvimento sustentável foi definido pela primeira vez pelas Organizações das Nações Unidas (ONU) no documento *Our Common Future*, também conhecido como Relatório *Brundtland*, como o desenvolvimento capaz de

suprir as necessidades da geração atual sem comprometer a capacidade das futuras gerações (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 1987). Desde então, o tema vem sendo discutido e implementado, em especial nos países desenvolvidos. No Brasil houve avanços nesse sentido, contudo em um ritmo lento.

Acordos entre líderes mundiais como o de Paris (COP21), e mais recentemente os de Ruanda e Marrakesh (COP22) são esperanças para frear as mudanças climáticas. De acordo com o relatório da COP 21 (NAÇÕES UNIDAS, 2015), ocorrido durante a Conferência do Clima de Paris, as nações se comprometeram a reduzir suas emissões de gases do efeito estufa, visando garantir um aumento da temperatura média global inferior a 2°C em relação aos níveis pré-industriais e perseguir o limite de aumento de 1,5°C até 2030.

Em níveis mundiais, a International Energy Agency (IEA) visa um crescimento da produção de cimento entre 12 e 23% até o ano de 2050. Em contrapartida, o setor cimenteiro traça caminho para reduzir as emissões de CO₂ em 24% até 2050 visando contribuir com as metas climáticas de longo prazo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018). Mesmo assim a expectativa é de que as emissões diretas de carbono na atmosfera da indústria cimenteira aumentem em 4% globalmente até 2050, implicando em necessidade de maiores esforços para reduzir as emissões dos fabricantes de cimento (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

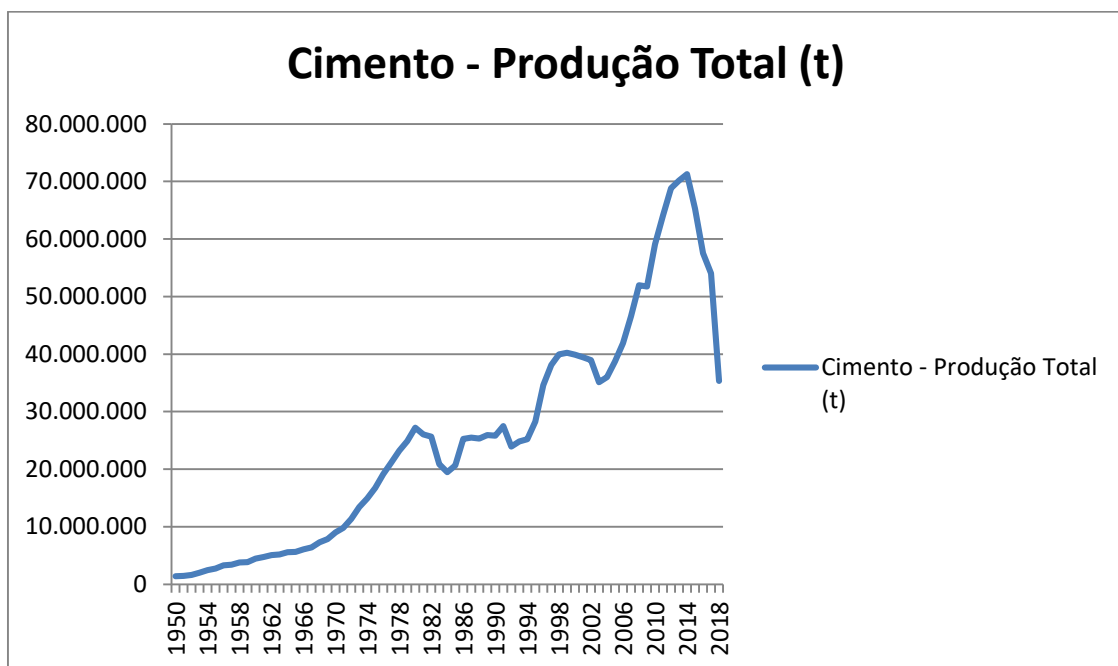
No Brasil, a produção aumentou consideravelmente nos últimos anos, conforme dados disponíveis em Cimento.org (2017). Entre os anos de 1980 e 2003 aumentou moderadamente, de 26,9 milhões de toneladas em 1980 para 33,5 milhões de toneladas em 2003. Logo após o ano de 2003 começaram aumentos anuais de produção, sendo que em 2010 ocorreu um aumento expressivo de 16,14% em relação ao ano anterior, chegando a uma produção de 71,7 milhões de toneladas em 2014. Porém, após o ano de 2014 houve reduções sucessivas devido à forte crise político-financeira no país, sendo que em 2017 a redução foi de 6,4% em relação ao ano anterior, ainda assim foi menor do que a registrada entre os anos de 2015 e 2016. Na Figura 1, é possível observar a curva de produção de cimento no Brasil ao longo dos últimos anos, com base em dados colhidos em Cimento.org (2017) e no site da Câmara Brasileira da Indústria da Construção (CBIC, 2019).

Mesmo com a queda de produção no Brasil nos últimos anos, o consumo de cimento na Construção Civil é expressivo, por ser um material fundamental na produção de concretos e argamassas. Soma-se a isso o fato de que durante a

produção de clínquer ocorre a liberação de grandes quantidades de poluentes atmosféricos que contribuem para o efeito estufa. Sendo assim, são necessárias estratégias em nível de pesquisa e desenvolvimento de materiais que visem à redução do consumo desse material.

De acordo com Gartner e Hirao (2015) algumas estratégias a serem aplicadas na indústria cimenteira que visam à redução das emissões de CO₂ são: uso de combustíveis alternativos, substituição de clínquer por adições minerais, o desenvolvimento de ligantes alternativos que não sejam baseados no clínquer de cimento Portland e captura e sequestro de carbono das fábricas de cimento, entre outros.

Figura 1 – Produção total de cimento de 1950 à 2018



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Kajaste e Hurme (2016) realizaram uma análise comparativa de diferentes opções para melhorar o balanço de CO₂ de indústrias cimenteiras de diversos países e revelaram que a estratégia com maior potencial a curto prazo para evitar emissões é a substituição do clínquer por adições minerais. O estudo indicou também que aumentar o uso de adições minerais em substituição ao cimento no Brasil economizaria 312 Mt de CO₂ anualmente, com base no nível de produção de 2013.

Um ponto positivo é que o uso em escala mundial de adições minerais nos cimentos comercializados está crescendo. De acordo com Schneider et al. (2011), o fator de clínquer (proporção de clínquer no cimento) médio mundial era de 0,85 em 2003, evoluiu para 0,77 em 2010 e, segundo estimativas, deve diminuir para 0,71 até 2050. Todavia, para que ocorra um aumento ainda maior no uso de adições minerais em substituição ao cimento é necessário o empenho da comunidade técnica e científica, buscando viabilizar a utilização de maiores quantidades de adições nos cimentos com o emprego de materiais locais, especialmente biomassa, como a cinza de casca de arroz, por exemplo.

Em termos de sustentabilidade das obras de construção civil, um dos principais desafios na indústria é o de produzir um cimento com menor teor de clínquer e com as mesmas ou melhores características do que o cimento puro. Por isso, nos itens posteriores desse trabalho, abordam-se duas estratégias utilizadas visando à obtenção de concretos com menor consumo de cimento: a substituição de clínquer por adições minerais e a otimização dos ligantes por meio do estudo do empacotamento entre as partículas do compósito.

2.2 ADIÇÕES MINERAIS E OS EFEITOS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

As adições minerais, também denominadas de materiais cimentícios suplementares (SCM - *Supplementary Cementitious Materials*), têm sido utilizadas em concretos há muitos anos, podendo ser naturais ou provenientes de subprodutos industriais. O uso desses materiais na forma de resíduos em concretos, em uma primeira análise é considerado positivo ao meio ambiente pelo simples fato de ser uma maneira de reciclagem, evitando-se que tenham destino inadequado por meio da disposição incorreta no solo ou na água. O uso de adições inclusive provê, em geral, ganhos em termos de custo, resistência e durabilidade ao concreto.

A NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) define material pozolânico como um material silicoso ou silicoaluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente dividido e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentícias. O material carbonático é definido como um material finamente dividido, constituído, em sua maior parte, de carbonato de cálcio. Ainda,

segundo essa norma, as pozolanas podem ser naturais, artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes ou “outras”, tais como escória siderúrgica, sílica ativa, cinzas de resíduos vegetais e industriais, como lodo de ETE ou ETA e de rejeito de carvão mineral.

De acordo com Mehta (1989) as adições minerais consistem em partículas finas compostas essencialmente de sílica amorfa, as quais podem ser modificadas com a presença de largas quantidades de íons cálcio, magnésio e alumínio. Desde essa revisão de Mehta, era bem estabelecido que a reatividade de uma pozolana dependeria fortemente das características das partículas (forma e distribuição granulométrica) e da composição mineralógica (fases cristalinas e amorfas), e não só da composição química e origem da adição mineral.

Em estudo posterior Mehta (2004) ponderou que o uso de 15% a 20% de cinza volante em concretos era prática corrente na época, e o uso até 30% era recomendado em obras de concreto massa e onde houvesse possibilidade de reação álcali-sílica e ataque por sulfatos. O uso de teores ainda maiores, na época, não era prontamente aceito pela indústria da construção devido à baixa taxa de desenvolvimento de resistência nas primeiras idades. Nos tempos atuais, o uso de adições em teores ainda maiores do que 30% já é uma realidade dos cimentos pozolânicos, como por exemplo, o CP-IV (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018a).

A seguir tem-se um apanhado de informações sobre as adições minerais, primeiramente no que se refere ao papel desses materiais na cinética da hidratação do cimento, dando ênfase nos efeitos físicos, químicos e sinérgicos que essas adições causam quando são introduzidas nas misturas cimentícias e, por conseguinte, destacando a relação direta com a microestrutura, resistência, durabilidade e sustentabilidade das estruturas de concreto. Os assuntos relacionados aos SCMs utilizados na pesquisa, o fíler calcário (FC), a cinza volante (CV) e a cinza de casca de arroz (CCA), foram separados por subitens para enfatizar, primeiramente, as quantidades e disponibilidade local e mundial, além dos seus efeitos isolados sobre a microestrutura e resistência dos concretos.

Posteriormente, os assuntos relacionados ao efeito sinérgico nas misturas ternárias de cimento com mais duas adições minerais em conjunto e ao cálculo (quantificação) de todos esses efeitos (físicos, químicos e sinérgicos), conforme relatados nas pesquisas da literatura, apresentam-se dispostos nos itens 2.2.5 e 2.2.6, respectivamente, por serem assuntos de grande relevância na tese.

2.2.1 O papel das adições minerais na hidratação do cimento

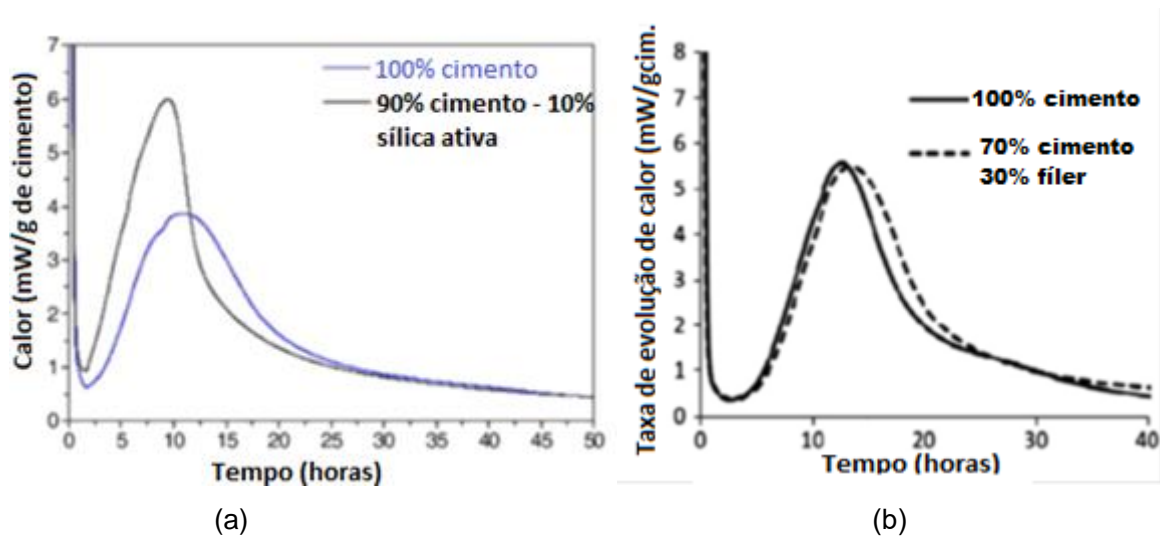
Nas primeiras horas da hidratação do cimento, quando a água é adicionada à mistura cimentícia, o C_3A reage rapidamente com a água formando etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e monosulfoaluminatos (C_4ASH_{18}). Mais tarde, após o sulfato ser consumido, quando a concentração de íons aluminatos aumenta devido à nova hidratação do C_3A e C_4AF , a etringita se torna instável e é gradualmente convertida em monossulfato (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os silicatos (C_3S e C_2S), por sua vez, reagem com a água e formam o gel de C-S-H e a portlandita (CH) (GARTNER, MARUYAMA, CHEN, 2017; LUDWIG, ZHANG, 2015).

A substituição parcial de cimento por adições minerais causa pelo menos dois tipos de efeitos ao concreto: um físico, também denominado de efeito fíler, e o efeito químico que, no caso das pozolanas, denomina-se efeito pozolânico. O efeito físico é causado tanto por materiais inertes como pelas pozolanas e provocam, no concreto, pelo menos três consequências: 1) o fornecimento de pontos adicionais de nucleação para os produtos da hidratação do cimento; 2) o aumento da relação água-cimento efetiva, quando a razão água/sólido é mantida constante; e 3) a mudança no empacotamento de partículas (DESCHNER et al., 2012). A ampla distribuição do tamanho das partículas e a forma esférica de algumas adições, como da cinza volante por exemplo, melhoram a trabalhabilidade e o empacotamento da matriz de cimento.

Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) realizaram uma extensa revisão sobre a função dos materiais cimentícios suplementares na hidratação do cimento e mostraram que esses materiais, ricos em sílica, influenciam na cinética da hidratação do cimento e, em particular, na quantidade e o tipo de hidratos formados e consequentemente no volume, porosidade e durabilidade nos sistemas cimentícios. Os autores exemplificaram o efeito físico (fíler) em dois momentos ao mostrarem resultados de calorimetria nas primeiras horas de hidratação do cimento como mostra a Figura 2.

A Figura 2a indica que as partículas ultrafinas de adições minerais podem aumentar a cinética da hidratação atuando como pontos de nucleação para a precipitação do C-S-H. A Figura 2b revela que os SCMs podem prolongar o tempo de pega, desacelerando a hidratação por “diluição” do teor de cimento e proporcionando espaço adicional para o crescimento do C-S-H.

Figura 2 – A influência do efeito fíler das adições minerais na cinética da hidratação do cimento

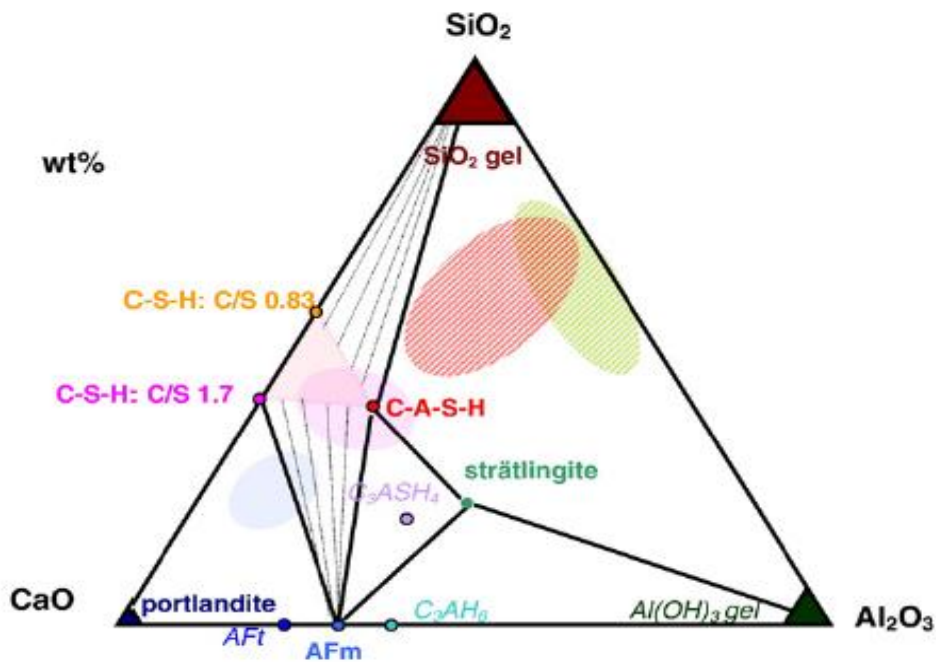


Fonte: Adaptado de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

a) aumento da taxa de C-S-H nas primeiras horas de hidratação e (b) SCMs atrasam o fim de pega proporcionando espaço adicional para crescimento C-S-H.

Devido o efeito pozolânico, quando são adicionadas pozolanas silicosas ou aluminosilicosas na mistura com cimento, a sílica amorfa reage com o hidróxido de cálcio (CH) para formar silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos de cálcio hidratados (C-A-H) ou silicoaluminatos de cálcio hidratados (C-A-S-H) (MENDOZA, TOBÓN, 2013; TOBÓN et al., 2012; VESSALAS et al., 2009), que são os principais responsáveis pelas propriedades mecânicas das matrizes de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O consumo de CH na reação pozolânica é um parâmetro frequentemente usado para analisar a pozolanicidade de uma adição mineral por meio de termogravimetria (SURANENI; WEISS, 2017).

De acordo com Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) as maiores mudanças na pasta de cimento hidratada estão na redução da relação Ca/Si do C-S-H, o consumo de Portlandita (CH) e a formação do C-A-S-H devido à substituição de silício por alumínio no C-S-H (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011), como evidenciado esquematicamente na Figura 3.

Figura 3 – Fases hidratadas no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂

Fonte: Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

Tanto o efeito físico como o efeito químico (pozolânico) dependem muito do tipo e características das adições e, portanto, apresentam-se ressaltados nos itens posteriores, por adição mineral. O efeito sinérgico, por sua vez, ocorre quando são adicionadas duas ou mais adições em misturas ternárias ou quaternárias com o cimento Portland. Igualmente, esse efeito é muito dependente do tipo e características de cada material.

2.2.2 Fíler calcário (FC)

O fíler calcário (FC) é um material carbonático obtido após moagem da rocha calcária. Os tipos de rochas carbonatadas mais comercializadas em todo mundo são o calcário e o dolomito. Os calcários (ou calcário calcítico) são rochas sedimentares compostas basicamente por calcita (CaCO₃), enquanto os dolomitos (ou calcário dolomítico) são também rochas sedimentares compostas predominantemente pelo mineral dolomita (CaCO₃MgCO₃), (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

As reservas medidas do minério calcário no Brasil são, segundo o Anuário Mineral Brasileiro de 2010 (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO

MINERAL, 2010), da ordem de 53 bilhões de toneladas, sendo que o estado de Minas Gerais é o que possui as maiores reservas. Em termos de produção mundial de calcário a China é, de longe, a maior produtora mundial conforme dados de U. S. Geological Survey (2017), com produção, em 2016, na ordem de 230 milhões de toneladas, seguidos dos Estados Unidos, Índia, Rússia e Brasil, com 17.000, 16.000, 11.000 e 8.300 milhões de toneladas produzidas, respectivamente. Os dados comprovam que esse material está disponível em grande escala, a nível mundial.

O FC, apesar de não ser um resíduo com atividade pozolânica, é um material que pode ser utilizado em substituição ao cimento Portland, principalmente se finamente moído, porque promove principalmente o efeito físico de empacotamento e nucleação, como químico de formação de carboaluminatos em materiais compósitos como o concreto. O efeito físico é tido como o efeito predominante por diversos autores (CYR, LAWRENCE, RINGOT, 2006; LAWRENCE, CYR, RINGOT, 2003, 2005), sendo que o FC é considerado “quase inerte” por outros (JOHN et al., 2018).

Não foram encontrados trabalhos que quantificassem a % de efeito físico e de efeito químico dos fíleres inertes, especialmente aproximando-se o tamanho de partículas. No trabalho de Lawrence, Cyr e Ringot (2005) os autores compararam o desempenho mecânico (resistência à compressão axial) de misturas cimentícias com substituição parcial por fíleres calcário e de quartzo com tamanho de partículas aproximados, e verificaram que a origem mineralógica do fíler não foi um parâmetro significativo sendo que as resistências foram similares nas diversas idades estudadas (1, 2, 7, 28, 90 e 180 dias), porém, a resistência à compressão aumentou com o aumento da finura dos fíleres.

A finura é um fator de grande influência para potencializar o efeito físico dos fíleres inertes, Madani et al. (2016), por exemplo, verificaram influência positiva no uso de fíleres ultrafinos na resistência à compressão de concretos, e ainda maiores na durabilidade dos compostos cimentícios em relação à permeabilidade aos cloretos e resistividade elétrica.

Hornain, Mortureux e Regoud (1982) descreveram as principais influências físicas e químicas da incorporação do FC aos concretos:

- 1) desaparecimento da calcita;
- 2) formação de carboaluminatos;
- 3) aceleração da hidratação do C_3S e C_3A em baixas idades;
- 4) modificação da morfologia do C-S-H;

5) formação de zona de transição entre o fíler e a pasta de cimento;

6) competição entre o carbonato e a gipsita na hidratação do C_3A (coexistência de carboaluminato de cálcio e etringita, ausência de sulfoaluminato de cálcio).

Os efeitos dos fíleres inertes na mistura cimentícia diferem, em alguns aspectos, dos efeitos das pozolanas, e podem ser subdivididos em quatro tipos: efeito de empacotamento, efeito de diluição, efeito de nucleação e o efeito químico (WANG et al., 2018).

O efeito físico de empacotamento de partículas está relacionado principalmente à redução do tamanho das partículas da adição mineral inerte, de preferência menores do que a do cimento, visando que essas partículas de dimensões menores preencham os vazios das maiores, como a do cimento e agregados. Com o aumento da densidade de empacotamento ocorre uma redução dos vazios do concreto, reduzindo-se, em consequência, a permeabilidade (FELTRIN; ISAIA, 2018). O assunto relacionado ao empacotamento de partículas é abordado especificamente no item 2.4 da tese.

De acordo com John et al. (2018) a substituição de ligantes em uma mistura cimentícia resultará em diluição, porque o fíler é quase inerte. Isso ocorre porque um ligante é definido como um material que hidrata (clínquer, escória, pozolanas). Assim, um menor teor de ligantes implica em redução dos produtos de hidratação do cimento. Ainda, segundo os autores, esse efeito de diluição pode ser compensado aumentando a finura do fíler ou reduzindo a relação a/c para uma mesma trabalhabilidade, porque se a relação a/c permanecer constante ocorrerá um aumento da porosidade do sistema, reduzindo sua resistência.

O efeito de nucleação é um efeito de superfície oferecido pela tensão superficial (potencial zeta) das partículas do FC criando superfícies adicionais para o crescimento dos produtos da hidratação do cimento (BENTZ, 2006; MATSCHEI et al., 2007a; SOROKA, STERN, 1976). Diversos autores verificaram maior teor de água quimicamente combinada e de hidróxido de cálcio por unidade de cimento em misturas contendo FC e atribuíram tal reação ao efeito de nucleação em que o grau de reação das fases do clínquer aumenta com o espaço extra disponível para os hidratos (ANTONI et al., 2012; DESCHNER et al., 2012; SURANENI; WEISS, 2017; DE WEERDT et al., 2011c). Essa energia superficial e a capacidade de absorção das partículas de FC aumentam à medida que seu tamanho de partícula diminui, mas tem uma capacidade ótima, dependendo do teor de substituição (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Em estudo multiescala, Bentz et al. (2015) investigaram os efeitos de variados fíleres no desempenho de concretos em teores que variaram de 0% a 10%, e confirmaram que o FC, sobretudo quando finamente moído, fornece uma superfície favorável para a nucleação e crescimento do gel de silicato de cálcio hidratado nas idades iniciais, acelerando e amplificando a hidratação dos silicatos e fornecendo íons carbonatos para participar das fases aluminatos, presentes em misturas cimentícias, produzindo resistências mais altas.

De acordo com Ramachandran (1988) a inserção de carbonato de cálcio (CaCO_3) na mistura cimentícia provoca modificações no processo de hidratação do cimento. A hidratação do C_3S é acelerada na presença de CaCO_3 e há evidências de sua incorporação no silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A adição de CaCO_3 no sistema C_3A resulta na formação de carboaluminatos hidratados, que retardam a formação do aluminato cúbico hidratado. O modo de hidratação normal do C_3A na presença de gipsita é modificado e a taxa de formação de etringita pela conversão do monosulfoaluminato é acelerado pelo CaCO_3 .

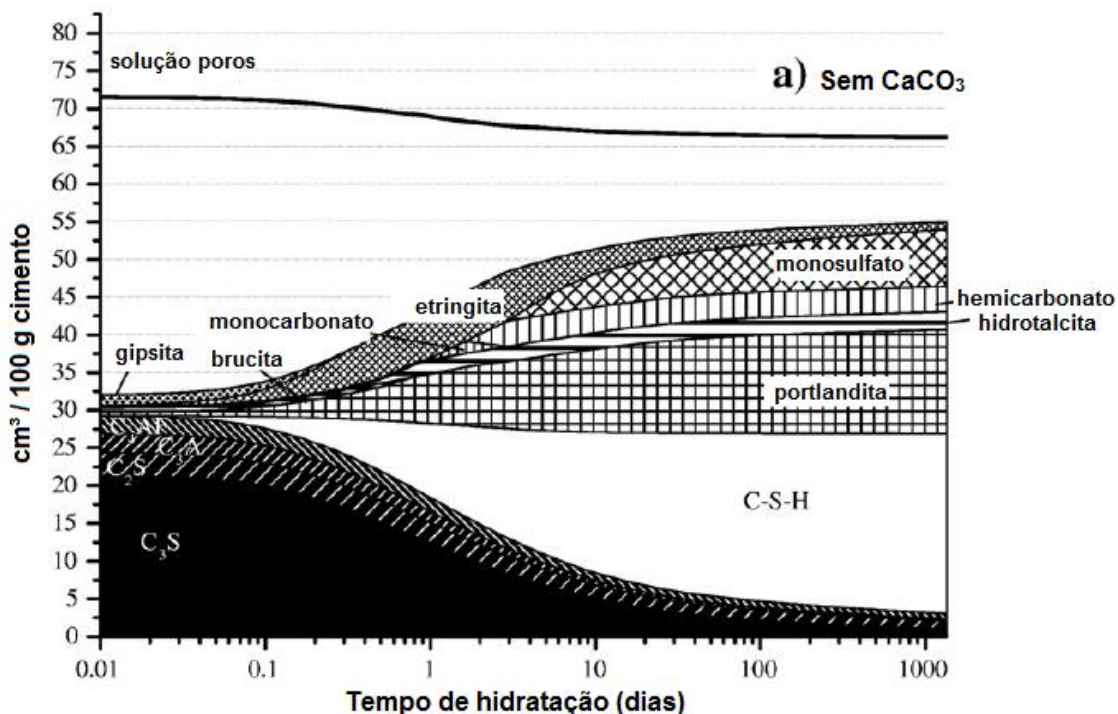
Como comprovado por Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001) em estudo posterior, a presença de monocarbonatos na pasta de cimento hidratado promove a transformação de monosulfoaluminatos em monocarboaluminatos, o que propicia a reconversão do monosulfoaluminato em etringita devido a liberação do sulfato durante a substituição do carbonato na reação.

Lothenbach et al. (2008) investigaram a influência do calcário sobre a hidratação do cimento utilizando dois tipos de cimento, um sem calcário (com teor de $\text{CO}_2 < 0,3\%$), denominado PC, e outro com 4% de calcário em pó (com teor de $\text{CO}_2 > 0,3\%$), denominado PC4. Os resultados da modelagem termodinâmica indicaram claramente os vários componentes formados na fase sólida da pasta de cimento hidratado durante o primeiro dia de hidratação. As concentrações das fases hidratadas são muito parecidas para os dois sistemas (com e sem calcário), contudo, após a primeira semana, as fases hidratadas começam a diferir fortemente, como evidenciado nas Figura 4 e Figura 5. No sistema sem calcário (Figura 4), percebe-se visivelmente a formação de monossulfato, sendo que o teor de etringita cai à medida que aumenta o teor de monossulfato. Já no sistema com calcário (Figura 5) ocorre a formação de monocarbonato e um volume maior de compostos hidratados em relação ao sistema sem calcário. Segundo os autores, após um ano de hidratação, 80% menos etringita foi prevista para o cimento PC do que para o cimento PC4. Lothenbach

et al. (2008) concluíram, então, que a presença de calcário leva à formação de monocarbonatos, o que indiretamente causa a estabilização da etringita. A estabilização da etringita na presença de calcita leva a um aumento do volume total de fases hidratadas, reduzindo a porosidade do sistema.

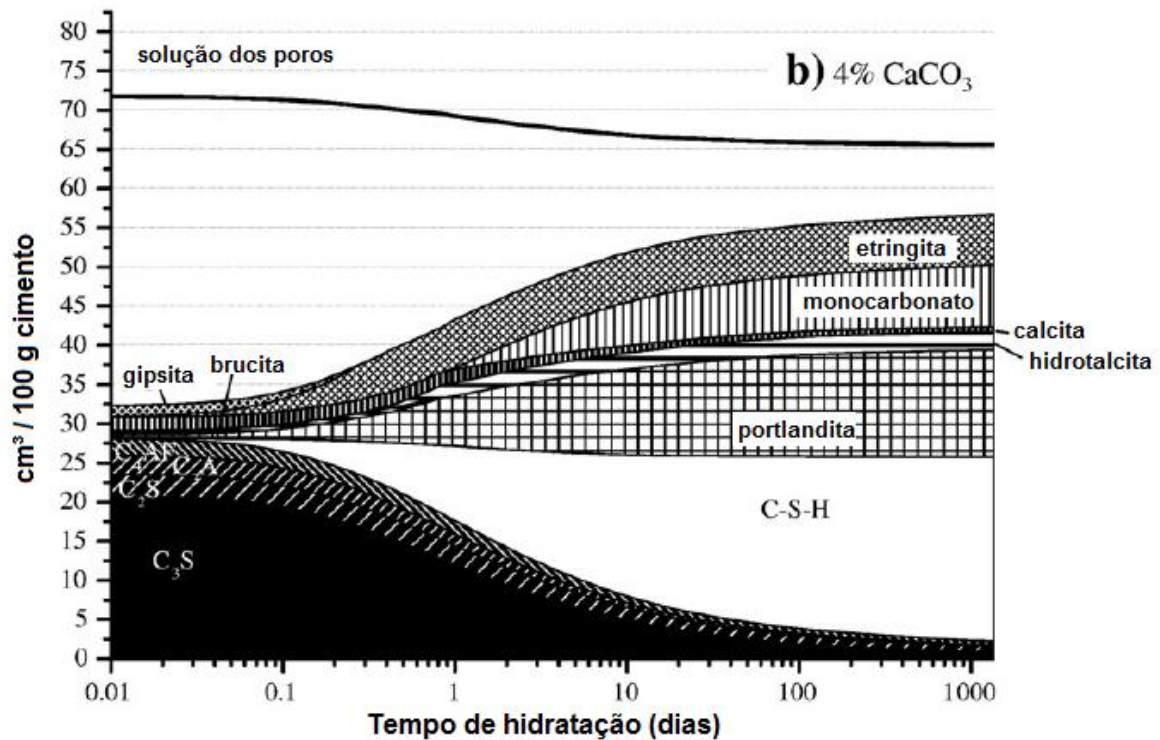
Em relação ao efeito do FC sobre propriedades mecânicas, como resistência à compressão, há pesquisas que reportam tanto ganhos de resistência à compressão (GHRICI, KENAI, SAID-MANSOUR, 2007; MADANI et al., 2016; RAHHAL et al., 2012; SOROKA, SETTER, 1977; TOPÇU, UGURLU, 2003; TYDLITÁT, MATAS, ROBERT, 2014) como redução da resistência à compressão (KRSTULOVIC et al., 1994). Alguns desses estudos enfatizaram a influência positiva do FC em relação à resistência à compressão *inicial* do concreto (GHRICI, KENAI, SAID-MANSOUR, 2007; RAHHAL et al., 2012; TYDLITÁT, MATAS, ROBERT, 2014).

Figura 4 – Resultados da modelagem termodinâmica para PC, sem calcário



Fonte: Adaptado de Lothenbach et al. (2008)
Volume expresso em cm³/100g de cimento não hidratado.

Figura 5 – Resultados da modelagem termodinâmica para PC4 com 4% de calcário



Fonte: Adaptado de Lothenbach et al. (2008)
 Volume expresso em $\text{cm}^3/100\text{g}$ de cimento não hidratado.

Um ponto indispensável a ser ponderado em misturas cimentícias que contém FC é que, quanto menor a relação ag/agl , mais pronunciado será o efeito físico, como destacado no trabalho de Bonavetti et al. (2003). Os autores realizaram uma análise do grau de hidratação em pastas e resistência à compressão de concretos com FC a baixas relações ag/agl (entre 0,30 e 0,34) e concluíram que, para obter uma mesma qualidade de pasta, a porcentagem de FC adicionado deve aumentar com a diminuição da relação a/c , sendo que há um teor ótimo de FC que depende da proporção da mistura de concreto.

Em geral, a capacidade de absorção do concreto aumenta com o aumento do teor de filer calcário, devido à predominância do efeito de diluição sobre a aceleração da hidratação (BONAVETTI et al., 2000). A utilização de teores até 25% de FC está condicionada ao uso de baixas relações ag/agl nos concretos, para que a resistência à absorção de agentes agressivos seja aumentada (SUN; CHEN, 2018). O coeficiente de sorvidade é reduzido com o aumento da finura do FC (GHIA SVAND; RAMEZANIANPOUR; RAMEZANIANPOUR, 2015). Ademais, quando o FC é utilizado

em conjunto com uma pozolana, em uma mistura ternária, a permeabilidade do concreto é minimizada consideravelmente (GHRICI, KENAI, SAID-MANSOUR, 2007).

2.2.3 Cinza Volante (CV)

A CV é o tipo de adição mineral mais pesquisado e utilizado, por ser muito disponível em diversos países. Essas cinzas podem ser divididas em duas categorias: 1) as que contêm aproximadamente 10% ou menos de 15% de CaO, denominadas de baixo teor de cálcio, classe F, menos reativas; e 2) cinza de segunda categoria que geralmente contém de 15 a 40% de CaO, sendo classificada de alto teor de cálcio, em geral é mais reativa. Países como China, Índia, Estados Unidos, Rússia, África do Sul e Reino Unido estão entre os maiores produtores de CV de carvão, (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

No Brasil, a CV é abundante e, de acordo com Silva et al. (1999), a Usina Termelétrica de Candiota, RS, produz aproximadamente 1.000.000 toneladas/ano de cinzas, sendo que 80% volantes e 20% pesadas. Essa cinza produzida em Candiota é caracterizada por conter quantidade relativamente alta de SiO₂ e Al₂O₃ e baixa quantidade de óxidos alcalinos, sendo de grande potencial para aplicação em materiais cimentícios (PIRES; QUEROL, 2004).

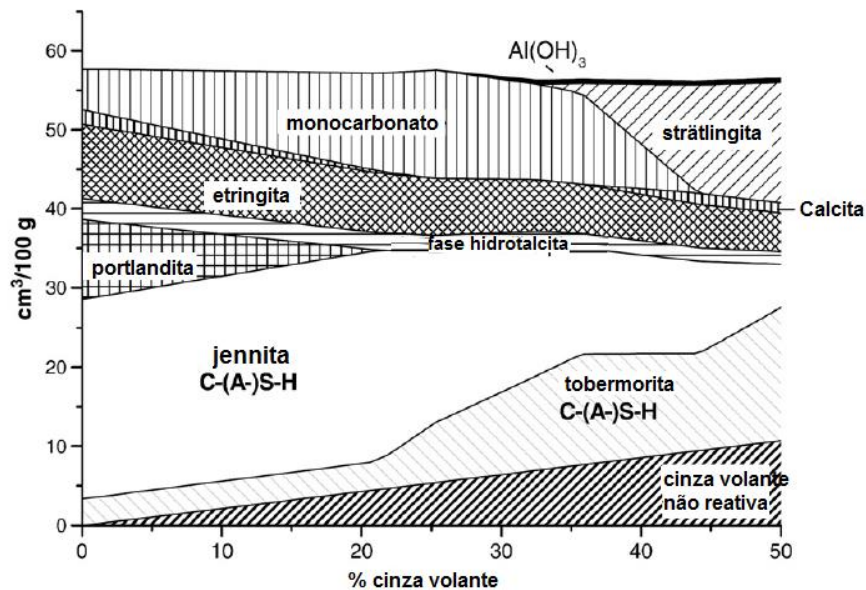
A CV é o principal material pozolânico utilizado no cimento Portland CP IV (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018a). Segundo essa norma, esse cimento pode conter um teor entre 15 e 50% de material pozolânico e entre 0 e 10% de material carbonático.

Por ser um material fino e pozolânico, a CV causa tanto o efeito físico (nucleação, diluição e empacotamento) como o efeito químico (pozolânico) nas misturas cimentícias (DESCHNER et al., 2012). Comprovadamente, a finura (efeito físico de empacotamento e nucleação) é um fator que influi no desempenho da CV, gerando aumento da resistência à compressão e redução da porosidade do sistema (BONDAR, COAKLEY, 2017; CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2005).

No efeito pozolânico, como já comentado, a sílica amorfa da CV reage com o Ca(OH)₂ e forma-se o C-S-H secundário, com o aumento do teor de água quimicamente combinada (PAPADAKIS, 1999). A reação da CV com o cimento provoca a redução da relação Ca/Si (SAKAI et al., 2005) e Ca/(Al+Si) e contém mais Al (GIRÃO et al., 2010; LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011).

Baseados em resultados de modelagem termodinâmica, Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) calcularam os compostos formados com o acréscimo de CV de baixo teor de CaO (Classe F) em misturas com cimento Portland. Os resultados da Figura 6 comprovam que, na presença de moderadas quantidades de CV, ocorrem a desestabilização da portlandita e a formação de C-S-H adicional. Como as cinzas volantes contêm significante quantidade de Al_2O_3 , e pequena quantidade de SO_3 , ocorre um decréscimo de etringita e aumento do conteúdo de AFm. Acima de 40% de CV no cimento, os monocarbonatos e a etringita se tornam instáveis e pode ser formada a Stralíngita. A formação da Stralíngita depende da reatividade da CV, da quantidade de Al_2O_3 e da absorção de Al no C-S-H.

Figura 6 – Modelagem das mudanças na hidratação do cimento com o aumento da mistura de cinza volante, assumindo completa reação do cimento Portland (CaO 60%, SiO₂ 22%, Al₂O₃ 4,6%, Fe₂O₃ 2,7%, MgO 1,9%, Na₂O 0,3%, K₂O 1,0%, SO₃ 3,2%, e CO₂ 3% em peso) e até 50% de adição de cinza volante Classe F (CaO 4,4%, SiO₂ 54%, Al₂O₃ 31%, Fe₂O₃ 4,6%, MgO 0,8%, Na₂O 0,6%, K₂O 0,8%, e SO₃ 0,4% em peso)



Fonte: Adaptado de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

Em termos de reatividade pozolânica, de acordo com Mehta (1989), a reatividade da CV em misturas cimentícias depende da dissolução das estruturas amorfas pelos íons hidróxidos presentes, resultantes da hidratação do cimento, e a CV será tanto mais reativa quanto maior o grau de amorfismo da mesma. Para altos

teores de CV nos concretos pode ocorrer a falta de CH adicional para a continuação das reações pozolânicas, posto que há um teor ótimo de CH para cada tipo de CV (MYADRABOINA; SETUNGE; PATNAIKUN, 2017).

O termo *reatividade pozolânica* inclui dois parâmetros, conforme explica Massazza (1998): a quantidade máxima de CH que a pozolana pode combinar e a taxa que essas combinações ocorrem. É geralmente aceito que a quantidade total de CH combinado depende: 1) da natureza das fases ativas; 2) do teor de pozolana; 3) quantidade de SiO₂; 4) da relação CH/pozolana na mistura; e 5) período de cura. Já a taxa de combinação depende da: 6) área de superfície específica B.E.T. da pozolana; 7) relação ag/agl e 8) temperatura. Massazza (1998) também comprovou que cinzas volantes com baixo teor de Ca misturadas com CH e água formam C-S-H, C₄AH₁₃, C₂ASH₈ e carboaluminatos.

Em relação ao tempo de reação da CV com os produtos de hidratação do cimento é bem estabelecido que, à temperatura ambiente, somente após 7 dias ou mais se inicia a reação, momento em que a Portlandita começa a ser consumida (BAERT et al., 2008; RAHHAL; TALERO, 2004). Antes disso, na fase inicial de hidratação do cimento Portland até 7 dias, os estudos manifestam um domínio do efeito fíler (físico) da CV (DESCHNER et al., 2012; DE LA VARGA et al., 2018).

Esse tempo inicial foi denominado de “período de incubação” da CV por Fraay, Bijen e De Haan (1989), e ocorre devido à forte dependência da quebra das fases amorfas na solução alcalina dos poros. Complementando, em estudo posterior, Sakai et al. (2005) estudaram dois tipos de CVs, uma com 38,2% e outra com 76,6% de teor de amorfismo, visando aprofundar os conhecimentos em relação à influência das fases amorfas da CV na hidratação do cimento. Os autores constataram que: 1) independentemente do teor de amorfismo as CVs não reagem com os produtos da hidratação do cimento até os 7 dias de idade; 2) o teor de amorfismo da CV afeta as reações entre 28 e 270 dias e, portanto, a porosidade da pasta de cimento endurecido; 3) aos 360 dias de idade, a porosidade das pastas de cimento foram similares para ambos os tipos de CV; 4) a hidratação da alita, a longo prazo, foi acelerada e da belita foi retardada.

Todos esses efeitos somados (efeitos físicos e pozolânico) geram aumento da resistência mecânica e durabilidade do composto cimentício. Para teores normais (até 40%) de substituição de cimento por CV, devido aos fatores observados anteriormente, as CVs são conhecidas por aumentarem moderadamente a resistência

à compressão nas idades iniciais e por provocarem maior desenvolvimento das resistências nas idades mais avançadas, acima de 28 dias (JAWED, 1991; LAWRENCE, CYR, RINGOT, 2005; NATH; SARKER, 2011). Para altos teores de CV Classe F, Siddique (2004) obteve resistências menores do que o concreto de referência em misturas, contendo 40%, 45% e 50% de substituição em relação à massa de cimento, mantendo-se constante a relação ag/agl para todas as idades estudadas (7 a 365 dias).

Com base em revisão de literatura, Hemalatha e Ramaswamy (2017) concluíram que as cinzas volantes no estado natural, em geral não são capazes de melhorar a resistência à compressão se utilizadas em teores acima de 35% nos concretos. Porém, dependendo da classificação da CV e da finura, pode haver aumento das resistências mesmo para teores ainda maiores.

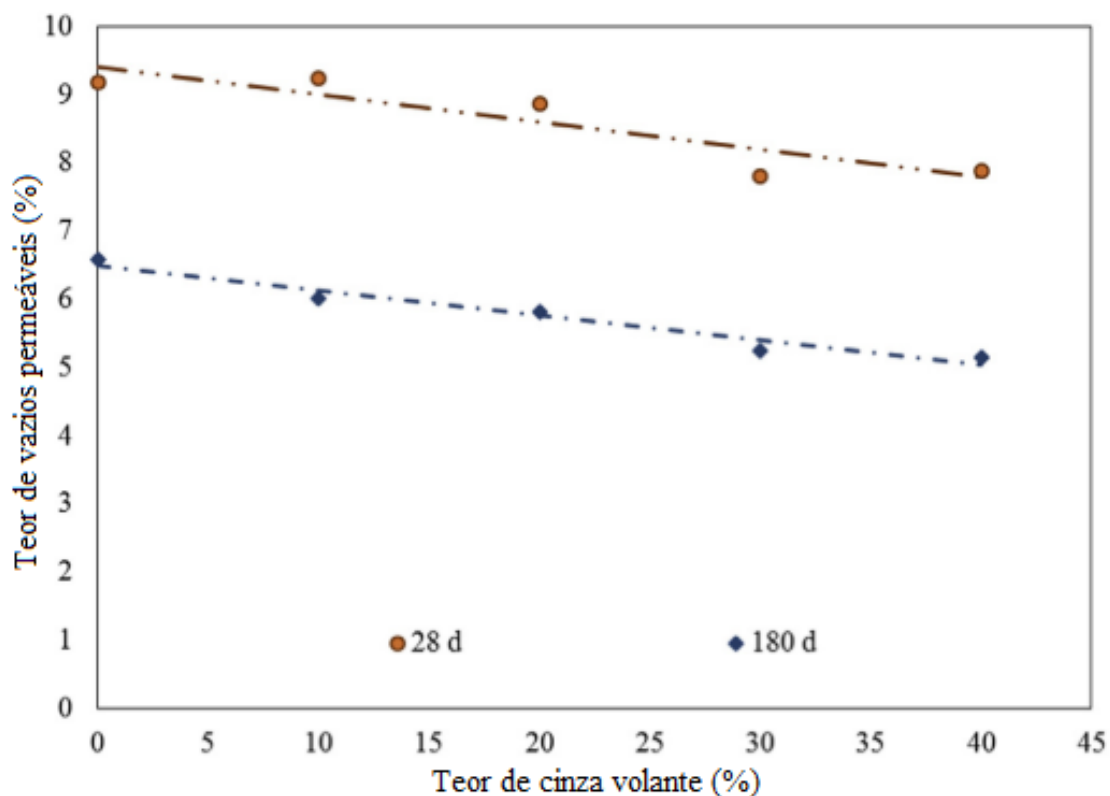
As cinzas volantes Classe F atuam na mitigação da reação álcali-agregado e aumentam a resistência ao ataque de sulfatos. Em relação à retração, os estudos reportaram tanto redução como aumento, a depender do tipo e nível de substituição de cimento por CV (HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017).

Mccarthy e Dhir (2005) analisaram as propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos com teores de até 45% de CV e baixo teor de CaO (Classe F) nas idades iniciais (até 28 dias), sendo que a relação ag/agl foi variável. Os resultados indicaram que, em quase todos os casos, foi alcançado um desempenho semelhante, ou melhor, com o elevado volume de CV no concreto. Em relação à permeabilidade ao ar houve redução entre 20% e 40% nas taxas de permeabilidade ao ar dos concretos com CV.

Arya, Buenfeld e Newman (1990) constataram que a CV tem a capacidade de fixar íons cloretos na razão direta do teor de substituição, porque tem maior capacidade de absorvê-los do que o C₃A. Em estudo posterior, Dhir, El-Mohr e Dyer (1997) concluíram que a capacidade de ligação dos cloretos aumenta com o teor de cinza volante até um limite de 50% de CV. Depois desse teor há um declínio da capacidade de fixação dos cloretos. Thomas e Bamforth (1999) mostraram que a incorporação de CVs e escória granulada de alto-forno podem ter pouco impacto nas propriedades de transporte nas idades iniciais até 28 dias, mas podem levar a uma diminuição significativa em longo prazo (até oito anos), levando a um aumento expressivo na vida útil da estrutura de concreto.

Em estudo atual, Saha (2018) verificou uma redução gradual do volume de vazios permeáveis com o aumento do teor de substituição de cimento, em misturas contendo até 40% de CV classe F mantendo-se constante a relação a/c, tanto aos 28 como aos 180 dias, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Efeito da CV no volume de vazios permeáveis



Fonte: Adaptado de Saha (2018).

As CVs classe F em geral não devem ser utilizadas em teores acima de 40% sem tratamento prévio, pois podem causar redução da resistência e durabilidade, mesmo em idades mais avançadas (HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017; SIDDIQUE, 2004), podendo, entretanto, proceder à compensação pela diminuição da relação a/c. Em relação à durabilidade, em geral as CVs classe F atuam melhorando a durabilidade do concreto, principalmente em relação à reação álcali-agregado, embora conjuntamente reduzam a permeabilidade e possuam maior resistência aos ataques agressivos externos (MONTEIRO et al., 1997).

2.2.4 Cinza de casca de arroz (CCA)

A produção mundial de arroz com casca, em 2018, foi de aproximadamente 769,9 milhões de toneladas, sendo o Brasil o maior produtor de arroz da América do Sul (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2018). No Brasil, na safra 2018/2019, foram 11,7 milhões de toneladas de arroz, de acordo com Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2019). Conforme o Instituto Riograndense do Arroz (IRGA), no Rio Grande do Sul a produção de arroz na safra 2017/2018 foi de 8,5 milhões de toneladas e há expectativa de aumento da produção, anualmente (INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ, 2018). A casca de arroz é um subproduto agrícola altamente energético. Cada 1000 kg de arroz produzem 200 kg de casca, cuja combustão gera 40 kg de cinza (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na Tabela 1 foi realizada uma estimativa de produção de cinza da casca de arroz, considerando que toda a casca produzida fosse queimada.

Tabela 1 – Valores estimados de produção anual de casca e cinza de casca de arroz no Brasil e no mundo

Produção	Ano	Arroz (t)	Casca (t)	Cinza (t)
Mundial	2018	769.900.000	153.980.000	30.796.000
Brasil	2018/19	11.700.000	2.340.000	468.000
RS	2017/18	8.500.000	1.700.000	340.000

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Porém, no Rio Grande do Sul, nem toda a casca de arroz é queimada e, segundo a Secretaria de Minas e Energia do Rio Grande do Sul, a casca de arroz tem sido utilizada em locais de incubação de frango, na indústria do cimento e como fertilizante (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016). Mesmo assim, esses descartes não têm capacidade para disposição de toda a casca produzida, sendo, então, recomendado utilizar a casca de arroz para a produção de energia.

Devido à alta capacidade energética da casca de arroz, várias usinas de biomassa que utilizam esse resíduo foram implantadas no Rio Grande do Sul. Conforme dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) existem oito usinas de biomassa da casca de arroz no Brasil, sendo que cinco estão no estado do Rio

Grande do Sul. Todas geram cerca de 30 MW de energia anualmente e representam 0,03% do total da produção energética do País (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2014). As cascas queimadas nessas usinas de pequeno porte geram grandes quantidades de cinza de casca de arroz (CCA), com boa atividade pozolânica.

O gerenciamento de resíduos agrícolas ou agroindustriais é um problema ambiental muito recorrente em diversas esferas de produção. Para a Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente (FEPAM), resíduos como a casca e a cinza da casca de arroz são caracterizados como fontes de poluição e contaminação, que podem impactar o meio ambiente quando passíveis de ações inadequadas de gerenciamento (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE, 2011). Por isso a utilização desses resíduos em materiais a base de cimento Portland é vista como uma solução positiva, do ponto de vista ambiental. Além disso, ao substituir o clínquer de cimento Portland em uma mistura cimentícia, a emissão de dióxido de carbono na atmosfera responsável pelo aquecimento global é reduzido.

O aproveitamento da CCA, rica em sílica reativa, em substituição ao cimento em misturas binárias e ternárias, melhora o desempenho do concreto em termos de resistência à compressão e durabilidade, devido ao efeito físico e químico (pozolânico) proporcionado por essa cinza. Como no caso da CV, um dos fatores determinantes da reatividade química da CCA é o teor de amorfismo, sendo que esse é dependente da temperatura de queima da casca de arroz (AL-KHALAF; YOUSIFT, 1984).

Em estudo posterior, Mehta (1992) , apresentou uma revisão das características físico-químicas da CCA e dos efeitos das condições de queima da casca de arroz nas propriedades pozolânicas. O autor concluiu que, em condições controladas de tempo e temperatura de queima, é possível manter a sílica na fase amorfa e com alta porosidade interna, indicada pela área específica de 50 a 100 m²/g, sendo que, dessa forma, ela é considerada altamente reativa e qualificada para uso em concretos. O autor complementou, ainda, que não existe outro material pozolânico, incluindo a sílica ativa, que contribua para a resistência nas primeiras idades (de 1 a 3 dias) como a CCA.

Os resultados positivos obtidos nas pesquisas com CCA em relação ao desempenho mecânico e de durabilidade geralmente são creditados ao efeito químico (pozolânico), devido à grande presença de sílica amorfa que reage com o hidróxido de cálcio (CH), proveniente das reações de hidratação, e forma silicatos do tipo C-S-

H (C-S-H gel) (YU et al., 1999a, 1999b; ZHANG, LASTRA, MALHOTRA, 1996). Uma evidência trazida por Yu et al. (1999b) a partir de análises de difração de raios X (DRX) é que, na presença de água, a CCA reage com o Ca(OH)_2 para formar o C-S-H gel do tipo $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\text{xH}_2\text{O}$.

A reatividade da CCA também está relacionada à sua estrutura porosa. A absorção de água livre na estrutura porosa da CCA permite que íons Ca^{2+} se difundam para as partes internas das partículas da CCA e aumentem a reatividade pozolânica (VAN et al., 2013).

A formação do C-S-H gel proveniente das reações pozolânicas depende de diversos fatores, entre eles, o teor de CCA na mistura cimentícia. Chopra, Siddique e Kunal (2015) analisaram, por meio de DRX, amostras com 0%, 10%, 15% e 20% de CCA e verificaram uma maior formação de C-S-H gel nas misturas com 10% e 15% de CCA, para 20% de CCA houve redução da quantidade de C-S-H formado e redução nas resistências. Rêgo et al. (2015) observaram que, tanto uma CCA com baixo teor de sílica (<20%), como uma CCA com alto teor de sílica (>80%), apresentaram forte consumo de Ca(OH)_2 devido às reações pozolânicas. Esse comportamento leva a uma redução da razão C/S no C-S-H formada nas misturas com CCA.

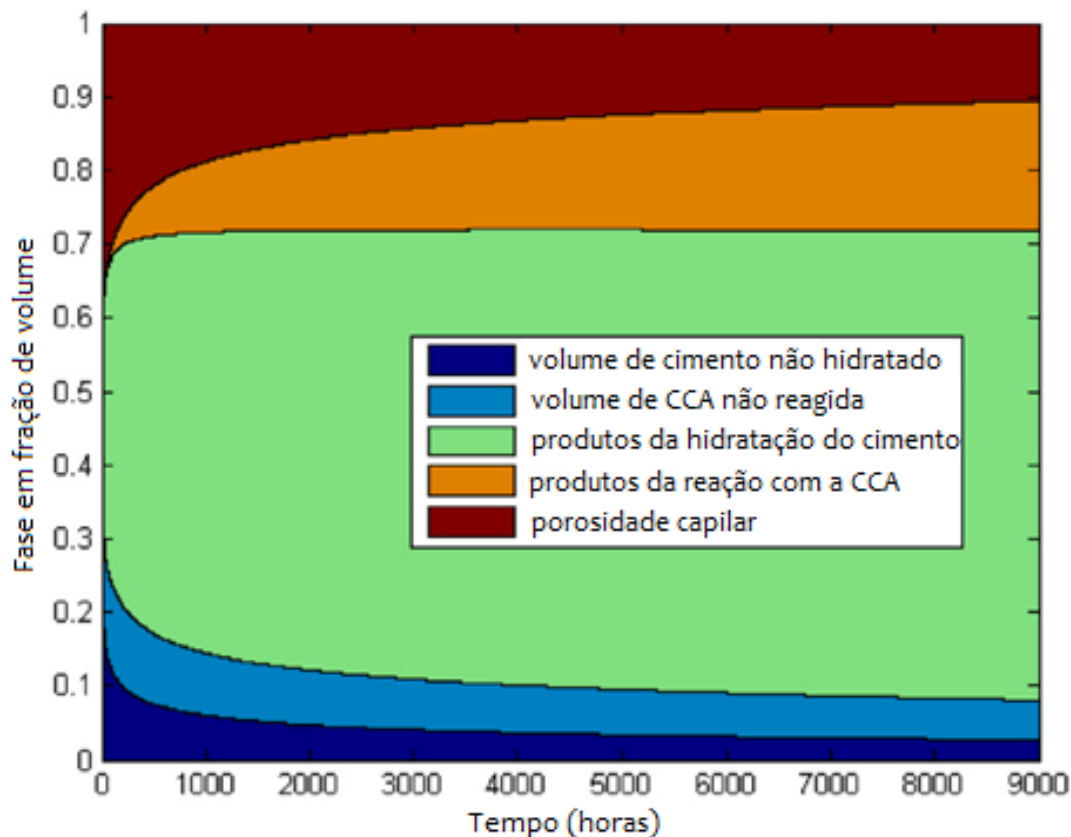
Park, Kwon e Wang (2016) desenvolveram um modelo analítico para simular a hidratação de misturas contendo cimento e CCA, avaliando a influência de fatores como relação a/c, teor de substituição de CCA, água absorvida nos poros internos da CCA, a finura (tamanho médio de partículas) e o conteúdo de sílica amorfa conforme mostra a

Figura 8. Os autores também descobriram que, em comparação com a pasta de cimento Portland, o grau de hidratação do cimento nas misturas cimento-CCA é melhorado devido ao efeito de diluição. Esse efeito de diluição, segundo os autores, é uma consequência da substituição de cimento pela adição mineral, resultando em aumento da relação a/c.

Em revisão recente sobre hidratação e microestrutura de misturas cimentícias com CCA, Christopher, Bolatito e Ahmed (2017) notaram que há uma conclusão conflitante sobre o efeito da CCA na taxa inicial de hidratação, sendo que alguns autores constataram aumento (FENG et al., 2004), e outros redução (TUAN et al., 2011) da hidratação nas idades iniciais. Christopher, Bolatito e Ahmed (2017) entendem que essa diferença é devido a diferentes relações a/c utilizadas pelos diversos autores.

Apesar disso, vários autores percebem aumento das resistências nas idades iniciais das misturas com CCA, sendo comparada, em muitos casos, com a sílica ativa. Zunino e Lopez (2016), por exemplo, comprovaram que a contribuição da CCA em termos de resistência à compressão é mais efetiva nas idades iniciais (de 50%) do que nas idades finais (de 25%). Le, Nguyen e Ludwig (2014) compararam o desempenho da CCA com o da sílica ativa e perceberam que a resistência à compressão de concretos com 10 e 15% de CCA foram similares aos com 10% de sílica ativa aos 3, 7 e 28 dias.

Figura 8 – Volume de fases hidratadas em misturas cimento-CCA com relação a/c 0,40 e 20% de substituição



Fonte: Adaptado de Park, Kwon e Wang (2016).

Na comparação de CCAs com teor de amorfismo entre 58 e 64% com uma CV de baixo teor de cálcio (Classe F), misturas cimentícias com CCA obtiveram coeficientes de reatividade ($k=0,8$) maiores do que a CV até os 28 dias ($k=0,5-0,7$), (ANTIOHOS; PAPADAKIS; TSIMAS, 2014).

O desenvolvimento da resistência de concretos com CCA em idades mais avançadas, até 91 dias, foi estudado por Sensale (2006). Duas porcentagens de substituição de cimento por CCA foram utilizadas, 10% e 20%, e dois tipos de CCA, uma sem queima controlada e outra com controle de queima. As duas CCAs proveram ganhos de resistência até 91 dias em relação ao concreto de referência, para os dois níveis de substituição.

Venkatanarayanan e Rangaraju (2015) compararam o efeito da incorporação de até 15% CCA de baixo teor de carbono moída (URHA), não moída (GRHA) e sílica ativa (SF) em substituição em massa de cimento nas propriedades e desempenho de pastas, argamassas e concretos. A partir dos resultados os pesquisadores perceberam que a adição de URHA nas misturas de cimento Portland aumentou a sua consistência normal, tempo de início e fim de pega, depleção de hidróxido de cálcio, resistência à compressão, resistência à tração e à flexão na ruptura, em comparação com as misturas de referência. A fluidez e a permeabilidade a íons cloretos das misturas diminuíram de forma significativa com a adição de URHA, sendo que o desempenho em relação à durabilidade dos concretos com CCA moída foi comparável à de misturas com sílica ativa.

O Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto (GEPECÓN) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) possui uma vasta gama de estudos com a utilização da CCA, tanto no estado natural (sem beneficiamento por moagem), como beneficiadas por moagem nas misturas cimentícias. Dentre os trabalhos, citam-se: Vagheti (1999), Moraes (2001), Frizzo (2001), Cervo (2001), Missau (2004), Hoppe (2005), Hoppe (2008), Duarte (2008), Pedrozo (2008), Meira (2009), Martinelli Júnior (2010), Mostardeiro Neto (2011), Cezar (2011), Trindade (2011), Trindade (2012), Tasca (2012), Silva (2012), Sokolovicz (2013), Nunes (2014) e Mazza (2015).

Da análise desses trabalhos do grupo GEPECÓN percebe-se a tendência de utilização de um teor máximo de 15% da CCA *in natura*. Para concretos expostos a agentes agressivos é essencial a verificação da reação álcali-sílica para atestar a empregabilidade de CCA natural ao concreto. Já a CCA moída foi classificada como inócua em relação à reação álcali-agregado por Trindade (2011). Os trabalhos do grupo consideraram satisfatório o desempenho dos concretos com CCA moída, para teores, em geral, de até 25%. Analogamente, Sua-iam e Makul (2014) fizeram uma análise da incorporação de altos teores de CCA e verificaram redução das resistências à compressão para teores acima de 25%.

Em relação ao uso de CCA, um fator importante a ser analisado antes da sua utilização é a ocorrência da reação álcali-sílica (RAS). Vários estudos verificaram aumento dessa reação expansiva em misturas cimentícias contendo CCA. Trindade (2015) considerou a CCA altamente reativa frente a RAS, pois as expansões elevaram-se com o aumento do teor de adição à mistura para até 25% de substituição de cimento no ensaio em barras de argamassa, sendo que foi utilizado agregado não reativo (areia normal brasileira segundo NBR 7214 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982). Todavia, essa reação deletéria com a presença de CCA pode ocorrer tanto com agregado reativo, como não reativo, conforme verificado por Guillante et al. (2019). Os autores constataram aumento da expansão em misturas com 20% de substituição de cimento por CCA, independentemente do tipo de agregado.

No Brasil, o ensaio para verificação da ocorrência de agregado reativo é normatizado pela NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008), composta por seis partes, e que estabelece quais procedimentos devem ser realizados para a investigação da reação sempre que houver a possibilidade de ocorrência da mesma. Adorno et al. (2018) realizaram estudo em barras de argamassa de acordo com NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008), utilizando um agregado granítico moído com histórico de reatividade frente à RAS e analisaram a mitigação da RAS em misturas de cimento com diferentes adições minerais para teores de até 10% de substituição. Os resultados revelaram um aumento da RAS nas misturas com CCA.

Por outro lado, Silva, Tashima e Akasaki (2007) e Silveira (2007) perceberam redução da expansão pela RAS em amostras de argamassa com CCA. Silveira (2007) concluiu que o efeito da incorporação de CCA na redução da expansão está relacionada ao tipo de cinza, ao tipo de agregado e ao teor de cinza utilizado.

Na comparação entre a CCA natural e a CCA moída, Isaia et al. (2017) observaram expansão maior do que o limite estabelecido (0,19% após 30 dias) em misturas com CCA natural pelo método acelerado em barras de argamassa. Porém, nas misturas com CCA moída, a expansão ficou abaixo de 0,19% após 30 dias.

A utilização de misturas ternárias de cimento, CCA e outra adição mineral mitigadora da RAS pode ser uma solução para a minimização dessa reação expansiva. Ramjan, Tangchirapat e Jaturapitakkul (2018) perceberam redução da expansão causada por RAS em misturas ternárias de CCA com cinza de combustível

de óleo de palma em relação às misturas com apenas CCA. Sensale e Viacava (2018) igualmente analisaram a reação álcali-silica de misturas ternárias com 5% de FC e até 30% de CCA pelo método acelerado em barras de argamassa e observaram que as misturas ternárias não desenvolveram a reação para o cimento utilizado, sendo que as expansões foram menores do que 0,10% até 28 dias.

Assim, é possível pressupor que a CCA tem potencial para causar a RAS. Tal fato depende, principalmente, das características físicas e químicas da cinza, além do teor de utilização da mesma na mistura cimentícia. A presença de agregado reativo frente a RAS, em conjunto com a adição de CCA, pode maximizar o efeito da reação deletéria, entretanto, o uso de outra adição mineral em uma mistura ternária pode minimizar a expansão.

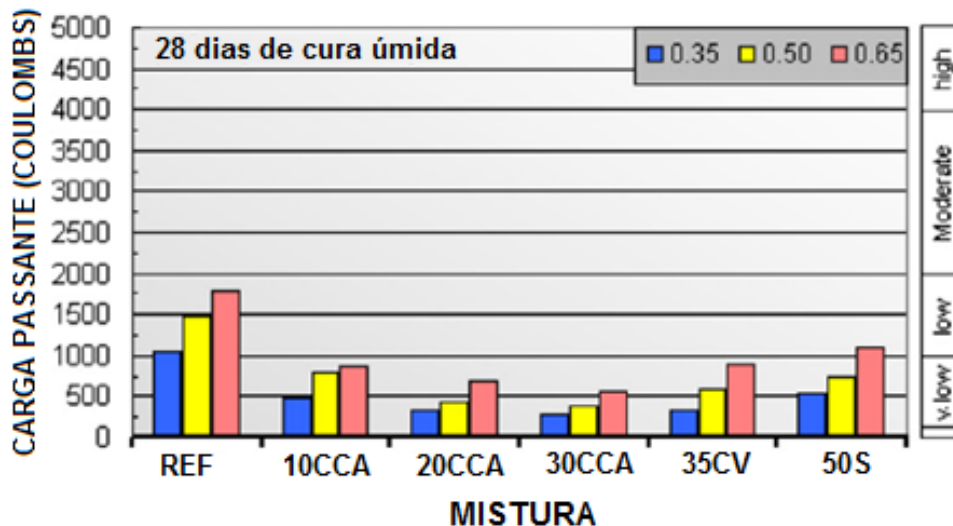
Em relação à durabilidade, misturas de concreto com CCA apresentam, em geral, redução da permeabilidade (CHINDAPRASIRT; RUKSON, 2015). Balapour, Ramezaniapour e Hajibandeh (2017) verificaram uma redução significativa da absorção capilar, mesmo para baixos teores de substituição de cimento por nano e micro CCA (entre 2,5% e 15%). A porosidade e o coeficiente de absorção de água do concreto diminuem minimamente com o aumento da % de CCA principalmente se finamente moída (FERRARO, NANNI, 2012; GIVI et al., 2010).

Gastaldini et al. (2010) avaliaram a influência do tempo de cura na resistência à penetração de cloretos em concretos contendo adições minerais (CCA, escória granulada de alto-forno e CV), com diferentes relações ag/agl (0,35, 0,50 e 0,65). Os autores observaram que o aumento do período de cura de 3 para 28 dias reduziu drasticamente os valores de Coulomb passantes para todas as misturas investigadas. As misturas com CCA foram as que obtiveram as melhores resistências à penetração de cloretos, comparativamente às demais misturas, sendo que o aumento do teor de CCA reduziu os valores passantes de Coulomb, conforme mostra a Figura 9. Isso demonstra a alta reatividade da CCA que reduz a penetração de agentes agressivos na pasta de cimento hidratado.

Em alguns casos, misturas de cimento com CCA foram comparadas a misturas com sílica ativa em relação à resistência à penetração de agentes agressivos, como no trabalho de Le, Nguyen e Ludwig (2014). Os autores perceberam que misturas de concreto com 15 e 20% de CCA tiveram desempenho similar àqueles com 10% de sílica ativa. Da mesma maneira, Gastaldini et al. (2014) perceberam que, após 365 dias de exposição ao ar em laboratório, os concretos com substituição parcial de

cimento Portland com teores de CCA de cor clara (baixo teor de carbono) entre 5% e 10% exibiram valores de retração total semelhantes aos de concretos contendo 5% e 10% de sílica ativa.

Figura 9 – Total de Coulomb passantes aos 91 dias para todas as misturas estudadas de acordo com relação ag/agl e tempo de cura.

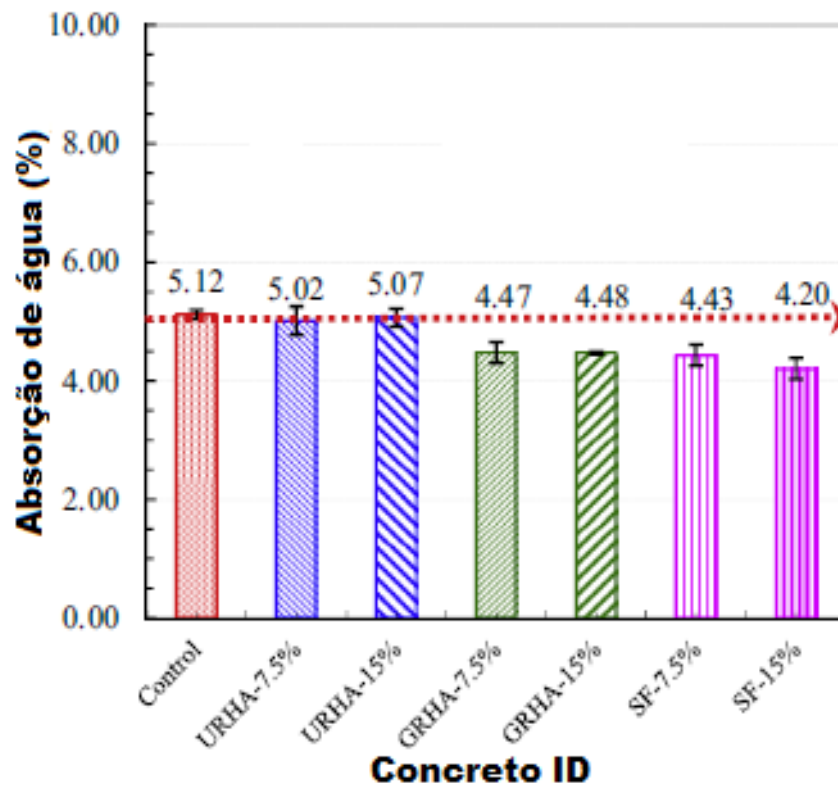


Fonte: Adaptado de Gastaldini et al. (2010).

Legenda: (REF) - mistura de referência; (10CCA) - mistura com 10% de CCA; (20CCA) - mistura com 20% de CCA; (30CCA) - mistura com 30% CCA; (35CV) - mistura com 35% de CV; (50S) - mistura com 50% de escória granulada de alto-forno. A escala a direita mostra a classificação de acordo com (ASTM C1202, 1991) das misturas de acordo com a penetração de cloretos.

Venkatanarayanan e Rangaraju (2015) compararam o efeito da incorporação de CCA de baixo teor de carbono moída (GRHA), não moída (URHA) e sílica ativa (SF) nas propriedades e durabilidade de concretos. Os autores perceberam uma diminuição significativa na absorção de água e permeabilidade das misturas com a adição de GRHA após 56 dias de cura. A Figura 10 mostra os resultados de absorção de água das diferentes misturas.

Figura 10 – Absorção de água de diferentes misturas com CCA e sílica ativa após 56 dias de cura



Fonte: Adaptado de Venkatanarayanan e Rangaraju (2015).

Legenda: (Control) - concreto de referência sem adições; (URHA-7,5%) - mistura de concreto com 7,5% de CCA não moída; (URHA-15%) - mistura de concreto com 15% de CCA não moída; (GRHA-7,5%) - mistura de concreto com 7,5% de CCA moída; (GRHA-15%) - mistura de concreto com 15% de CCA moída; (SF-7,5%) - mistura de concreto com 7,5% de sílica ativa; (SF-15%) - mistura de concreto com 15% de sílica ativa.

Por fim, pondera-se que a CCA melhora o desempenho em relação à microestrutura e propriedades mecânicas do concreto, em especial quando finamente moída, devido preponderantemente ao efeito pozolânico e à formação do C-S-H gel. Para sua utilização em misturas cimentícias é sempre importante a verificação prévia da reação álcali-agregado, para atestar a não reatividade ou tomar medidas para mitigação da RAS como utilização de CV em misturas ternárias, por exemplo.

2.2.5 Efeito sinérgico entre adições minerais

Os efeitos físicos e químicos foram discutidos por adição mineral nos itens anteriores para ressaltar as particularidades de cada adição mineral na mistura binária com cimento Portland. Nesse item, é abordado especificamente o efeito sinérgico que

ocorre quando são adicionadas duas ou mais adições minerais em conjunto com o cimento nas misturas ternárias.

As investigações sobre o efeito sinérgico entre CV e CCA, e mesmo entre material carbonático (FC) e CV ou CCA, ainda são incipientes, ou seja, há reduzida literatura sobre o assunto até o momento. Os poucos estudos publicados, em geral, abordam somente o efeito na resistência mecânica e durabilidade. Dentre as investigações que se destacam na área para análise do efeito sinérgico entre pozolanas (CV e CCA ou entre CVs) pode-se citar as de Isaia, Gastaldini e Moraes (2003), Chindaprasirt e Rukzon (2008), Antiohos, Papadakis e Tsimas (2014), Sua-iam e Makul (2014), Sathawane, Vairagade e Kene (2013) e Ha, Siewert e Ludwig (2012). E outras analisaram o efeito sinérgico entre material carbonático e pozolana, como nos trabalhos de Yilmaz e Olgun (2008), De Weerd et al. (2011b), Dave et al. (2016), Jung et al. (2018), entre outros.

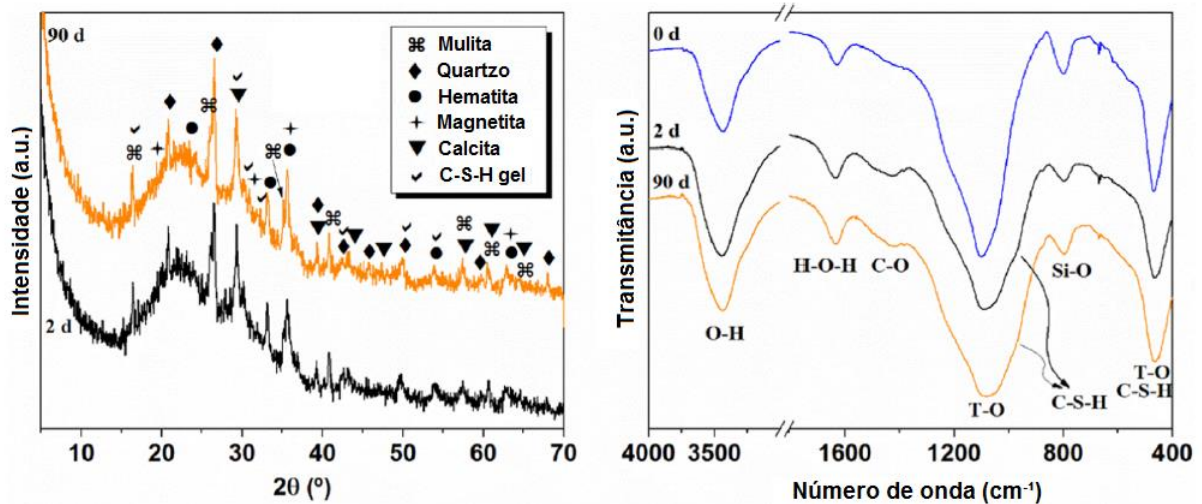
Medina et al. (2018) caracterizaram misturas ternárias de cimento com CV e CCA em relação à microestrutura com base em resultados de DRX e FTIR e observaram que o principal produto da reação pozolânica em misturas cimentícias contendo CV e CCA, tanto aos 2 como aos 90 dias, foi o C-S-H gel. Porém, também encontraram picos de mulita, calcita, quartzo e hematita, como mostra a Figura 11. Na análise de microestrutura por meio de microscopia eletrônica de varredura, os autores observaram redução da relação C/S (cálcio/sílica) nas misturas com as adições minerais, sendo que a zona de transição era composta principalmente por C-S-H gel, placas alongadas de Portlandita (CH) e etringita cristalina, semelhante à agulha (Aft). Nas condições estudadas por Medina et al. (2018), o teor de substituição ótimo foi de 15% de CCA + CV para as propriedades estudadas. Para teores mais elevados as sinergias estavam presentes, porém em menor grau.

Com base em análise de microscopia eletrônica de varredura, Sua-iam e Makul (2014) notaram a presença preponderante de silicato de cálcio hidratado C-S-H ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Aft) nas misturas de cimento com CCA e CV.

A utilização de mistura ternária de cimento com CV e CCA, em geral significa melhorar a resistência à compressão em idades avançadas (CHINDAPRASIRT; RUKSON, 2008; ISAIA, GASTALDINI, MORAES, 2003, LE; LUDWIG, 2016). HA, Siewert e Ludwig (2012) notaram que a combinação de CV e CCA em misturas de concreto auto-adensáveis de alto desempenho (com a/c 0,26) aumentou a resistência

à compressão nas idades mais avançadas (56 dias) em relação ao concreto de referência e à mistura binária com CV.

Figura 11 – Resultados da reação pozolânica aos 2 e 90 dias (a) DRX (b) FTIR

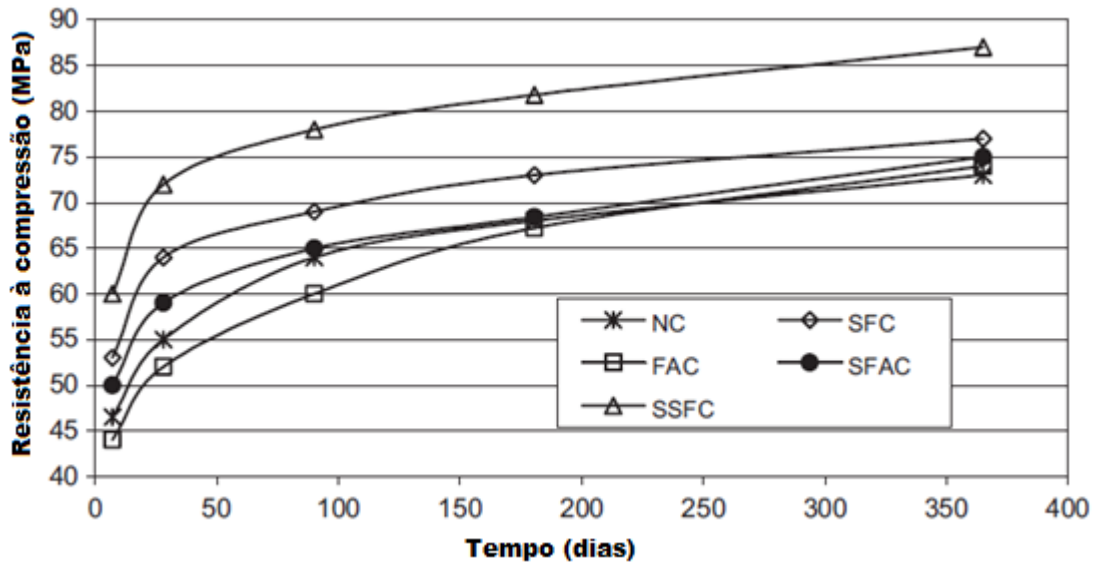


Fonte: Adaptado de Medina et al. (2018).

Em contrapartida, Sathawane, Vairagade e Kene (2013) fizeram análise do efeito combinado entre CCA e CV em concretos com 30% de substituição, variando as proporções entre CCA e CV, e obtiveram resistências à compressão menores do que a do concreto de referência em todas as misturas ternárias investigadas. Na comparação somente entre as ternárias, a que obteve as maiores resistências (compressão, tração e flexão) em relação às demais foi a mistura com 22,5% de CV e 7,5% de CCA.

Ainda em relação ao efeito sinérgico entre pozolanas, Gonen e Yazicioglu (2007) analisaram a influência, a curto e longo prazo, da adição de pozolanas (CV e sílica ativa) em misturas binárias e ternárias nas propriedades mecânicas de concretos e registraram um leve aumento da resistência à compressão axial nas misturas com CV em relação ao concreto de referência. Um aumento ainda mais significativo de resistência foi observado nas misturas ternárias de CV com sílica ativa, como pode ser observado na Figura 12. Nochaiya, Wongkeo e Chaipanich (2010) observaram um aumento de até 145% da resistência à compressão de sistemas ternários de CV com sílica ativa em relação às misturas com apenas CV.

Figura 12 – Resistência à compressão do concreto com adições minerais a 7, 28, 90, 180 e 360 dias



Fonte: Adaptado de Gonen e Yazicioglu (2007).

Legenda: (NC) - concreto de referência sem adições; (SFC) - 10% sílica ativa; (FAC) - 15% CV; (SFAC) - 20% CV+10% sílica ativa; e (SSFC) - 10% sílica ativa e uso de superplastificante.

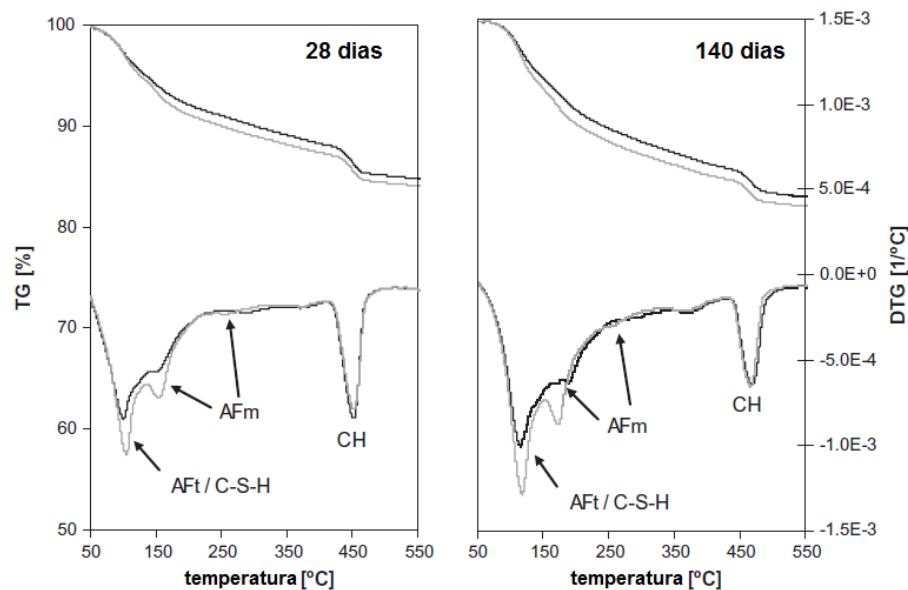
Diversos autores igualmente verificaram uma relação sinérgica entre material carbonático (FC) e a cinza volante (CV). Yilmaz e Olgun (2008) compararam o desempenho de misturas binárias com CV de baixo teor de cálcio (20% de substituição em massa) e ternárias de CV com FC (com 15% CV mais 5% FC) em misturas de argamassa, mantendo-se constante a relação ag/agl em 0,50. Foram utilizados dois tipos de FC - um calcítico e outro dolomítico. Os autores constataram que a incorporação de FC (tanto o calcítico como o dolomítico) em misturas com cimento, para um mesmo teor de substituição, resultou em maiores resistências à compressão das argamassas em comparação às misturas com apenas CV. Apesar disso, com base em análises de DRX e FTIR, os autores perceberam que o consumo de CH foi maior nas misturas binárias de cimento com CV.

Na mesma linha de pesquisa de efeitos combinados entre FC e CV está o trabalho de De Weerd et al. (2011b). Os pesquisadores compararam o desempenho de misturas com 35% de substituição de cimento por CV e com 30% de CV mais 5% de FC (substituição de 5% de CV por FC). Os autores perceberam que aos 28 e 140 dias as misturas contendo 30% de CV e 5% de FC, além de obterem maior resistência do que a mistura com apenas CV, também tiveram aumento do teor de água

quimicamente combinada (maior teor de C-S-H) e, levemente, um menor teor de CH, como pode ser observado na Figura 13. A diminuição do CH com menos CV observada aos 28 dias ocorre devido ao efeito sinérgico entre o FC e CV.

De Weerd et al. (2011b) concluíram que o efeito sinérgico entre FC e CV deve-se à interação do FC com os aluminatos da hidratação do cimento, levando à formação de mono ou hemicarboaluminatos, ao invés de monosulfoaluminatos e estabiliza a etringita. Isso leva a um aumento no volume de hidratos e a uma consequente diminuição da porosidade e aumento da resistência. As cinzas volantes, por outro lado, fornecem aluminatos adicionais ao sistema, amplificando o efeito mencionado do FC na mistura cimentícia.

Figura 13 – Termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) para 65% cimento + 35% CV (linha escura) e 65% cimento + 30% CV + 5% FC (linha clara) depois de 28 e 140 dias de cura.

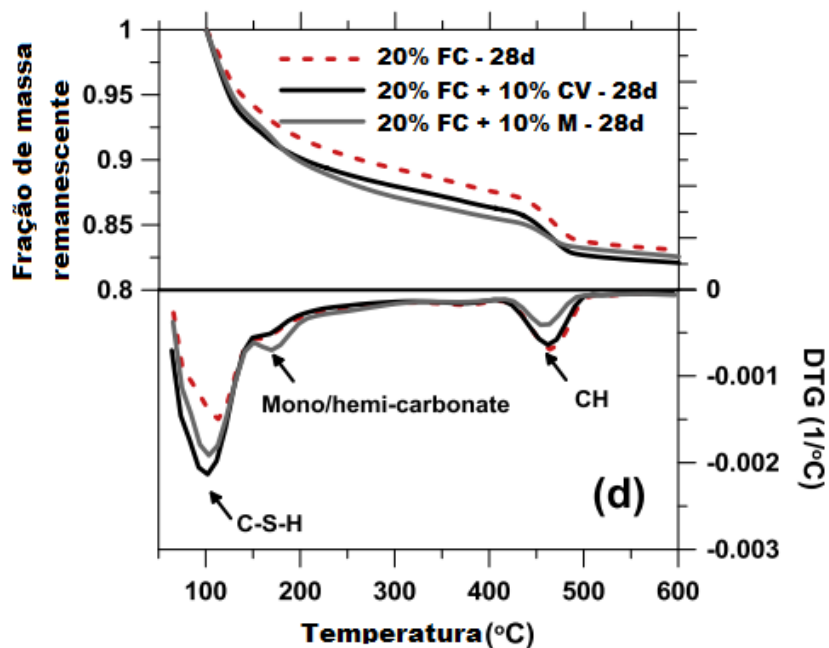


Fonte: Adaptado de Weerd et al. (2011b).

Vance et al. (2013) realizaram o estudo da hidratação e do desenvolvimento da resistência em misturas binárias e ternárias de cimento com FC, CV e metacaulim. A mistura ternária de metacaulim com 10% de FC resultou em maiores resistências do que as binárias correspondentes para um mesmo nível de substituição de cimento. Por meio da análise térmica diferencial, os autores perceberam que, após 28 dias de cura, houve uma maior formação de C-S-H (maior teor de água quimicamente

combinada) na mistura ternária com 20% de FC e 10% de CV. Entretanto, não às custas de maior consumo de CH, já na ternária com 20% de FC e 10% de metacaulim houve menor formação de C-S-H do que a anterior e maior consumo de CH, como mostra a Figura 14.

Figura 14 – Curvas TG e DTG aos 28 dias da mistura binária com 20%FC e ternárias de 20% FC + 10% CV e 20% FC + 10% Metacaulim aos 28 dias.



Fonte: Adaptado de Vance et al. (2013).

Deschner et al. (2012) e Gao, Yu e Brouwers (2015) também verificaram maior teor de água quimicamente combinada (H) em misturas ternárias de FC com CV, mesmo sem maior consumo de CH dos que as respectivas misturas binárias. Deschner et al. (2012) atribuíram o maior teor de H à estabilização da etringita e monocarbonato. Gao, Yu e Brouwers (2015), com base em análises de DRX, depreenderam que a adição do FC não leva à formação de produtos de hidratação adicionais, explicando o fenômeno de aumento do C-S-H pelo aumento dos locais de nucleação fornecidos pelas partículas de FC, promovendo a formação de géis hidratados que refinam a estrutura dos poros. Com base em análise de TG, Thongsanitgarn et al. (2014) evidenciaram a reação entre FC com o cimento ou CV devido à redução no teor de CaCO_3 .

No caso de misturas ternárias de FC e CCA houve ganhos de resistência em relação às respectivas misturas binárias a depender da proporção entre as adições (JUNG et al., 2018; SENSALÉ; VIACAVA, 2018). Jung et al. (2018) compararam misturas binárias de CV com misturas ternárias de FC e CCA e perceberam melhoria nas propriedades químicas e morfológicas (maior teor de água quimicamente combinada e maior consumo de CH), que levaram a maiores resistências à compressão aos 28 dias e redução da permeabilidade nas ternárias. Na análise de DRX das misturas estudadas, os autores perceberam picos de alta intensidade de C-S-H (Ca_2SiO_4) e C-A-S-H ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$), maiores do que os picos observados nas misturas binárias com CV (Figura 15).

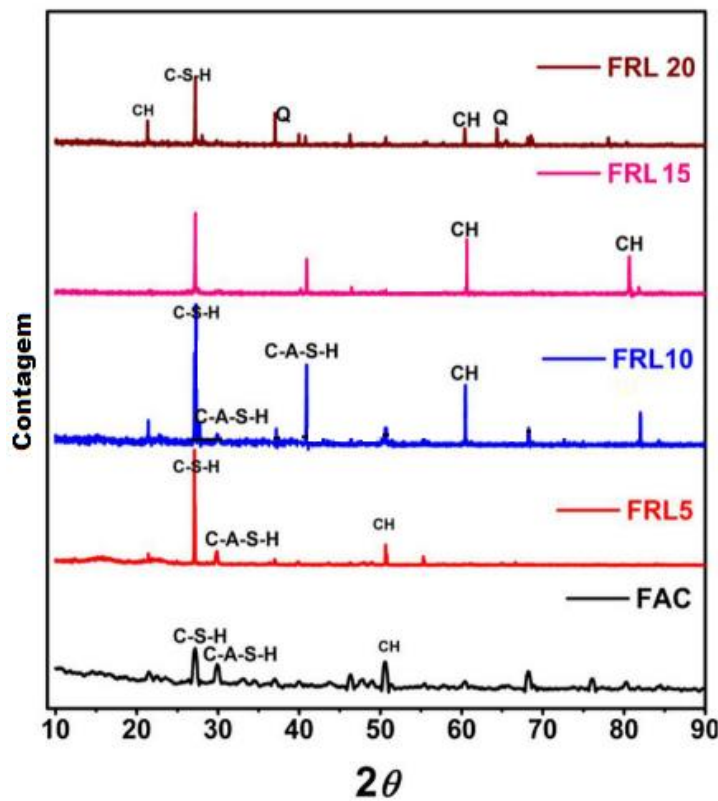
Sensale e Viacava (2018) validaram que misturas ternárias com teores entre 5% e 30% de CCA e apenas 5% de FC atingiram os requisitos normativos (químico, físico e mecânico) para CP 40¹. Com base em análises de DRX, os autores certificaram a redução do teor de CH nas misturas ternárias com um claro aumento do teor de C-S-H gel, sendo que o valor mais alto de C-S-H foi observado para a mistura com 30% de CCA e 5% de FC.

Em relação à durabilidade, a utilização de mistura ternária de cimento com FC e CV resultam em maior resistência à penetração de agentes agressivos em comparação com mistura de referência ou com apenas FC, como observado por Celik et al. (2015). Contudo, as misturas binárias com CV foram as que apresentaram menores teores de absorção de água do que as misturas ternárias de FC mais CV (CELİK et al., 2015).

A união ternária de pozolanas como CV e CCA, por exemplo, também significa reduzir de forma significativa a porosidade principalmente pela redução dos macroporos do concreto (MEDINA et al., 2018). A incorporação de CV em conjunto com outras pozolanas, como a cinza de bagaço de cana, produziram argamassas com menor porosidade (RUKZON; CHINDAPRASIRT, 2013).

¹ Referente aos parâmetros normativos para CP 40 estabelecidos pela Uruguayan Standard UNIT 20 UNIT (INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TECNICAS, 2015).

Figura 15 – DRX de misturas binárias com CCA e FC e binárias com CV

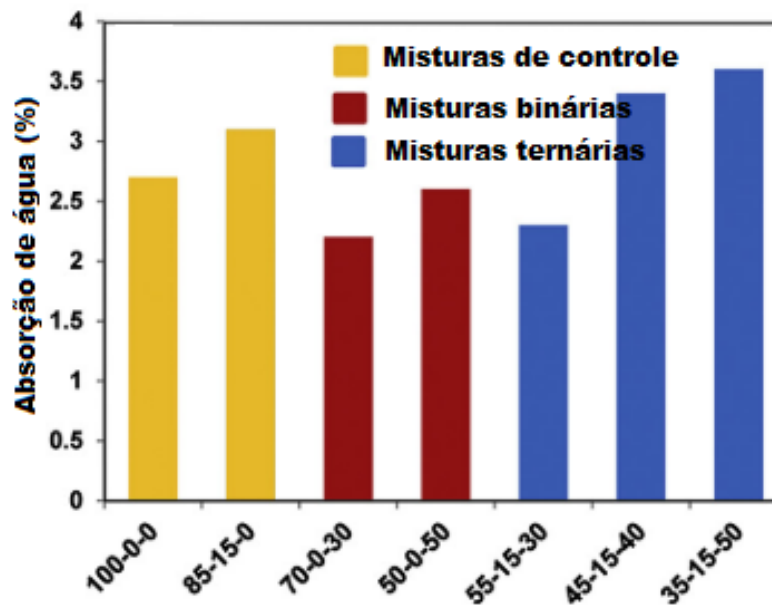


Fonte: Adaptado de Jung et al. (2018)

Legenda: (FRL 20) – Mistura com 20% de CCA + 20% de FC; (FRL 15) – Mistura com 15% de CCA + 15% de FC; (FRL 10) – Mistura com 10% de CCA + 10% de FC; (FRL5) – Mistura com 5% de CCA + 5% de FC; (FAC) – Mistura com cimento de cinza volante.

A durabilidade de misturas cimentícias ternárias de FC em conjunto com uma pozolana natural vulcânica foi estudada por Celik et al. (2014a). Os autores analisaram a resistência à penetração de cloretos e absorção de água das misturas. A resistência à penetração de cloretos da mistura binária com 70% de cimento e 30% da pozolana natural e ternárias com 30% pozolana natural + 15% FC e 40% pozolana natural + 15% FC variaram entre alta e muito alta. No caso da absorção de água, os teores de absorção foram menores nas misturas binárias e ternárias com teor de substituição de cimento menor do que 50%, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Absorção de água de misturas binárias e ternárias de concreto com adições minerais



Fonte: Adaptado de Celik et al. (2014a).

Legenda: (100-0-0) - Mistura de controle com 100% cimento; (85-15-0) - Mistura de controle com 85% de cimento + 15% de FC; (70-0-30) – Mistura binária com 70% cimento + 30% pozolana natural; (50-0-50) Mistura binária com 50% cimento + 50% de pozolana natural; (55-15-30) – mistura ternária com 55% cimento + 15% FC + 30% pozolana natural; (45-15-40) – Mistura ternária com 45% cimento + 15% FC + 40% pozolana natural; (35-15-50) – Mistura ternária com 35% cimento + 15% FC + 50% pozolana natural.

Analogamente, Celik et al. (2014b) estudaram misturas binárias e ternárias de cimento, pozolana natural e cinza volante nas propriedades de durabilidade, e constataram forte influência na permeabilidade ao gás. Na comparação entre as ternárias, as misturas de FC com a pozolana natural demonstraram maior resistência à permeabilidade ao gás do que as misturas com FC mais a cinza volante.

A pesquisa de Dave et al. (2016) aliou diversos tipos de adições minerais em misturas quaternárias, visando compensar os aspectos positivos e negativos de uma ou de outra adição e analisar os efeitos dessas misturas nas propriedades do concreto. Os resultados atestaram que misturas quaternárias proporcionaram melhores desempenhos em relação à permeabilidade rápida a cloretos do que as respectivas misturas binárias das mesmas adições.

De fato, diversas pesquisas apontam para a existência de um efeito sinérgico entre adições minerais, o qual maximiza o desempenho em termos de resistência e durabilidade da matriz de cimento. Em alguns casos, como da união entre FC e CV,

em termos de microestrutura, o efeito sinérgico parece estar bem esclarecido no trabalho de De Weerd; Kjellsen; et al. (2011). Porém, entre FC e CCA, ou mesmo entre CV e CCA, ainda não há evidências suficientes para determinar o que ocorre durante o processo de hidratação do cimento que leva à melhoria da qualidade do concreto.

2.2.6 Quantificação dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos

A relação entre o efeito físico e o químico depende muito das características das adições minerais. Nas misturas binárias, as pesquisas revelam que, em alguns casos, o efeito físico se sobressai em relação ao efeito químico, mesmo no caso das pozolanas. Em outros, o efeito químico (pozolânico) é dominante. Nas ternárias ocorre o efeito sinérgico que se sobressai em relação aos efeitos físicos e químicos das respectivas misturas binárias menos reativas, em geral, melhorando as propriedades mecânicas e de durabilidade do composto cimentício.

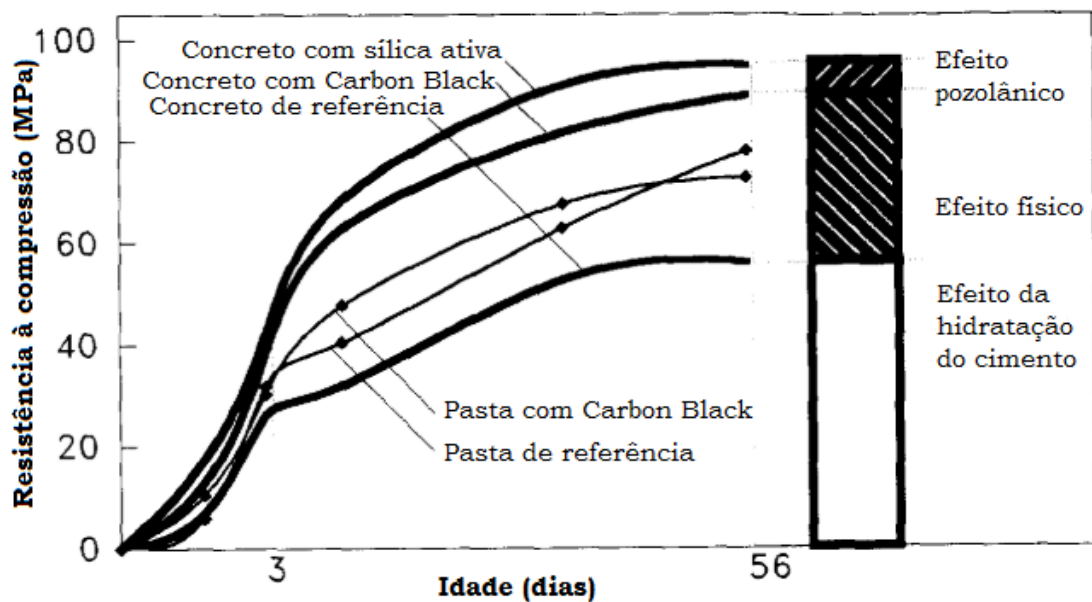
Sobrelevando as características de cada adição mineral, tornou-se evidente, com base na revisão de literatura, que o efeito físico ocorre em parte devido ao efeito fíler de empacotamento, mas principalmente ao efeito de superfície (nucleação), promovendo pontos adicionais para os produtos da hidratação do cimento. Já o efeito químico ocorre predominantemente devido à reação pozolânica. Não obstante, há uma preeminência de efeito físico nas idades iniciais (até 7 dias) e que somente após 28 dias os efeitos físicos e químicos se tornam significativos (DETWILER; MEHTA, 1989). E, ainda, quanto menor a relação a/c , maior o efeito físico em relação ao efeito químico (ISAIA; GASTALDINI; MORAES, 2003).

Esses efeitos, em geral, são calculados aproximadamente com base na diferença entre a resistência à compressão unitária da mistura com a adição mineral pela resistência da mistura com o fíler inerte para uma mesma idade, relação ag/agl e teor de substituição, como mostrado nos trabalhos de Goldman e Bentur (1993), Isaia, Gastaldini e Moraes (2003) e Antiohos et al. (2007). Nesse item, serão mostradas pesquisas com esse viés e que relatam a relação entre os efeitos físicos, químicos e sinérgicos, com base em cálculos dos efeitos.

Um dos primeiros trabalhos publicados sobre o assunto é o de Goldman e Bentur (1993). Os autores pesquisaram a influência de adições minerais em pastas e concretos, utilizando-se o *carbon black* como microfiller, com o intuito de analisar a

relação entre o efeito físico e químico da pozolana (sílica ativa) em detrimento dos resultados do fíler inerte (*carbon black*). Os pesquisadores concluíram que a maior parte do acréscimo de resistência do concreto com a pozolana ocorreu devido o efeito físico, levando a uma densificação da zona de transição e fazendo com que os agregados do concreto contribuíssem ativamente na resistência. Essa densificação da zona de transição eleva a resistência dos concretos em relação à resistência das pastas de cimento, como pode ser percebido na Figura 17.

Figura 17 – Relação entre efeito físico e pozolânico da sílica ativa em pastas e concretos



Fonte: Adaptado de Goldman e Bentur (1993).

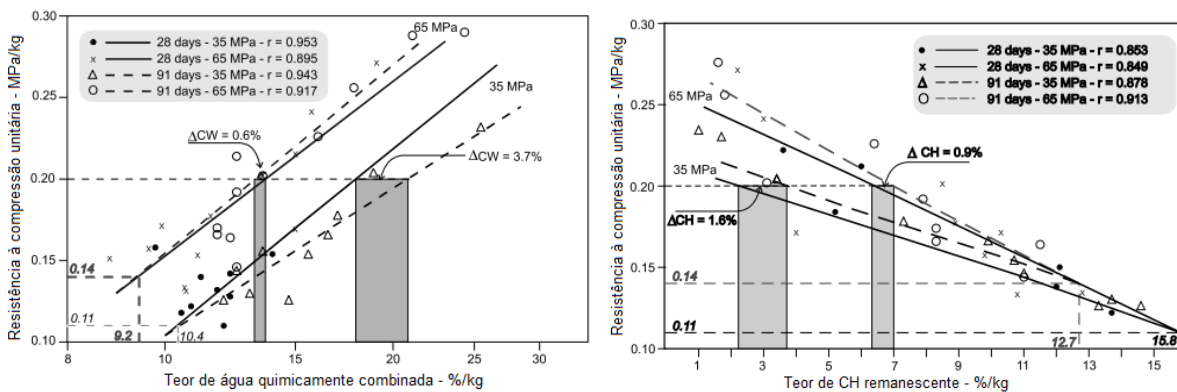
Posteriormente, no Brasil, um importante estudo foi conduzido por Isaia (1995). O autor concluiu, após analisar misturas binárias e ternárias de concreto de alto desempenho (CAD) com pozolanas, que o melhor desempenho do CAD com pozolanas é devido, não só ao fechamento dos poros com a progressão das reações pozolânicas, mas, sobretudo, ao efeito físico de empacotamento conferido pelas partículas finas das adições minerais e dos grãos de cimento não hidratados.

Isaia (1995) apresentou uma metodologia para o cálculo do efeito sinérgico com base na diferença percentual entre o acréscimo de resistência à compressão unitária da mistura ternária e o acréscimo de resistência unitária das respectivas misturas binárias com as mesmas adições e para teores de substituição equivalentes, sendo

que esse acréscimo é calculado em relação ao concreto de referência. O autor constatou, assim, a influência positiva da CV no desempenho de misturas ternárias.

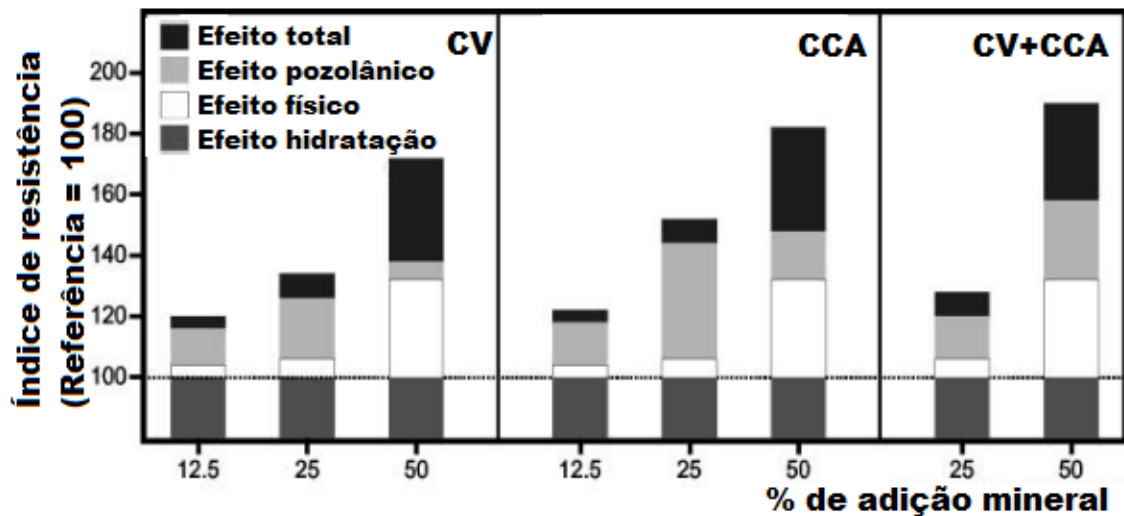
Em outro estudo, Isaia, Gastaldini e Moraes (2003) confirmaram a existência de um efeito fíler tão importante quanto o efeito pozolânico. Os autores analisaram a resistência, o teor de água quimicamente combinada (H) e teor de hidróxido de cálcio (CH) de diversas misturas binárias e ternárias de cimento com FC, CV e CCA. Na análise da água quimicamente combinada (H) e teor de hidróxido de cálcio (CH) verificaram que, para menores relações ag/agl (resistência de 65 MPa), foram obtidos menores teores de H e CH entre 28 e 91 dias, mostrando que o aumento de resistência é devido mais ao efeito físico do que à quantidade de hidratos formados (efeito pozolânico), como mostra a Figura 18. Já para maiores relações ag/agl (resistência de 35 MPa) o efeito pozolânico é mais evidente do que o efeito físico. Na comparação entre as misturas binárias e ternárias houve um maior crescimento de resistência unitária para as ternárias, mostrando haver uma sinergia entre a CV e CCA conforme a Figura 19.

Figura 18 – Correlações entre resistência unitária e H (a) e CH (b)



Fonte: Adaptado Isaia, Gastaldini e Moraes (2003).

Figura 19 – Efeito total, físico e pozolânico das misturas binárias e ternárias com pozolanas



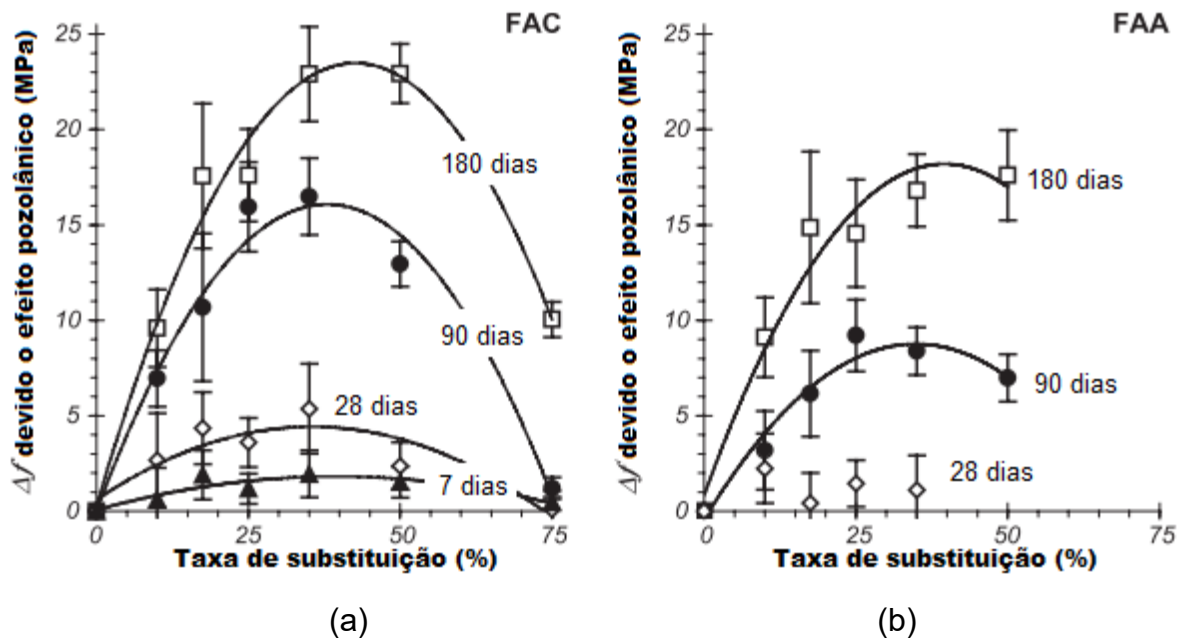
Fonte: Adaptado Isaia, Gastaldini e Moraes (2003).

Zunino e Lopez (2016) fizeram um cálculo aproximado do efeito pozolânico da CCA e de uma pozolana natural proveniente de rochas vulcânicas do Chile, com base na diferença entre as resistências à compressão das argamassas com pozolanas pelas resistências das argamassas com o fíler inerte, para uma mesma idade e teor de substituição. A referência para o efeito físico foi a resistência à compressão obtida com o fíler inerte. Os autores verificaram que o desempenho da CCA foi maior do que o da pozolana natural, sendo que, para 50% de substituição de cimento em massa em argamassas, a CCA contribuiu com 22% para o efeito físico e em 78% para o efeito químico aos 91 dias de idade. Para a pozolana natural, a contribuição do efeito físico foi de 70% e apenas 30% de efeito químico aos 91 dias para um teor de 50% de substituição.

Lawrence, Cyr e Ringot (2005) também caracterizaram o efeito pozolânico de duas cinzas volantes com base na diferença entre os resultados de resistência à compressão axial das misturas com as cinzas pelos obtidos com um fíler inerte (pó de quartzo) de mesmo tamanho de partícula (curvas granulométricas aproximadas). A Figura 20 mostra o aumento da resistência devido ao efeito pozolânico (Δf) de argamassas contendo até 75% de CV em substituição ao cimento. Graficamente, é possível visualizar que o aumento das resistências foi significativo devido ao efeito

pozolânico somente após 7 dias para a FAC (Figura 20a) e 28 dias para a FAA (Figura 20b).

Figura 20 – Aumento na resistência (Δf) devido ao efeito pozolânico



Fonte: Adaptado de Lawrence, Cyr e Ringot (2005).

Legenda: (FAA) – cinza volante de Cordemais (França); (FAC) – cinza volante de Albi (França).

Antiohos et al. (2007) calcularam o fator de eficiência (k) de acordo com Papadakis, Antiohos e Tsimas (2002) e o efeito sinérgico entre cinzas volantes de alto e baixo teor de cálcio, segundo a metodologia desenvolvida por Antiohos, Maganari e Tsimas (2005). Os autores constataram que o efeito de misturas ternárias de diferentes cinzas volantes melhora as propriedades mecânicas em relação às misturas binárias (com apenas um tipo de cinza volante). Nesse caso, os autores não encontraram alterações significativas na natureza dos produtos de hidratação das ternárias em relação àqueles formados durante a hidratação dos respectivos sistemas binários, e imputaram a razão para a qualidade superior dos cimentos ternários ao efeito sinérgico entre as cinzas.

Como visto, poucos são os trabalhos que quantificam os efeitos físicos, químicos e sinérgicos das misturas com adições minerais e cada um deles apresenta metodologias diferentes para o cálculo. Os cálculos são aproximados, conforme relatado pelos autores, mas apresentam uma boa estimativa dos efeitos com base,

em geral, nas resistências à compressão por unidade de clínquer das misturas cimentícias, sendo que, somente nas pesquisas mais recentes, o tamanho das partículas das adições minerais foram aproximados para equalizar o efeito físico.

2.3 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NA DOSAGEM DE CONCRETOS

Como visto, a otimização do uso dos ligantes é uma estratégia para a redução dos impactos ambientais relacionados ao cimento. Essa alternativa abrange a melhoria dos procedimentos de dosagem e do empacotamento dos agregados com o uso de adições minerais em substituição ao cimento, promovendo, concomitantemente, a redução do consumo de cimento. Em outras palavras, é possível reduzir o teor de cimento de uma dada mistura para um mesmo desempenho, realizando um projeto adequado de empacotamento de partículas.

Ao incorporar as adições minerais finamente moídas em proporções ideais ao composto cimentício, os vazios formados pelas partículas maiores são preenchidos por essas partículas menores, proporcionando uma melhoria no arranjo entre micro, meso e macro partículas. Isso complementa o objetivo principal do estudo, porque pode fornecer uma compreensão completa sobre os efeitos das adições minerais na promoção da compacidade e sustentabilidade das estruturas de concreto.

Em um sistema particulado como o concreto, o empacotamento dos grãos maiores reduz a necessidade de ligantes de uma dada mistura para um mesmo desempenho. A introdução de partículas finas do tamanho do cimento ou menores em uma mistura de concreto pode ajudar nesse empacotamento. Para isso, toda a composição da mistura, incluindo cimento, fíleres e pozolanas, deve ser levada em conta para o cálculo da densidade de empacotamento (VOGT, 2010). Além disso, as propriedades reológicas do concreto quando no estado fresco são fortemente dependentes da distribuição do tamanho de partículas dos materiais (PILEGGI; PANDOLFELLI, 2003).

Na literatura existem vários modelos de empacotamento de partículas para o cálculo da densidade de empacotamento da mistura, alguns aplicáveis a materiais compósitos, como o concreto. Alguns desses modelos são discutidos a seguir.

2.3.1 Modelos de empacotamento de partículas

Os modelos de empacotamento de partículas são baseados na concepção de que os vazios entre as partículas podem ser preenchidas por partículas finas, reduzindo o volume de vazios e aumentando a densidade de empacotamento (MANGULKAR; JAMKAR, 2013).

De acordo com Mangulkar e Jamkar (2013), a densidade de empacotamento pode ser definida como a razão entre o volume de sólidos das partículas de agregados e o volume total ocupado pelos agregados, tal como expresso na Equação 1:

$$\text{Densidade de empacotamento } (\Phi) = \frac{V_s}{V_t} = \frac{V_s}{V_s + V_v} = 1 - e \quad (1)$$

Onde “Vs” é o volume de sólidos. “Vt” é o volume total. “Vv” é o volume de vazios. E “e” são os vazios.

Alguns modelos de empacotamento de partículas esféricas possuem abordagem discreta e outros contínua. De acordo com Castro e Pandolfelli (2009) um desses modelos é o de Furnas, com uma abordagem discreta, representado pela Equação 2. Outro modelo é o de Andreasen, que trata as partículas como distribuições contínuas (Equação 3). Há de outra forma o modelo de Andreasen Modificado, desenvolvido pelos pesquisadores Funk e Dinger (1992), que se trata de um aperfeiçoamento dos modelos anteriores e considera, na equação, o tamanho de partícula mínimo, representado na Equação 4.

$$CPFT(\%) = 100 \left[\frac{D^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_s^{\log r}} \right] \quad (2)$$

$$CPFT(\%) = 100 \left[\frac{D}{D_L} \right]^q \quad (3)$$

$$CPFT(\%) = 100 \left[\frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right] \quad (4)$$

Na equação, CPTF é a porcentagem acumulada de partículas menores que D , D é o diâmetro das partículas, D_L é o diâmetro da maior partícula e D_s é o diâmetro da menor partícula.

O valor do expoente “ q ”, nas equações, indica a quantidade da fração fina que pode ser acomodada na mistura. Se o valor do expoente “ q ” aumenta, significa que há um aumento da fração de partículas grossas, e, se diminui, a quantidade de materiais finos aumenta (MANGULKAR; JAMKAR, 2013). Para maximizar o empacotamento, o expoente “ q ” (coeficiente de distribuição) da equação de Andreasen deve estar entre 0,33 e 0,50 (OLIVEIRA et al., 2000).

Estudos posteriores de Funk e Dinger (1993) mostraram que o expoente “ q ” que realmente propicia a máxima densidade de empacotamento é 0,37. Porém, a condição de $q = 0,37$ é a de máximo empacotamento possível, e isso só ocorre quando “ D_s ” (diâmetro menor) é zero, o que na prática não se verifica. Assim, para maximizar o empacotamento em sistemas reais, deve-se utilizar o menor “ D_s ” possível.

Para suspensões contendo partículas grosseiras e finas (concretos) onde estejam presentes, tanto forças superficiais (matriz), como forças decorrentes da massa das partículas (agregados), o coeficiente de distribuição $q=0,37$ não proporciona a máxima fluidez do sistema (OLIVEIRA et al., 2000). Posteriormente, Castro e Pandolfelli (2009) analisaram, por meio de simulações computacionais, que o valor do coeficiente de distribuição “ q ” entre 0,25 e 0,30 favorece o adensamento da mistura. Mais especificamente, valores próximos a 0,30 favorecem a produção de concretos adensados por vibração, enquanto valores de “ q ” menores que 0,25 resultam em misturas auto-adensáveis.

Em uma síntese da abordagem tradicional, Oliveira et al. (2000) concluíram que distribuições granulométricas descontínuas podem propiciar alta fluidez, desde que sejam projetadas para criar um elevado afastamento entre as partículas maiores, quando “ q ” da fração grossa é igual a 0,21, por exemplo, sendo que os interstícios preenchidos por uma matriz de baixa viscosidade, com “ q ” da matriz igual a 0,37. Dessa maneira, é possível utilizar as condições ótimas de fluidez dos dois domínios de forças envolvidos, superficiais e gravitacionais.

Vale destacar que Pileggi e Pandolfelli (2003) verificaram que o concreto composto por uma grande fração de partículas finas na matriz ($q = 0,21$) combinou alta fluidez com baixo consumo de água, porém, o comportamento de alto desempenho (baixo consumo de água, alta fluidez, comportamento pseudoplástico e

velocidade de secagem e fluência adequadas) foi obtido com a composição $q = 0,26$ e, como consequência, de conteúdos intermediários de matriz e agregados.

Para a aplicação do empacotamento de partículas na dosagem de concretos é possível realizar a análise da melhor composição granulométrica entre os agregados, por meio dos cálculos da densidade de empacotamento ou pela aproximação de uma dada curva “ideal”. No caso da abordagem por curvas ideais, é necessário definir um valor para o coeficiente de distribuição (q) em função do tipo de concreto que se pretende produzir (OLIVEIRA et al., 2018).

Oliveira et al. (2018) realizaram estudo comparativo entre concreto de alto desempenho (CAD) de referência sem empacotamento e CAD otimizado com base no conceito de empacotamento de partículas, por meio da aproximação da curva da mistura com a curva de Andreasen Modificado. Os autores perceberam que o emprego do empacotamento de partículas proporcionou redução da porosidade teórica, incremento de fluidez e de resistência à compressão no CAD. Além disso, o CAD otimizado também apresentou menor índice de intensidade de ligantes, podendo ser considerado um concreto mais sustentável do que o de referência.

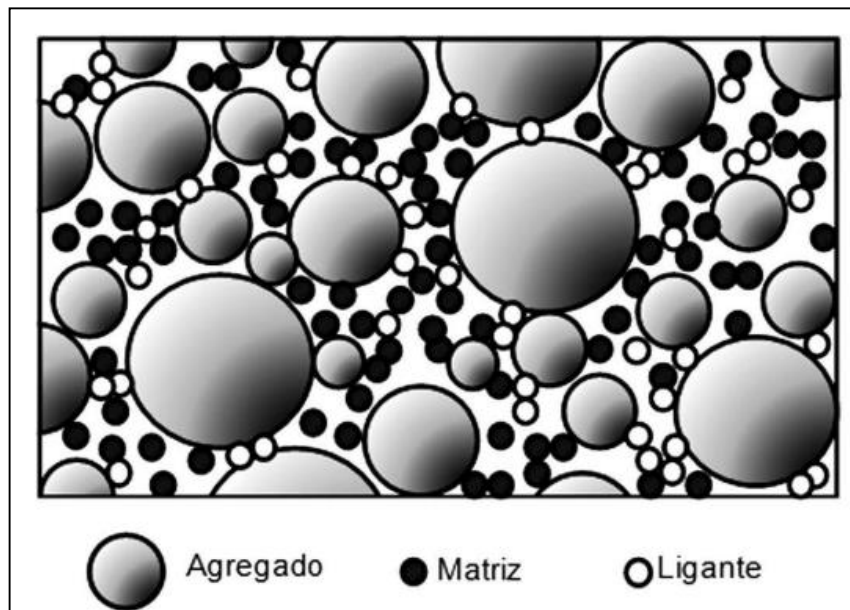
Um software livre que pode ser utilizado para otimização de uma determinada mistura de componentes é o EMMA (*Elkem Materials Mixture Analyzer*), desenvolvido pela empresa Elkem Materials. Ele foi originalmente desenvolvido para a criação de composições moldáveis de refratários autofluídos da empresa Elkem (ELKEM, 2015). Para realizar um estudo de empacotamento é necessário calcular previamente o traço de cada mistura e, depois, lançar no programa para gerar a curva da mistura e a curva de Andreasen. Assim, por meio da mudança na proporção entre os diferentes materiais de uma mistura de concreto (aglomerantes, areias e britas) é possível buscar a aproximação da curva da mistura de agregados com a curva de Andreasen (ou Andreasen Modificado).

2.3.2 Empacotamento de partículas aplicado às misturas cimentícias com adições minerais

Concretos são materiais compósitos constituídos por agregados, partículas finas (matriz), agentes ligantes e aditivos químicos, sendo que os agregados podem constituir entre 60 a 80% da formulação. A matriz é o conjunto de partículas finas que são adicionadas com o intuito de preencher os espaços vazios deixados pelos

agregados, aumentando, assim, a densidade de empacotamento do material (SAKO; PANDOLFELLI, 2014). A Figura 21 esquematiza a composição do concreto.

Figura 21 – Desenho esquemático de um material composto por partículas como o concreto



Fonte: Sako e Pandolfelli (2014).

Em tese, quanto maior a densidade de empacotamento entre os agregados, menor será o volume de vazios a ser preenchido e maior será a quantidade de excesso de pasta. Assim, para um valor fixo de pasta, uma maior densidade de empacotamento pode levar a uma melhor trabalhabilidade e, para uma dada trabalhabilidade, levar a uma demanda reduzida de pasta (WONG; KWAN, 2008). De fato, com base em dados experimentais, cálculos e microscopia de polarização e fluorescência das amostras, Fennis, Walraven e Nijland (2008) concluíram que as medições de densidade de empacotamento e modelos de empacotamento de partículas em concretos ajudam a diminuir a demanda de água e/ou o teor de cimento para uma mesma viscosidade.

Isto quer dizer que, quando o teor de argamassa é mantido constante, o empacotamento entre os agregados aumenta a trabalhabilidade e reduz a porosidade do sistema, provocando um conseqüente aumento de resistência e redução da permeabilidade. Larrard e Sedran (1994) utilizaram dois modelos de empacotamento para otimizar uma massa cimentícia e introduziram o conceito de *Maximum Paste*

Thickness (MPT), ou espessura máxima da pasta. Esses conceitos levaram os autores a escolher uma areia mais fina para otimizar o empacotamento da mistura e encontrar a máxima resistência, obtendo-se uma argamassa fluida com 0.14 de relação água-cimento e 236 MPa de resistência à compressão.

O uso de adições minerais em proporções ideais por sua vez proporciona uma melhoria do empacotamento das partículas da matriz cimentícia. Kwan e Wong (2008) calcularam as densidades de compactação de materiais cimentícios, com e sem adições minerais (cinza volante e sílica ativa) em misturas binárias e ternárias, e evidenciaram uma maior densidade de empacotamento nas misturas com adições. Além disso, os autores verificaram uma eficácia de empacotamento na mistura ternária obtendo-se uma densidade máxima de 0,752 nessa mistura.

O aumento da densidade de empacotamento de misturas cimentícias binárias, ternárias e quaternárias com diferentes adições minerais (cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa) também foi verificado por Peng, Hu e Ding (2009). Os resultados indicaram que a incorporação de duas ou três adições minerais em um compósito melhora ainda mais a densidade de empacotamento do que com apenas uma adição mineral.

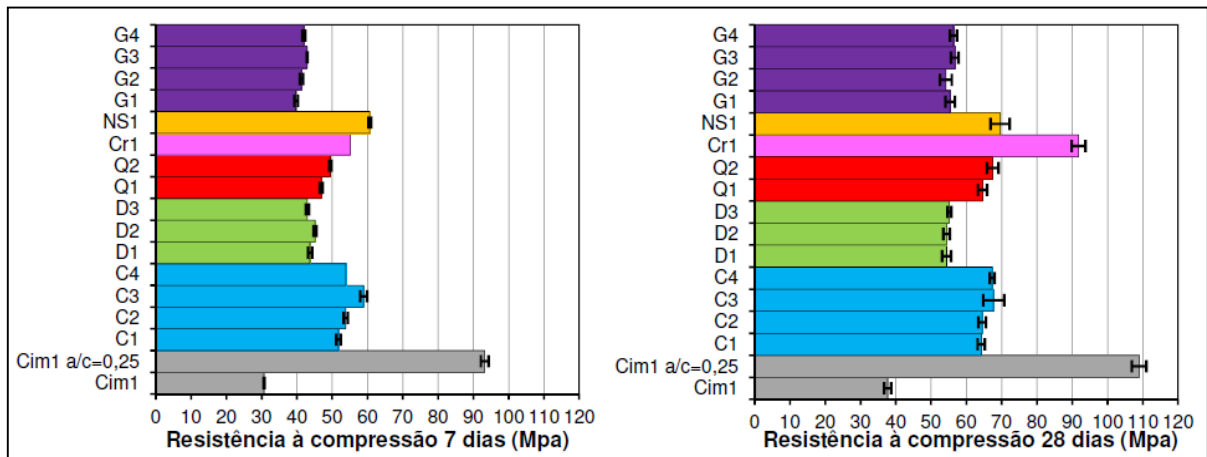
Para que o empacotamento seja efetivo, é necessário determinar o teor de adição mineral adequadamente, pois teores muito elevados, que superem o volume de vazios, podem promover o afastamento dessas partículas. Nesse sentido, Hermann et al. (2016) determinaram que a porcentagem de sílica ativa para a obtenção de um empacotamento máximo gira em torno de 18% a 20% de substituição em massa de cimento.

Esse efeito físico de empacotamento de partículas das adições minerais nas misturas cimentícias é mais efetivo nas idades iniciais (entre 3 e 28 dias) do que nas idades finais (acima de 90 dias), como percebido por Tangpagasit et al. (2005), ao compararem o desempenho entre misturas com 20% de CV e misturas com 20% de material insolúvel de mesmo tamanho de partículas.

Importante estudo na área de empacotamento de partículas aplicado na área de materiais cimentícios compósitos foi desenvolvido por Damineli (2016). Nesse trabalho, o autor investigou a dosagem de misturas cimentícias com até 50% de substituição de cimento por fíleres de diversas origens mineralógicas (calcários, quartzo, granito, entre outros), levando em consideração a distância entre partículas (MPT). O autor concluiu que o uso de empacotamento de partículas com FC aumenta

a resistência à compressão da matriz cimentícia, quando comparados ao sistema de cimento puro de mesma relação a/c, como mostra a Figura 22.

Figura 22 – Resistência a compressão das misturas aos 7 e 28 dias



Fonte: Daminieli (2016).

Cim = cimento; D = fíler dolomítico; C = fíler calcítico; Q = fíler de quartzo; Cr = Fíler de cristobalita; NS = fíler de nefelina sienita; e G = fíler de granito.

No trabalho de Feltrin e Isaia (2018), a influência da adição de micropartículas de FC em misturas empacotadas de concreto foi analisada. O empacotamento de partículas das misturas de concreto com FC foi realizado por meio da aproximação das curvas das misturas com a curva de Andreasen Modificado, utilizando-se um expoente $q = 0,25$. Foram avaliadas misturas com teores de 0, 10, 15 e 20% de FC e relações a/c nominais de 0,35, 0,50 e 0,65, a trabalhabilidade foi mantida constante com uso de aditivo hiperplastificante. Os autores verificaram aumento da resistência à compressão axial e redução da absorção de água por capilaridade nas misturas empacotadas com fíler calcário, sendo que o efeito de empacotamento é mais expressivo quanto menor for a relação ag/agl.

Outros pesquisadores verificaram influências positivas do uso do empacotamento de partículas na permeabilidade e durabilidade de concretos. Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009) otimizaram as densidades de empacotamento de misturas cimentícias com 10%, 15% e 20% de substituição em massa de cimento por CCA com uso do Software BetonlabPro2, e perceberam reduções de penetração de íons cloreto de até 78% em relação ao concreto de referência. O concreto de referência foi classificado como tendo penetrabilidade

“baixa”, enquanto as misturas com CCA tinham penetrabilidade “muito baixa”, confirmando os efeitos benéficos na durabilidade.

Os efeitos positivos da otimização de misturas cimentícias com o uso do empacotamento de partículas são verificados inclusive em termos de sustentabilidade, devido à redução do consumo de cimento para um mesmo desempenho. Fennis e Walraven (2012) mostraram que é possível conceber concreto ecológico, no qual 50% de cimento é substituído por adições minerais utilizando a tecnologia de empacotamento de partículas na otimização das misturas de concreto.

O uso do empacotamento de partículas aliado ao uso de adições minerais nos concretos é chave nos estudos atuais e futuros, por permitir o acréscimo maior de substituição de cimento e, conseqüentemente, uma mitigação ainda maior de emissões de CO₂. Uma tecnologia desenvolvida por John et al. (2018) foi apresentada e alia o uso de empacotamento de partículas com a compensação do efeito de diluição de fíleres inertes (com uso de baixas relações ag/agl e dispersantes) para aumentar o teor de substituição em até 70%.

2.4 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

O aumento populacional associado ao aumento do uso de recursos naturais e das emissões de CO₂ na atmosfera está levando o planeta Terra a níveis críticos de estresse ambiental. Se nada for feito para minimizar os impactos ambientais, em especial os relacionados às emissões de gás carbônico que provocam o efeito estufa, os resultados podem ser catastróficos. Como foi visto nesse capítulo, duas estratégias que visam à sustentabilidade do concreto, como a otimização do uso de ligantes por meio do empacotamento de partículas e a minimização do teor de clínquer pelo uso de adições minerais, são promissoras em termos de redução das emissões de CO₂ relativos à fabricação do clínquer de cimento Portland.

O uso dos conceitos de empacotamento de partículas na dosagem do concreto reduz o teor de vazios, gerando aumento de compacidade, essa redução leva à obtenção de concretos com maiores resistências e durabilidade para um mesmo consumo de cimento. As adições minerais, por sua vez, são materiais finos que atuam promovendo os efeitos físicos, químicos e sinérgicos e, por conseqüência, a densificação da pasta de cimento hidratado e da zona de transição pasta/agregados.

Resumidamente, o efeito físico ocorre devido ao pequeno tamanho das partículas que se alojam nos espaços entre os grãos da pasta, aproximando-as através das forças de Van der Waals e atuando como pontos de nucleação para os produtos da hidratação do cimento. A reação química é, em geral, atribuída à reação pozolânica entre a sílica amorfa e o hidróxido de cálcio (CH), formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H gel) adicionais na pasta do sistema cimentício. O efeito sinérgico é a sobreposição dos efeitos entre as adições que aumentam os efeitos individuais, tanto do efeito físico (dispersão, nucleação e preenchimento dos poros) como do químico (consumo de CH – redução da dimensão das suas moléculas, formação de C-S-H secundário de menor relação C/S, que diminui as dimensões dos vazios). A sinergia entre esses dois efeitos se traduz, não de modo aritmético, mas geométrico, de modo que o efeito sinérgico pode ser maior ou menor do que a soma dos efeitos individuais (físico e químico).

Há variáveis que influenciam no efeito físico e químico, em especial a composição física e mineralógica de uma adição mineral, mas também a relação ag/agl. Um fator que tem influência significativa sobre o efeito das adições minerais é o tamanho de partículas, pois quanto mais fina é uma pozolana, maior será a força de atração entre os grãos (potencial zeta) e, portanto, maior o efeito físico. Por outro lado, quanto maior o teor de sílica amorfa da pozolana para reagir com o hidróxido de cálcio, maior será o efeito químico.

Como visto, a quantificação dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos pode ser calculada com base em resultados de resistência à compressão axial, por meio da diferença entre as resistências dos concretos com adições e o de referência, para um mesmo teor de substituição, relação ag/agl, idade e, principalmente, tamanho de partículas. O melhor entendimento a respeito da proporção entre os efeitos de misturas binárias e ternárias de concreto com adições minerais pode levar a um maior uso desses resíduos no concreto, melhorando a sustentabilidade ambiental.

A densificação da matriz de cimento hidratado causada tanto pelo efeito filler como pelo aumento das fases hidratadas reduzem a porosidade do sistema e, conseqüentemente, melhoram a durabilidade do sistema cimentício. Dessa forma, a substituição parcial de cimento por adições minerais em sistemas binários e ternários é vista como uma alternativa valiosa visando à ampliação da durabilidade do concreto. Para soluções práticas e sustentáveis, a substituição de clínquer de cimento Portland deve levar em consideração, não apenas a redução das emissões pela substituição,

mas também o desempenho em termos de resistência e durabilidade durante a vida útil da estrutura de concreto.

O aumento do emprego de materiais cimentícios suplementares diretamente em obra ou no cimento contribui, não somente com a sustentabilidade, mas por outro lado na melhoria das características reológicas e de resistência do concreto. Porém, para que esses concretos sejam utilizáveis na construção civil é necessário que eles atendam às características físicas e mecânicas normatizadas, além de apresentarem trabalhabilidade, resistência e durabilidade aceitáveis, em consonância com a vida útil projetada.

Em síntese, a minimização do teor de clínquer em união com a otimização do uso de ligantes é crucial neste trabalho, porque une as duas principais estratégias para a redução dos impactos ambientais de uma estrutura de concreto. Com base no estudo conduzido na tese, é possível obter uma visão global a respeito dos efeitos das adições minerais em uma mistura cimentícia.

3 INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Os capítulos de revisão de literatura evidenciaram que: 1) há desafios a serem vencidos para uma redução mais efetiva do consumo de cimento com vistas a minimizar as emissões de CO₂ e o aquecimento global; 2) o uso do empacotamento de partículas pode levar a uma melhoria do desempenho pela redução dos vazios entre as partículas do concreto e, logo, do consumo de cimento; 3) as adições minerais proporcionam efeitos físicos, químicos e sinérgicos que modificam a estrutura interna do sistema cimentício, com conseqüente redução da porosidade; e 4) tanto a substituição de clínquer como o aumento da durabilidade são fundamentais na busca pela sustentabilidade das estruturas de concreto.

Duas estratégias que visam à redução dos impactos ambientais relacionados às misturas cimentícias foram utilizadas nesse trabalho: a otimização do uso de ligantes e a substituição de clínquer, razão pela qual foi realizada a dosagem por meio do empacotamento de partículas e uso de adições minerais, visando obter o máximo desempenho das misturas de concreto estudadas.

Tendo-se em vista essas evidências, nesse capítulo serão apresentadas as variáveis, os materiais e os métodos experimentais utilizados para atendimento dos objetivos principal e específicos do estudo.

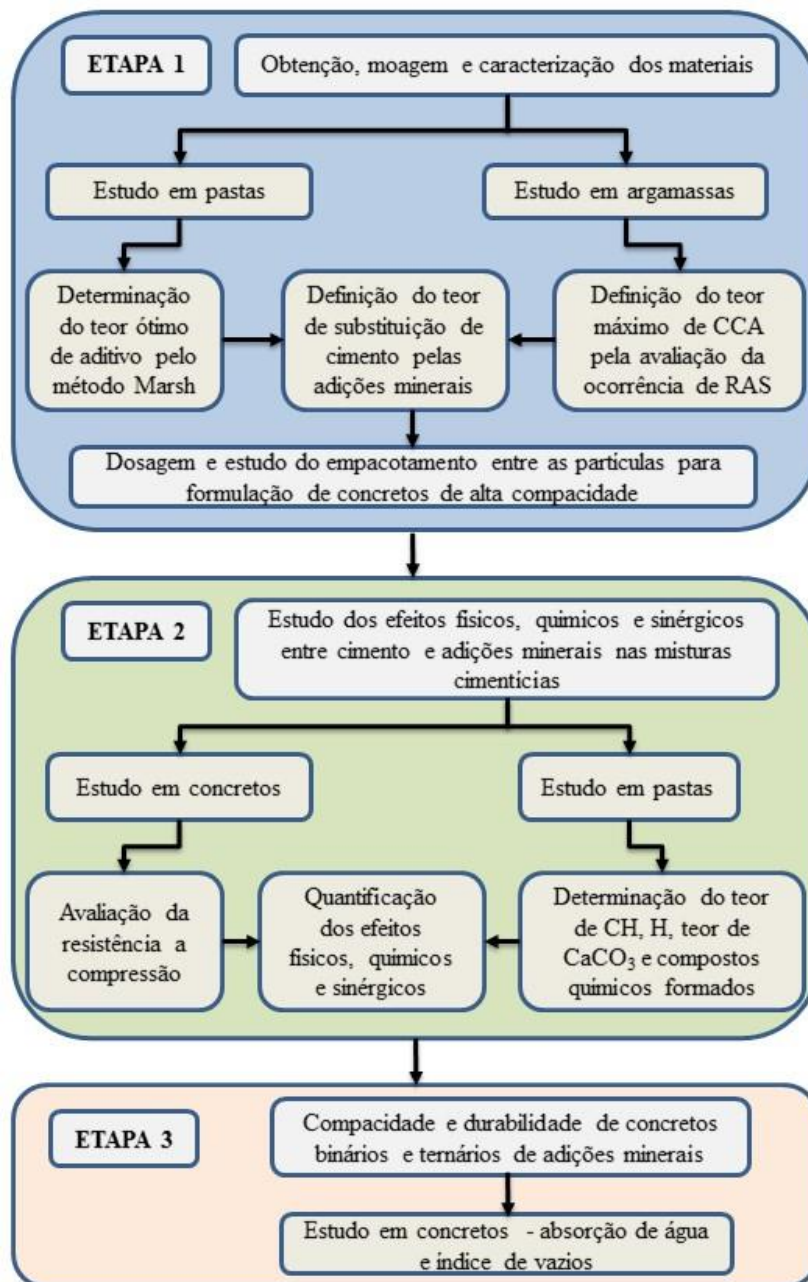
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo foi dividido em três planejamentos experimentais: 1) Levantamento, preparação e caracterização dos materiais; 2) Análise dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos entre o cimento e as adições minerais nas misturas cimentícias; 3) Compacidade e durabilidade de concretos binários e ternários de adições minerais. O fluxograma da Figura 23 resume a sequência metodológica do estudo.

A etapa 1 teve início com a obtenção, moagem e caracterização dos materiais da pesquisa. A seguir foi realizado o estudo de compatibilidade do cimento com os aditivos escolhidos para determinar o teor ótimo de utilização nas misturas cimentícias. Em seguida foi realizado o estudo específico da CCA para verificação da ocorrência da reação álcali-sílica (RAS) nas misturas com o cimento Portland. Por fim,

foi realizado o estudo da dosagem dos traços com base no estudo do empacotamento das macropartículas dos agregados com as micropartículas das adições minerais e cimento, visando à obtenção de concretos com maior compacidade. Essa etapa é apresentada no Capítulo 3.

Figura 23 – Sequência experimental do estudo



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Na etapa 2, foi realizado, primeiramente, um estudo em concretos para determinação das resistências à compressão axial das misturas para as três relações ag/agl nominais, escolhidas em função de experimentações anteriores (prévias). Posteriormente, foram confeccionadas pastas de cimento com os mesmos parâmetros, quantidades e materiais utilizados na produção dos concretos. Com base na análise em pastas foi possível realizar um estudo mais aprofundado das interações físico-químicas que ocorrem quando são adicionados os materiais cimentícios suplementares nas diversas misturas binárias e ternárias, assim como relacioná-las com os resultados de resistência à compressão unitária por kg de cimento Portland. Com os resultados dessa etapa foi possível calcular os efeitos físicos, químicos e sinérgicos das misturas cimentícias.

Na etapa 3 estudou-se a permeabilidade por meio do ensaio de absorção de água nas amostras de concreto contendo as adições minerais delimitadas no estudo. Com base na análise desses parâmetros de absorção e índice de vazios permeáveis foi possível fazer uma análise integrada com os resultados de microestrutura e resistência à compressão.

As etapas 2 e 3 foram expostas no Capítulo 4 de resultados.

3.3 VARIÁVEIS DA PESQUISA

3.3.1 Variáveis independentes

As variáveis independentes inerentes à escolha e proporcionamento dos materiais constituintes do concreto são:

- Relação água/aglomerante nominal (ag/agl) em massa: 0,35, 0,50 e 0,65, mantendo-se fixas para todas as misturas ao longo dos experimentos;
- Idade do ensaio: 28 e 91 dias para as propriedades em concretos e pasta estudadas, com exceção para análise de absorção de água em que se aguardou o período de cura de 91 dias para, então, realizar os procedimentos do ensaio;
- Tipos de adições minerais:
 - Fíler calcário (FC);
 - Cinza volante (CV);
 - Cinza de casca de arroz (CCA);
 - Fíler calcário com cinza volante (FCCV);

- Fíler calcário com cinza de casca de arroz (FCCCA);
- Cinza volante com cinza de casca de arroz (CVCCA).
- Teores de adições minerais - foram estudados quatro níveis de substituição de cimento Portland (10%, 15%, 25% e 50%) pelas adições minerais escolhidas em misturas binárias e ternárias, a saber:
 - FC: 10% e 25%;
 - CV: 10%, 15% e 25%;
 - CCA: 15% e 25%;
 - FC + CV: (10+15)%;
 - FC + CCA (10+15)%;
 - CV + CCA: (10+15)% e (25+25)%.

O teor de substituição de 25% de substituição em massa de cimento foi adotado com base na revisão de literatura. Para as pozolanas (CV e CCA), o teor de 25% tende a apresentar bons resultados mecânicos e de durabilidade, como observado em diversos estudos da literatura (GUPTA; WAYAL, 2015; HEMALATHA; RAMASWAMY, 2017; JAWED, 1991; NATH; SARKER, 2011; ZUNINO; LOPEZ, 2016). Ainda assim, no caso da CCA, o uso deve ser precedido da verificação da reação álcali-sílica (RAS).

Nas misturas ternárias, o teor de 10% FC + 15% CV ou CCA foi tomado com base nos resultados de De Weerd et al. (2011). E os teores de 10% + 15% e 25% + 25% de CV mais CCA foram escolhidos com base nos resultados de Isaia (1995) e Isaia, Gastaldini e Moraes (2003).

O tipo de cimento e adições minerais utilizadas foram as mesmas para todas as misturas caracterizadas no item 3.4.1, ressaltando-se que as adições foram analisadas em igualdade de condição física, ou seja, similar distribuição granulométrica, para que posteriormente os efeitos possam ser comparados sem a influência do tamanho das partículas das adições. A cura imersa em água com cal a 20°C e a consistência dos concretos em 100 ± 20 mm foram mantidas constantes, sendo que o aditivo utilizado foi o hiperplastificante à base de éter policarboxilatos para todas as misturas testadas.

3.3.2 Variáveis dependentes

- Em concreto:
 - Resistência à compressão axial de acordo com NBR 5738 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015);
 - Cálculo das resistências à compressão unitárias, por kg de cimento Portland, e índices de desempenho relativos ao concreto de referência para possibilitar a avaliação dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos para as misturas objeto do planejamento experimental;
 - Absorção de água, índice de vazios e massa específica de acordo com NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009a).
- Em argamassas:
 - Ensaio Reação Álcali-sílica (RAS).
- Em pastas:
 - Teor de água quimicamente combinada por termogravimetria (TG/DTG);
 - Teor de hidróxido de cálcio (CH) por termogravimetria (TG/DTG);
 - Teor de CaCO_3 por termogravimetria (TG/DTG);
 - Produtos de hidratação formados com base em DRX e FTIR.

3.4 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES PRÉVIAS DOS MATERIAIS

3.4.1 Caracterização dos aglomerantes

Os materiais escolhidos para integrar os aglomerantes desse estudo foram o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV – ARI), fabricado por indústria nacional, porque apresenta o menor teor de adições do mercado, o filer calcário (FC) como adição mineral, a cinza volante (CV) e a cinza de casca de arroz (CCA) como pozolanas. No momento do estudo ainda vigorava a antiga norma NBR 5733 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991b) para o CPV-ARI, a qual especificava um teor máximo de 5% de material carbonático para este cimento. A nova norma, NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), estabelece um limite de até 10% para o material carbonático no cimento CPV-ARI. De acordo com relatório da ABCP, para o cimento CPV-ARI o teor de calcita está

em torno de 7,2% e o de gesso 2,5%, o que leva a um teor de clínquer de aproximadamente 90,3 %.

O filer calcário (FC), classificado como do tipo dolomítico, é proveniente de Caçapava do Sul (RS), tendo sido escolhido por ser um material local da região da pesquisa, agregando sustentabilidade não só pela sua composição, como pelo baixo custo do frete. Essa adição foi moída em moinho de bolas (capacidade 50 L) em três diferentes tempos de moagem 1, 2 e 3 horas, sendo que o material com 3 horas de moagem foi o escolhido por se aproximar em termos de distribuição granulométrica das demais adições da pesquisa.

A cinza volante (CV) é proveniente da usina termoeletrica de Candiota, RS, classificada como pozolana Classe F, de acordo com a NBR 12643 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014a). A cinza foi moída em dois diferentes tempos no moinho de bolas, por 1 e 2 horas, para determinação da granulometria mais próxima das outras adições, sendo que foi selecionada a CV com 2 horas de moagem para compor as amostras do estudo, em vista de sua granulometria próxima aos demais finos.

A cinza de casca de arroz (CCA) é oriunda de indústrias de beneficiamento de arroz da cidade de Santa Maria, as quais são empregadas para secagem de grãos armazenados e sistema de parboilização. Desse modo, a queima foi realizada sem controle de temperatura. Ela é classificada como pozolana Classe E de acordo com a NBR 12643 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014a). A CCA, da mesma forma, foi moída em dois diferentes tempos de moagem, 1 e 2 horas, para determinação da granulometria mais próxima das outras adições, sendo que foi selecionada a CCA com 1 hora de moagem, por obter-se, com esse tempo, uma finura similar às demais adições minerais.

As técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações química e física dos aglomerantes e adições selecionadas, juntamente com a norma da ABNT utilizada e o local de realização do respectivo ensaio, foram resumidas no Quadro 1.

A composição química dos materiais foi realizada pelo método ABCP/SP POGT-3051 Revisão 02. Um resumo da composição química dos aglomerantes com os respectivos limites dados pelas normas pode ser observado na Tabela 2, os quais foram todos atendidos não só pela norma anterior NBR 5733 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991b), mas também pela nova norma NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018). O calcário

utilizado no estudo possui teor de óxido de cálcio (CaO) de 28,89% e 18,28% de óxido de magnésio (MgO), sendo, então, classificado como do tipo dolomítico, por conter entre 25% e 32% de CaO e teor de MgO acima de 12% (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). No caso das pozolanas, a CV e a CCA atendem aos requisitos químicos estabelecidos pela norma NBR 12643 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014a).

Quadro 1 – Ensaios de caracterização do cimento e adições minerais

Ensaio	Norma da ABNT	Local
Composição química CP, FC, CV e CCA	-	ABCP
Superfície específica B.E.T.	-	LACER - UFRGS
Massa específica absoluta	NM 23 (ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO, 2000)	LMCC – UFSM
Determinação da água de consistência normal	NM 43 (ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO, 2002)	LMCC – UFSM
Determinação do início e fim de pega pelo aparelho de Vicat	NBR NM 65 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003a)	LMCC – UFSM
Módulo de finura	NBR 11579 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991a)	LMCC – UFSM
Resistência mecânica à compressão com argamassa normal aos 3, 7 e 28 dias.	NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996)	LMCC – UFSM
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias	NBR 5752 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014c)	LMCC – UFSM
Difração de raios x	-	LAPAM-UFSM
Termogravimetria (TG/DTG)	-	LAPAM-UFSM
Composição granulométrica a laser	-	ABCP

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: LACER (Laboratório de Cerâmica); LMCC (Laboratório de Materiais de Construção Civil); e LAPAM (Laboratório de Processos Ambientais).

Tabela 2 – Composição química do cimento e adições minerais

Óxidos (%)	CP V	Limite NBR 16697/18	FC (inerte)	CV (classe C)	CCA (classe E)	Limite NBR 12643/14
SiO ₂	20,40	-	14,18	68,81	94,84	$\sum \geq 70$
Al ₂ O ₃	4,37	-	1,54	23,51	0,39	Classe C $\sum \geq$ 50 Classe E
Fe ₂ O ₃	2,64	-	0,87	4,70	2,58	
CaO	62,90	-	28,89	1,00	1,32	-
MgO	2,70	$\leq 6,5\%$	18,28	2,16	0,40	-
SO ₃	2,20	$\leq 4,5\%$	-	-	0,01	$\leq 5,0\%$
Na ₂ O	0,13	-	0,34	-	0,11	$\leq 1,5\%$
K ₂ O	0,95	-	0,39	0,39	1,45	-
MnO	0,05	-	-	0,68	-	-
TiO ₂	0,29	-	-	0,16	-	-
P ₂ O ₅	0,05	-	-	-	-	-
Perda ao fogo (%)	3,16	$\leq 6,5\%$	34,44	0,10	0,25	$\leq 6,0\%$

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Com base no cálculo indicado pela NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) para a estimativa do teor de CaCO₃ dividiu-se o teor de CaO (Tabela 2) por 0,56, o que resultou em um valor de 52% de CaCO₃. Esse teor é menor do que o mínimo exigido pela norma, que é de 75%. Apesar disso, nos parâmetros físicos, o FC atendeu às expectativas, por ter uma finura adequada aos propósitos da pesquisa. De acordo com a bibliografia consultada, o efeito do fíler calcário é predominantemente físico de empacotamento de partículas (DAMINELLI, 2016; FELTRIN; ISAIA, 2018), de diluição do ligante (JOHN et al., 2018) e de proporcionar pontos adicionais de nucleação para os produtos da hidratação do cimento (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

As características físicas e mecânicas do cimento e das adições minerais são apresentadas na Tabela 3. Um parâmetro definidor da área específica dos grãos é a superfície específica B.E.T., a qual foi realizada no equipamento VacPrep 061 Micromeritics, do Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Tabela 3 – Caracterização física e mecânica dos aglomerantes

	CP V	FC	CV	CCA
Massa específica (g/cm ³)	3,09	2,92	2,36	2,18
Superfície específica B.E.T (m ² /g)	1,14	2,64	1,04	30,51
Finura na peneira 75 µm (%)	0,82	-	-	-
Índice de desempenho com CP aos 28 dias (%)	-	85	92	107
Tamanho médio dos grãos (µm)	11,54	7,28	11,75	8,73
Início de pega (min)	230	-	-	-
Fim de pega (min)	270	-	-	-
Consistência normal (%)	29,00	-	-	-
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	20,50	-	-
	3 dias	27,60	-	-
	7 dias	36,20	-	-

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

O valor de 1,14 m²/g referente à superfície específica B.E.T. do cimento está no intervalo esperado considerando que o cimento utilizado é mais fino, tendo em vista ser destinado a altas resistências iniciais. A CCA apresentou um valor elevado de superfície específica B.E.T., de 30,51 m²/g, refletindo a sua estrutura interna altamente porosa e de grande superfície específica, devido à presença de múltiplos vazios, fato que causa maior demanda de água (ou aditivo) quando utilizada no concreto. Esse valor está compatível com outros obtidos anteriormente em pesquisas já concluídas. Já a CV e o FC manifestaram valores próximos ao do cimento na análise da superfície B.E.T., definindo a estrutura mais esférica e de menor superfície específica dessas adições.

A Tabela 3 exibe conjuntamente os resultados de índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, executado com argamassas conforme NBR 5752 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014c). Para a análise, amostras de argamassa com 100% cimento e com 25% de substituição de cimento pelas adições foram executadas no misturador mecânico com base nas diretrizes estabelecidas pela NBR 7215 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996). Um dos requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014b) é o de que o material pozzolânico deve apresentar um índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias maior ou igual a 90%.

A CCA obteve índice de desempenho com cimento Portland maior que 100%, ou seja, a resistência das argamassas com CCA foram maiores do que a resistência da argamassa de controle aos 28 dias de idade, indicando boa reatividade química devido às reações pozolânicas mesmo nas idades iniciais dessa adição mineral. A CV com 2 horas de moagem apresentou reatividade superior a 90% estabelecido por norma, atingindo um índice de 92% aos 28 dias, menor, porém, que o índice da CCA, tendo em vista sua menor reatividade química fruto da maior quantidade de material cristalino e menor halo de amorfismo, conforme mostra a Figura 24. O FC com 3 horas de moagem apresentou índice de 85%, ou seja, um ótimo desempenho visto que o material não é pozolânico.

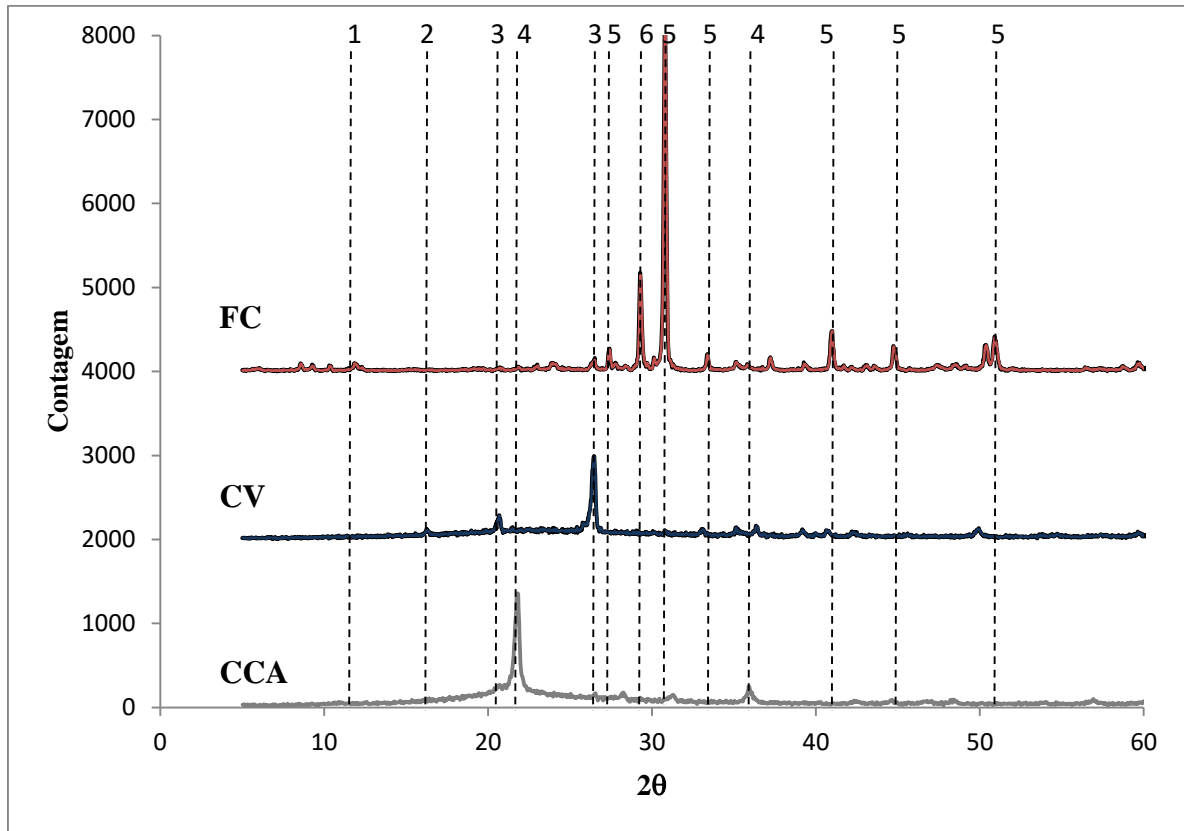
Da mesma forma, os parâmetros físicos e mecânicos do cimento especificamente como resíduo na peneira 75 μm , tempo de início e fim de pega e resistência à compressão ao 1, 3 e 7 dias atendem aos parâmetros normativos da NBR 16697 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

Os difratogramas das adições minerais são apresentados na Figura 24. O difratograma de raios X do FC confirma o entendimento de que o calcário é do tipo dolomítico, com grandes picos do carbonato dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_2)_2$). O difratograma da CCA com poucos picos cristalinos de cristobalita mostra que esta pozolana é predominantemente amorfa, sendo que o óxido predominante é o de silício (sílica). Ainda em relação à CCA, o comportamento com alguns picos cristalinos de cristobalita e quartzo indicam que a casca foi queimada sem controle de temperatura.

O difratograma da CV denota que essa pozolana é constituída basicamente por quartzo, mas contém também mulita e hematita. Na comparação entre as pozolanas, nota-se que o halo de amorfização (entre 15 e 30° 2θ) da CCA é mais amplo do que o da CV, que configura maior atividade pozolânica.

Sendo assim, os resultados de caracterização física e química revelam uma maior reatividade da CCA em relação a CV, mesmo com menor tempo de moagem da CCA (1 hora) em relação a CV (2 horas), tendo em vista suas naturezas morfológicas distintas.

Figura 24 – Difratoograma das adições minerais.

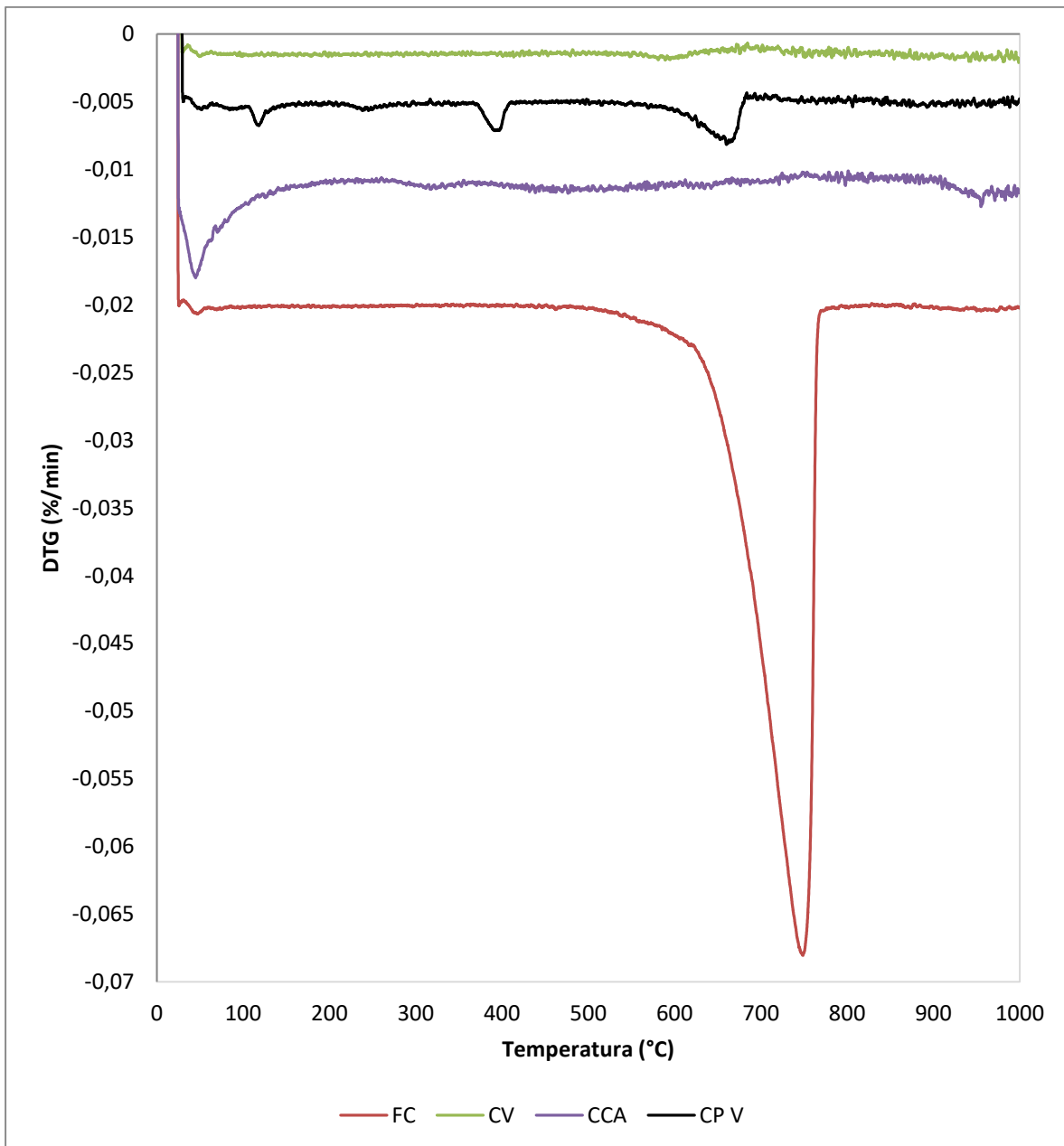


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) – Caulinita; (2) – Mulita; (3) - Quartzo; (4) – Cristobalita; (5) – Dolomita; (6) – Calcita.

A Figura 25 explicita as curvas de análise térmica diferencial (TG/DTG) do cimento CPV-ARI e das adições minerais. Analisando a curva DTG do cimento observam-se três picos de perda de massa, o primeiro a 118°C está relacionado à desidratação da gipsita; o segundo, à aproximadamente 400°C, relacionado à desidratação da Portlandita (Ca(OH)_2); e o terceiro, e maior pico, à 660°C está relacionado à volatilização do anidrido carbônico (CaCO_3). A perda de massa total do cimento foi de 2,43%.

Figura 25 – Curvas termogravimétricas dos aglomerantes.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

No DTG do calcário nota-se uma pequena ondulação entre 0°C e 110°C, correspondente à perda de água, medida em torno de 0,171%. Até a temperatura de 520°C, a perda de massa é ínfima, todavia, na faixa entre 520°C e 765°C, ocorre uma perda significativa de massa igual a 34,54%, correspondente à decomposição da dolomita ($MgCO_3$) e calcita ($CaCO_3$). Acima de 765°C ocorreu uma perda suave de

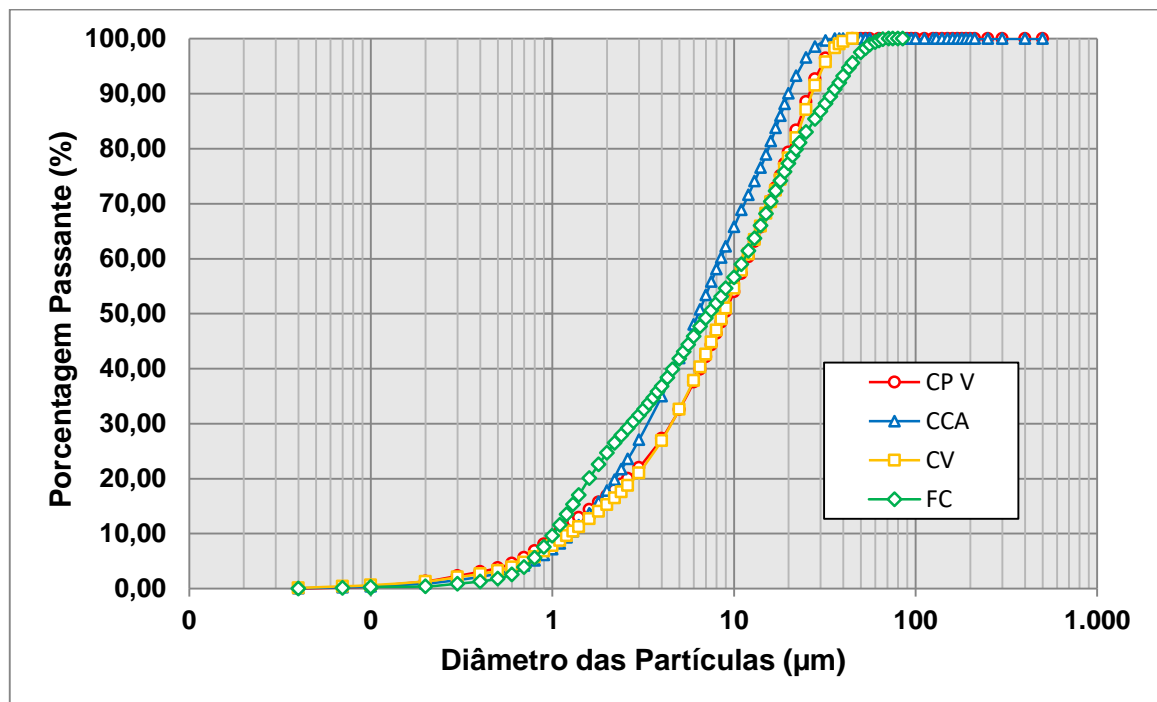
massa devido à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3). A perda de massa total do calcário foi de 35,63%.

A perda de massa total da CCA foi de 13,81%, sendo que o pico acentuado foi entre 24°C e 110°C relativo à perda de água corresponde a 3,98% do total de perda de massa. A perda de massa total da CV foi de apenas 0,02%.

A composição granulométrica dos materiais foi determinada por granulômetro de difração a laser, no equipamento CILAS – Modelo 1064 do laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), segundo o método de ensaio PO-GT-1043. A dispersão das amostras foi realizada utilizando-se álcool anidro e ultrassom por 60 segundos.

Na Figura 26 as curvas granulométricas do cimento e das adições minerais selecionadas são comparadas. Visualmente, as quatro curvas estão bem agrupadas em torno de um valor médio, com baixa dispersão. A seguir é apresentada a Tabela 4 que mostra os diâmetros médios das adições minerais e uma breve análise estatística com cálculo da média, desvio-padrão e coeficiente de variação para análise da dispersão entre as curvas.

Figura 26 – Distribuição do tamanho das partículas do cimento e adições minerais



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 4 – Diâmetros médios das adições minerais

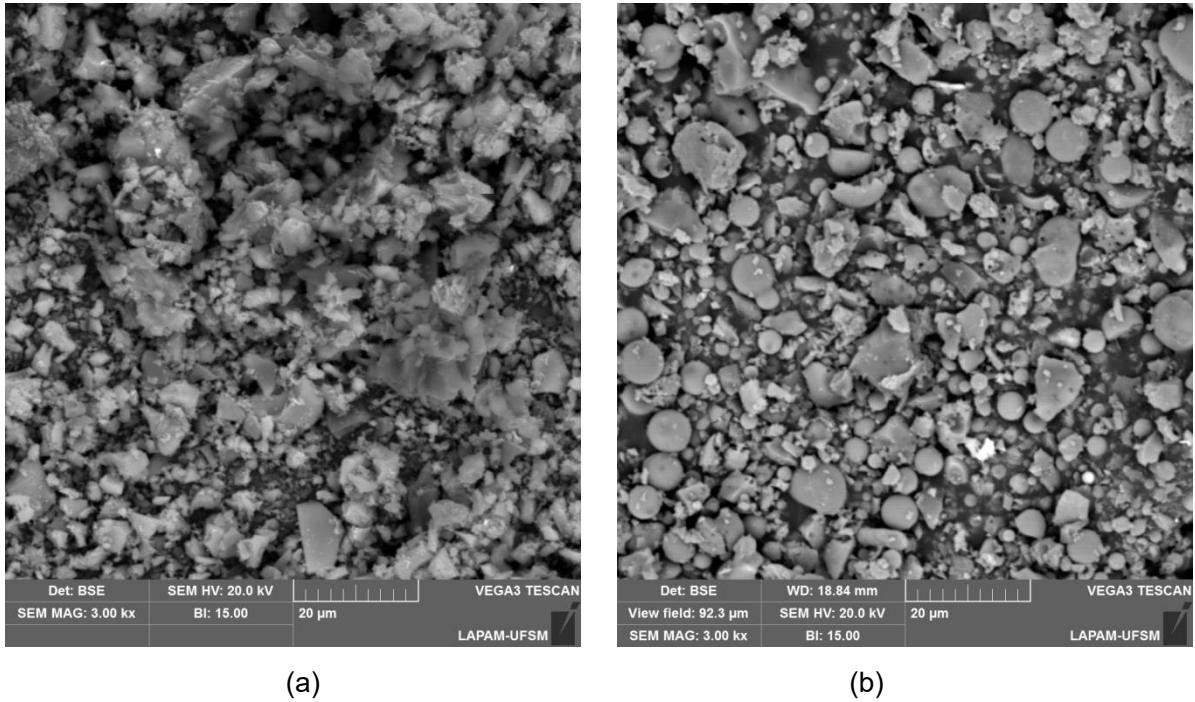
Material	Diâmetro 10%(μm)	Diâmetro 50%(μm)	Diâmetro 90%(μm)	Diâmetro médio (μm)
CP-V	1,07	8,90	26,01	11,54
CCA	1,26	6,35	19,98	8,73
CV	1,25	8,74	26,93	11,75
FC	1,02	9,89	34,72	7,28
Média	1,15	8,50	26,91	9,83
D. padrão	0,12	1,51	6,05	2,18
C. Var. - %	10,7	17,8	22,5	22,2

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A comparação estatística entre os parâmetros do ensaio de granulometria a laser mostra que o cimento Portland e as três adições minerais apresentam pouca dispersão entre as curvas para as faixas granulométricas analisadas. Para o diâmetro das partículas finas (D10% - $\phi \leq 1,25 \mu\text{m}$) o coeficiente de variação (CVar) foi 10,7%, das partículas medianas (D50% - $\phi \leq 10 \mu\text{m}$) de 17,8% e das partículas grossas (D90% - $\phi \leq 35 \mu\text{m}$), 22,5%, enquanto para as partículas com diâmetro médio ($\phi \leq 12 \mu\text{m}$) o CVar é de 22,5%. O coeficiente de variação serve para analisar a dispersão dos valores em termos relativos, portanto é possível considerar que os resultados obtidos oferecem uma dispersão média ao redor de 20%, com tendência a valores inferiores para os grãos mais finos (fração das partículas inferior a 50%) que são os que mais influem nos efeitos físico-químicos, assim como na sinergia entre ambos e no empacotamento das partículas, Todos esses efeitos dependem dos fenômenos de superfície relacionados com o potencial zeta, ou seja, da energia de interface que atua sobre as partículas, a qual é inversamente proporcional às dimensões das mesmas.

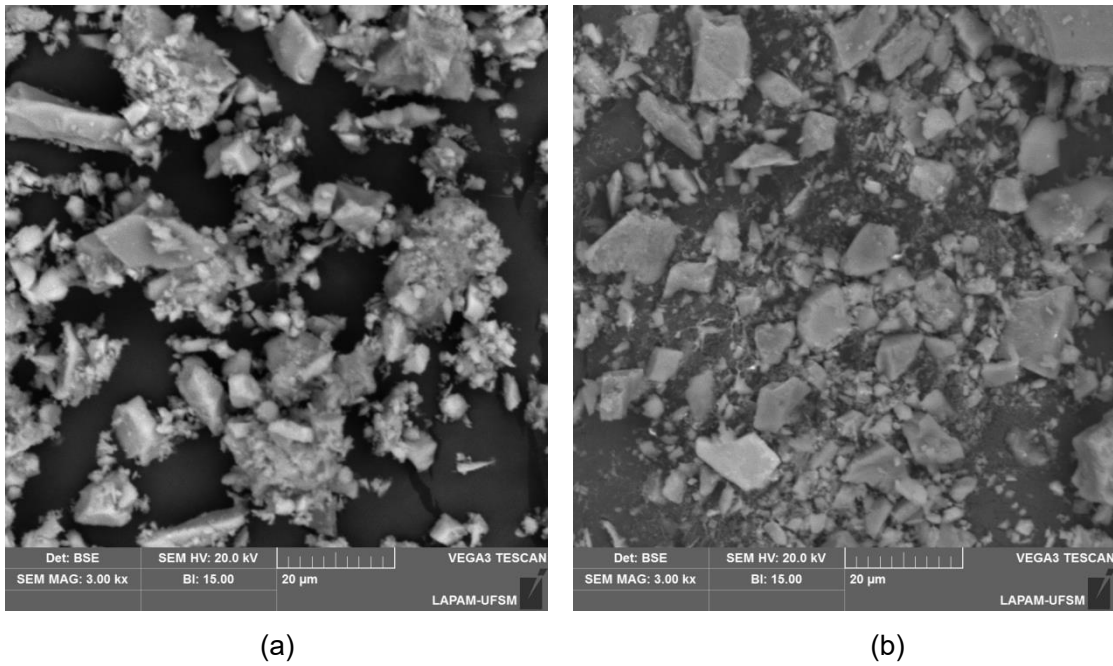
Desse modo, para efeito de comparação granulométrica entre o cimento e as adições minerais, observa-se que os tamanhos dos grãos estão com distribuição bastante próxima, com uma dispersão classificada de média a baixa. Logo, todos os efeitos mencionados podem ser comparados e calculados entre si nas diversas misturas estudadas, desde que as dimensões das partículas finas estejam estatisticamente aproximadas. As Figuras 27 e 28 mostram as formas das partículas dos aglomerantes utilizados na pesquisa com base em imagens de micrografia eletrônica de varredura com aproximação de 3000x.

Figura 27 – Micrografia dos grãos das pozolanas (a) CCA e (b) CV



Fonte: Acervo da autora.

Figura 28 – Micrografia do cimento (a) e do FC (b)



Fonte: Acervo da autora (2019).

Na Figura 27a é possível observar que os grãos de CCA são visualmente angulosos, com dimensões menores ($\varphi_m = 8,73 \mu\text{m}$) e com poros internos, enquanto os da CV na Figura 27b são mais bem definidos em forma predominantemente esférica e de maior dimensão ($\varphi_m = 11,75 \mu\text{m}$), o que é uma característica dessa pozolana em vista do seu esfriamento em suspensão na câmara de combustão, formando grãos de formatos arredondados.

A Figura 28a apresenta micrografia do cimento Portland, notando-se alguns grãos angulosos típicos de alita ($\varphi_m = 11,54 \mu\text{m}$), com formatos prismáticos e hexagonais, e a Figura 28b mostra os grãos angulosos do FC prismático-paralelepédicos com predominância de formação de placas ($\varphi_m = 7,28 \mu\text{m}$).

Dessa forma, as pozolanas amostradas para a pesquisa são adequadas para utilização em substituição ao cimento nos concretos devido ao teor elevado de sílica e índice de desempenho maior do que o especificado pelas normas, conforme indica a Tabela 3. O FC dolomítico apresentou boas características físicas, fruto de sua elevada finura após moagem por 3 horas no moinho de bolas. Esse tipo de calcário é abundante na região geográfica do estudo, agregando ganho ambiental na utilização de um material local e não proveniente de outras regiões.

3.4.2 Caracterização dos agregados

Para melhor empacotamento entre as partículas foram selecionadas três diferentes areias de rio, denominadas: areia 1, areia 2 e areia 3. As areias selecionadas foram peneiradas na peneira # 4,75mm para a remoção dos grãos de pedras, lavadas e secas em estufa a 110°C, e depois foram armazenadas em local apropriado (em baias ou caixas fechadas).

Os agregados graúdos são pedras diabásicas provenientes da pedreira localizada no município de Itaara, denominadas brita 0 e brita 1. A brita 0 apresenta fração retida entre as peneiras # 4,75 mm e 12,5 mm, e a brita 1 a fração retida entre as peneiras # 9,5 mm e 19,0 mm. Logo após o peneiramento foi realizada a lavagem dos agregados em betoneira, a seguir o material era seco ao sol, e por fim estocado em baias ou caixas d'água.

Foram realizados os ensaios descritos no Quadro 2 para a caracterização dos agregados:

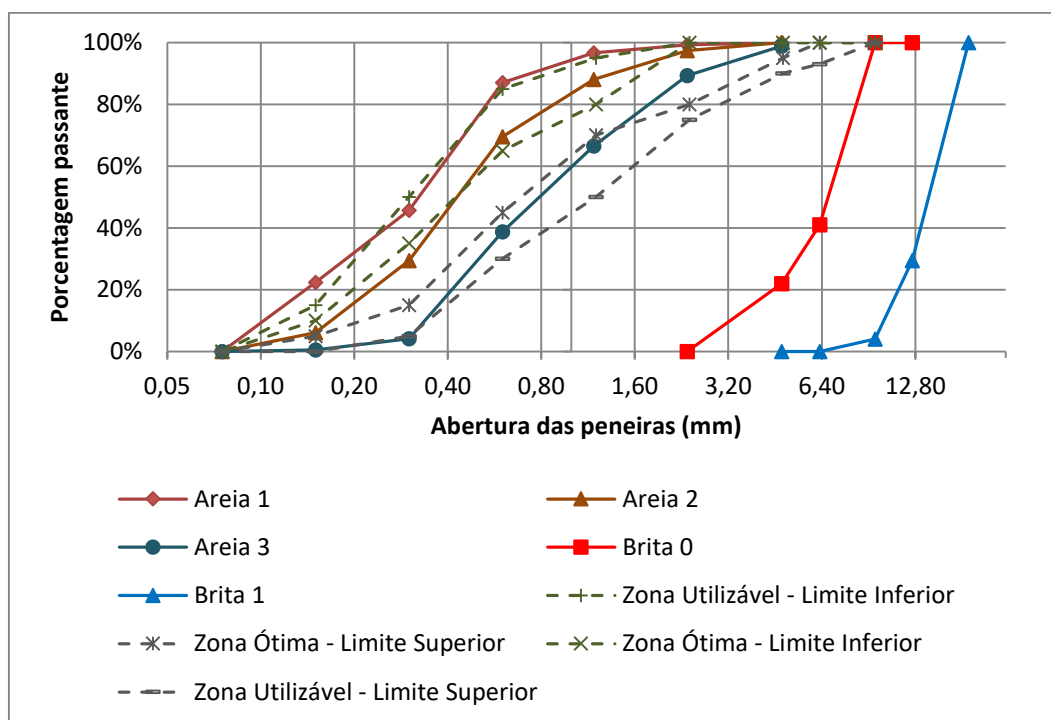
Quadro 2 – Ensaio de caracterização física dos agregados

Ensaio	Norma da ABNT	Local
Composição granulométrica	NBR NM 248 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b)	LMCC – UFSM
Massa específica aparente do agregado miúdo	NBR NM 52 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003c)	LMCC – UFSM
Massa específica aparente do agregado graúdo	NBR NM 53 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009b)	LMCC – UFSM
Massa unitária e volume de vazios dos agregados	NBR NM 45 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006)	LMCC – UFSM
Abrasão Los Angeles do agregado graúdo	NBR NM 51 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001a)	LMCC – UFSM
Absorção de água do agregado miúdo	NBR NM 30 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001b)	LMCC – UFSM
Absorção de água do agregado graúdo	NBR NM 53 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009b)	LMCC – UFSM
Índice de forma do agregado graúdo	NBR 7809 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983)	LMCC – UFSM
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003d)	LMCC – UFSM

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Na Figura 29 é apresentada a análise da composição granulométrica dos agregados selecionados, determinada de acordo com a NBR NM 248 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b). As areias 1 e 2 estão dentro do limite utilizável, e a areia 3 dentro do limite ótimo.

Figura 29 – Distribuição do tamanho das partículas dos agregados miúdos e graúdos



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Um resumo dos resultados de caracterização dos agregados está exposto na Tabela 5. As características físicas dos agregados tais como massa específica, massa unitária, composição granulométrica, módulo de finura e absorção de água são importantes para a correta dosagem dos concretos. Outros parâmetros como forma, textura e teor de material pulverulento são determinantes nas características do concreto no estado fresco e podem influir na microestrutura e resistência do material.

Tabela 5 – Características físicas dos agregados miúdos e graúdos

Propriedades	Areia 1	Areia 2	Areia 3	Brita 0	Brita 1
Módulo de finura	1,49	2,04	3,02	5,75	6,96
Diâmetro máximo característico (mm)	1,20	2,40	4,75	9,50	19,00
Massa específica (g/cm ³)	2,65	2,66	2,66	2,44	2,50
Massa unitária (kg/m ³)	1,63	1,65	1,69	1,36	1,46
Perda por abrasão Los Angeles (%)	-	-	-	11,04	15,20
Índice de forma	-	-	-	-	2,80
Absorção de água (%)	0,35	0,38	0,40	3,16	2,36
Material pulverulento	3,00	2,80	-	-	-

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A NBR 7211 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009c) estabelece os requisitos exigíveis para aceitação dos agregados. Para os agregados miúdos o teor de material pulverulento deve ser de no máximo 5,0%, logo, as três areias atendem a este parâmetro. Em relação ao agregado graúdo, o índice de forma dos grãos não deve ser superior a 3, e o índice de desgaste por abrasão “Los Angeles” deve ser inferior a 50% em massa do material, sendo assim os agregados da pesquisa atendem aos parâmetros estabelecidos pela norma.

3.4.3 Estudo em pastas

3.4.3.1 Determinação do teor ótimo de aditivo pelo método Marsh

Para que o empacotamento entre as partículas de um material compósito seja efetivo no ganho de resistência é fundamental dispersar os finos completamente (DAMINELI, 2016), com uso de aditivos dispersantes em quantidades ideais e compatíveis com o cimento Portland e demais adições minerais. A determinação do teor ótimo de aditivo precedida da verificação da compatibilidade entre o cimento da pesquisa e os aditivos selecionados foi avaliada por meio do ensaio do Cone de Marsh.

O ensaio do Cone de Marsh foi divulgado pela primeira vez por Marsh (1931) e não possui norma brasileira específica. Tal ensaio é utilizado para verificação da compatibilidade do cimento com o aditivo e para a determinação do teor ótimo, a partir do qual o incremento de aditivo não modifica as condições da pasta para um dado tipo de aglomerante.

O objetivo do ensaio é determinar o ponto de saturação, ou melhor, o ponto a partir do qual a quantidade de aditivo não gera uma variação de tempo significativa no escoamento da pasta, indicativo de teor acima do ótimo. Segundo Aïtcin (1998) o ponto de saturação é o ponto de intersecção das linhas de 5 min e 60 min no gráfico tempo *versus* porcentagem de aditivo. A partir desse ponto de saturação, qualquer aumento de dosagem do superplastificante não tem efeito na reologia da pasta.

Os resultados do estudo de Roncero (2000) permitiram concluir que o ensaio do cone de Marsh é um método simples e efetivo de avaliação da fluidez relativa em pastas de cimento com aditivo superplastificante, tal como o ensaio do Viscosímetro,

e que a temperatura não tem influência significativa na determinação do teor ótimo de aditivo.

Aitcin (1998) recomenda realizar primeiramente o cálculo da quantidade de água, cimento e superplastificante necessário para obtenção de 1,2 L de pasta, e medir o tempo de escoamento de 1 L. Outras pesquisas recomendam quantidades diferentes de pasta, como a de Roncero (2000), que estudou a fluidez de pastas pelo método Marsh com 800 ml de pasta, e cronometrou o tempo de escoamento de 200 ml.

Os materiais utilizados para a confecção das pastas de cimento foram o cimento CPV-ARI (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991b) caracterizado no item anterior, água e os seguintes aditivos químicos: um plastificante MasterPolyheed 38; um superplastificante MasterRheobuild 1000; e o hiperplastificante MasterGlenium 54. Um resumo das características físicas e químicas dos aditivos é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados técnicos dos aditivos estudados

Dados técnicos	MasterPolyheed 38	MasterRheobuild 1000	MasterGlenium 54
Densidade (g/cm ³)	1,18	1,21	1,1
pH	8 a 10	8 a 10	5 a 7
Percentual de sólidos (%)	14,8 a 38,5	39,5 a 43,5	38 a 42
Base química	Lignosulfonatos	Naftaleno Sulfonato	Éter Policarboxílico
Aspecto	Líquido castanho escuro	Líquido castanho	Líquido branco turvo

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

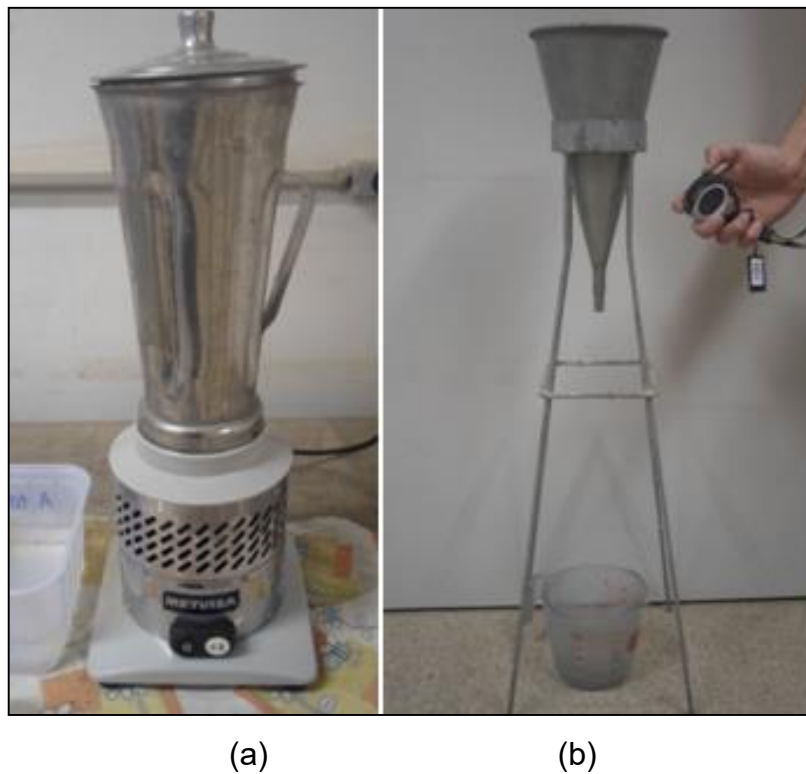
Na pesquisa foram preparadas misturas com 1,2 L de pasta e mediu-se o tempo de escoamento de 800 ml. As pastas de cimento e água foram confeccionadas com relação água/cimento intermediária de 0,45. A temperatura da água era medida no momento da moldagem sendo utilizada água à 20°C.

Após a pesagem dos materiais, a água e o aditivo eram lançados no liquidificador, iniciando-se a homogeneização enquanto a quantidade de cimento era introduzida durante 1 minuto e 30 segundos. Era realizada uma pausa de 15 segundos para limpeza com espátula nas bordas do recipiente e depois a mistura era batida por mais 60 segundos. Ao final do processo a temperatura da pasta era medida e aguardava-se o tempo de 5 ou 60 minutos para lançar a pasta no cone de Marsh.

Após 5 ou 60 min de descanso era medido, com auxílio de um cronômetro, o tempo para escoamento de toda a pasta no cone de Marsh.

Para cada tempo (5 min e 60 min) e cada aditivo (plastificante, superplastificante e hiperplastificante) foram preparadas 10 misturas diferentes. A primeira continha um teor de 0,2% de aditivo, e as posteriores com sucessivos incrementos de 0,2% até 2,0% de aditivo. Na Figura 30 são apresentados os equipamentos utilizados no ensaio: liquidificador, cone de Marsh e cronômetro.

Figura 30 – Equipamentos utilizados no ensaio Marsh.

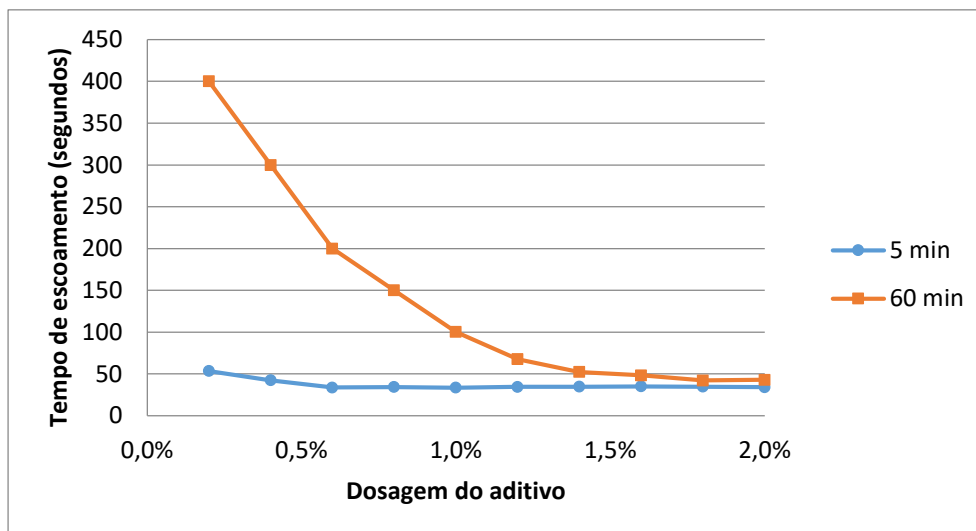


Fonte: Acervo da autora.

(a) liquidificador, (b) cone e cronômetro

Os dados obtidos no ensaio geraram os resultados das Figuras 31, 32 e 33. Na Figura 31, as curvas dos 5 min e 60 min ficaram muito próximas para um teor de 1,5% de aditivo, mas não se encontraram, não determinando o ponto de saturação. Assim, foi possível inferir que, para os casos estudados, não houve compatibilidade determinada pelo método Marsh do cimento CPV-ARI com o aditivo plastificante MasterPolyheed 38 e, portanto, esse aditivo não foi utilizado nos concretos da pesquisa.

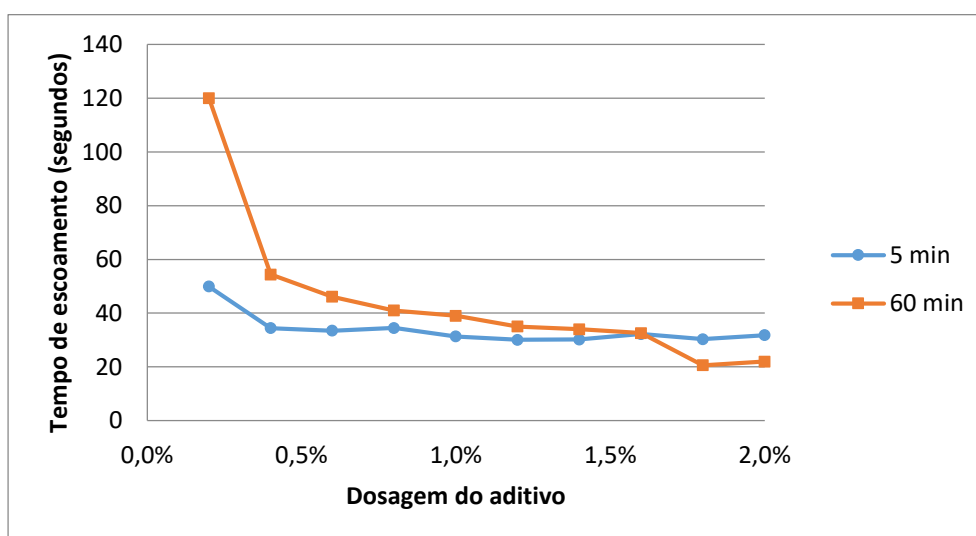
Figura 31 – Compatibilidade do cimento com o aditivo plastificante.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os resultados com o aditivo superplastificante MasterRheobuild 1000 (Figura 32) apontam que houve compatibilidade do cimento com esse aditivo, todavia, para um alto teor de aditivo, acima do máximo recomendado pelo fabricante que é de 1,5%. Sendo assim, a utilização desse aditivo resultaria em maior quantidade adicionada ao concreto para uma mesma trabalhabilidade, aumentando os custos com a produção dos concretos.

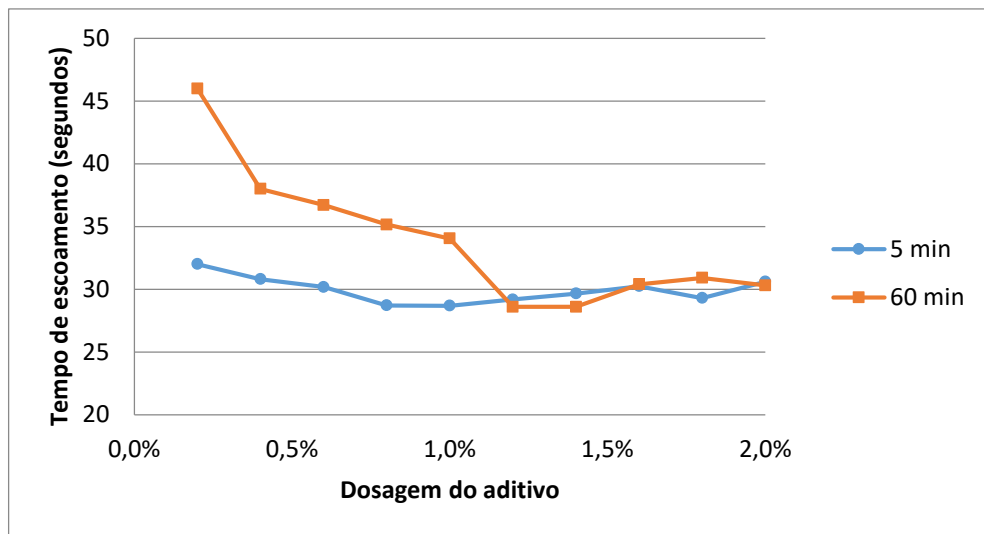
Figura 32 – Compatibilidade do cimento com o aditivo superplastificante.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os resultados da Figura 33 revelam que há compatibilidade do cimento com o aditivo hiperplastificante MasterGlenium 54, e que o teor ótimo de aditivo é de 1,2%, valor inferior ao verificado para o MasterRheobuild 1000, que foi de 1,5%. Observou-se, também, que acima desse teor (1,2%) o incremento de aditivo não tem influência na viscosidade da pasta, gerando desperdício do mesmo.

Figura 33 – Compatibilidade do cimento com o aditivo hiperplastificante.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Com base nos resultados apresentados, foi escolhido o aditivo hiperplastificante para moldagem dos corpos de prova de concreto e pastas cimentícias, pois foi o que apresentou compatibilidade com um menor teor de aditivo para o cimento especificado, gerando menor desperdício e custos na produção do concreto. Além disso, com a utilização de menores teores de aditivo, a relação ag/agl mostra-se constante nos traços estudados. O hiperplastificante MasterGlenium 54 é a base de policarboxilatos que atuam como dispersantes do material aglomerante, propiciando elevada redução de água e alta trabalhabilidade.

3.4.4 Estudo em argamassas

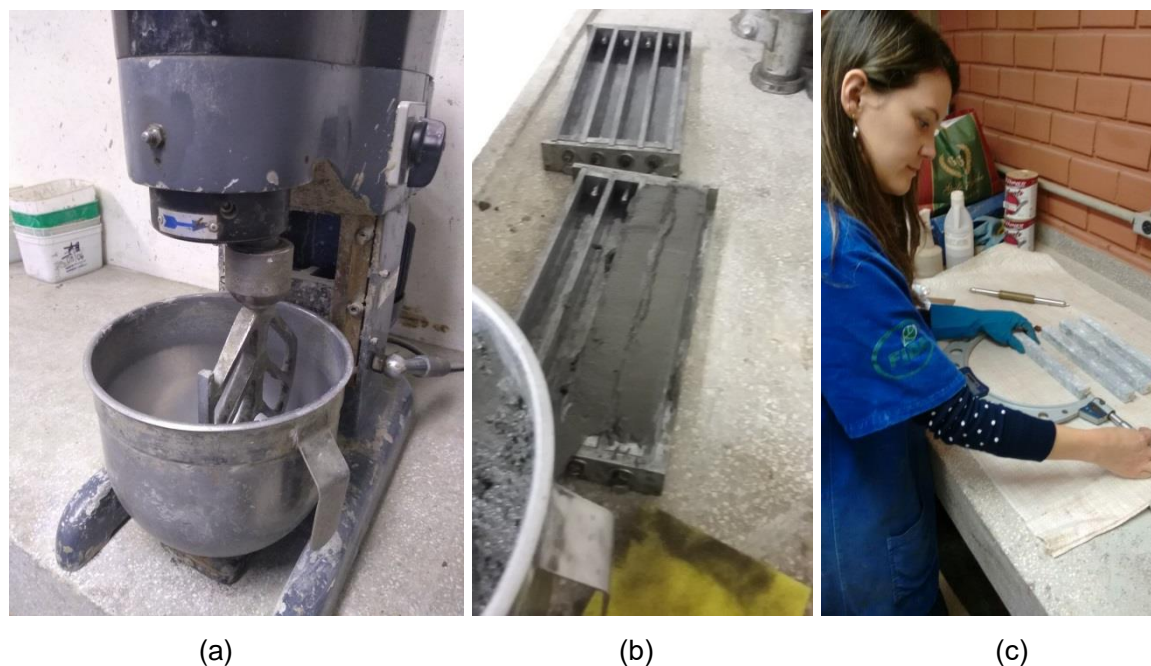
3.4.4.1 Avaliação da ocorrência de RAS

Estudos com CCA mostram que, dependendo dos teores de utilização e das características físicas e químicas da cinza, a mesma possui potencial para causar a reação deletéria conhecida como Reação Álcali Sílica (RAS) (ADORNO et al., 2018; GUILLANTE et al., 2019; TRINDADE, 2015). Sendo assim, para averiguar a possibilidade de ocorrência da RAS em concretos com a CCA da pesquisa, procederam-se ensaios laboratoriais com argamassas. A reatividade potencial da RAS gerada pela CCA (moída por 1 hora) foi investigada através do método acelerado a 80°C em barras de argamassa conforme a NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

Os aglomerantes empregados para a realização desse ensaio foram o cimento CPV – ARI e a CCA moída por 1 hora. Esses materiais foram caracterizados no item 3.4.1 do presente capítulo. A areia utilizada para execução das argamassas foi a areia normal brasileira, de acordo com NBR 7214 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982) procedente do IPT de São Paulo e, como aditivo, foi utilizado o plastificante MasterPolyheed 38.

Os equipamentos utilizados para a execução das argamassas estão expostos na Figura 34. Primeiramente, utilizou-se o misturador mecânico de argamassa (argamassadeira) para a homogeneização dos materiais, logo após as misturas foram colocadas nos moldes metálicos de 25x25x285 mm. A metodologia para o preparo das barras de argamassa, tais como dosagem, tempo de mistura, moldagem e tempo de cura, foram as estabelecidas pelas partes 4 e 5 da NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

Figura 34 – Equipamentos e moldes utilizados para realização ensaio expansibilidade



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

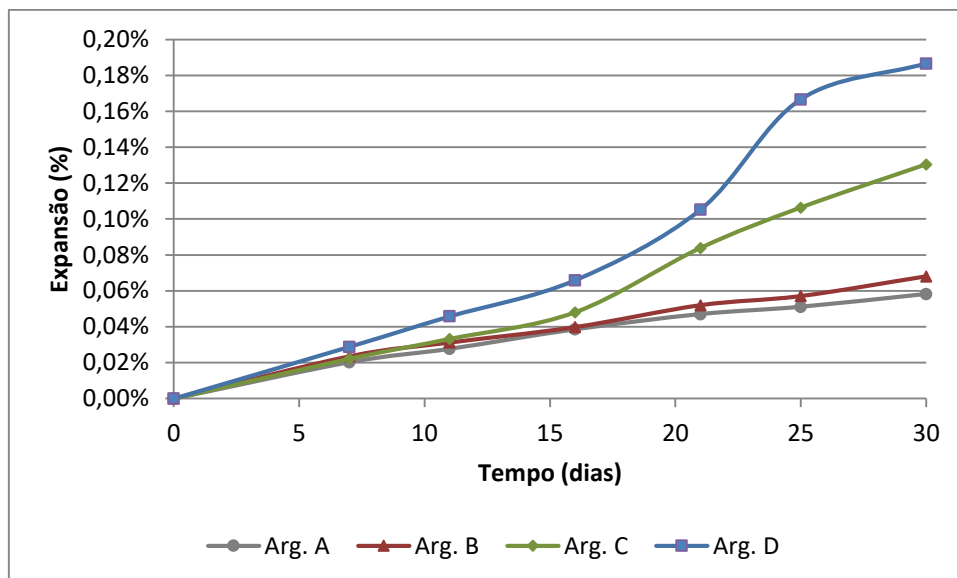
(a) argamassadeira (b) moldes metálicos e (c) execução das medições com medidor de expansibilidade.

Após o período de cura de 24 ± 2 h, as barras de argamassa foram removidas dos moldes metálicos, identificadas e, então, foi realizada a primeira leitura inicial. As barras de argamassa foram imersas em água com hidróxido de cálcio a 80°C no recipiente de armazenamento padrão, de forma que as barras permanecessem completamente imersas na água e não tocassem as paredes do recipiente ou entre si, conforme recomendação da NBR 15577 Parte 4 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

As leituras foram realizadas após o período de 7, 11, 16, 21, 25 e 30 dias, com auxílio do aparelho medidor de expansibilidade (Figura 34c), sendo que antes de cada medição o aparelho era ajustado com a barra padrão. Ao todo foram quatro traços investigados: com 100% de cimento de referência (Argamassa A); com 10% de substituição de cimento por CCA (argamassa B); com 20% de substituição de cimento por CCA (argamassa C); e com 30% de substituição de cimento por CCA (argamassa D).

A Figura 35 apresenta o resultado de expansão média das barras de argamassa ao longo do tempo das misturas de referência e com 10%, 20% e 30% de CCA moída 1 hora.

Figura 35 – Expansão em barras de argamassa pelo método acelerado.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os resultados de expansão média (%) e a classificação da potencialidade reativa aos 16 e 30 dias das barras de argamassa conforme a classificação do agregado, dada pela NBR 15577 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008a), é evidenciada na Tabela 7. Os resultados mostram que todos os traços em barras de argamassa pelo método acelerado não atingiram o limite de expansão estabelecido pela norma, mesmo com 30% de substituição de cimento por CCA.

A mistura de referência foi a que apresentou menor expansão, sendo que o traço com 30% de CCA foi o que apresentou a maior expansão aos 30 dias. Mesmo assim, o valor não ultrapassou o limite de expansão de 0,19%, tal como verificado por Isaia et al. (2017) para CCA moída em estudo conduzido na UFSM. Guillante et al. (2019) e Trindade (2015) perceberam expansão nas barras de argamassa com CCA maiores do que as estabelecidas por norma, considerando a CCA reativa frente a RAS, mesmo na presença de agregado não reativo. Esses resultados denotam que o teor e o tipo de CCA (composição química da cinza) têm forte influência sobre a expansibilidade das misturas cimentícias.

Tabela 7 – Expansão das barras de argamassa aos 16 e 30 dias e classificação da potencialidade reativa da CCA

Misturas	Expansão média (%) 16 dias	Limite (%) da NBR 15577	Expansão média (%) 30 dias	Limite (%) da NBR 15577	Classificação NBR 15577
Arg. A (referência)	0,04%	0,10%	0,06%	0,19%	Inócuo
Arg. B (com 10% CCA)	0,04%	0,10%	0,07%	0,19%	Inócuo
Arg. C (com 20% CCA)	0,05%	0,10%	0,13%	0,19%	Inócuo
Arg. D (com 30% CCA)	0,07%	0,10%	0,19%	0,19%	Inócuo

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A CCA selecionada na pesquisa pode ser empregada em concreto estrutural sob ação de umidade para teores de até 30% de substituição de cimento em massa. No planejamento da tese foi empregado o teor estipulado de 25% de substituição em massa de cimento, sem risco de causar danos devido a RAS no concreto.

3.4.5 Estudo da dosagem e empacotamento

Na fase experimental do estudo de dosagem foram realizadas moldagens com os materiais (cimento, areia, brita e água) para determinar o teor ideal de argamassa, ou seja, o teor mínimo que, por meio de observações, a massa de concreto se mantivesse compacta e sem vazios (HELENE; TERZIAN, 1992). O teor ótimo de argamassa encontrado foi de 51% para os materiais do estudo, valor que foi mantido constante para todos os traços. Nos traços com adições minerais contrabalançou-se o aumento de pasta, diminuindo o volume de areia, ou seja, o teor de areia foi corrigido em volume para manter o teor de pasta constante em todos os traços.

Fixados o teor de argamassa, as relações água/aglomerantes e o teor de substituição de cada uma das misturas, foram determinados os traços unitários dos concretos através das equações próprias para dosagem do concreto e as massas específicas dos materiais, conforme representado na Tabela 8.

Tabela 8 – Traços unitários dos concretos

Traço	ag/agl	Cim.	FC	CCA	CV	Areia	Brita
REF	0,35	1,00	-	-	-	1,30	2,20
	0,50	1,00	-	-	-	2,06	2,94
	0,65	1,00	-	-	-	2,83	3,67
FC25	0,35	0,75	0,25	-	-	1,29	2,20
	0,50	0,75	0,25	-	-	2,05	2,94
	0,65	0,75	0,25	-	-	2,82	3,67
CCA25	0,35	0,75	-	0,25	-	1,21	2,20
	0,50	0,75	-	0,25	-	1,98	2,94
	0,65	0,75	-	0,25	-	2,74	3,67
CV25	0,35	0,75	-	-	0,25	1,24	2,20
	0,50	0,75	-	-	0,25	2,00	2,94
	0,65	0,75	-	-	0,25	2,77	3,67
FC10CV15	0,35	0,75	0,10	-	0,15	1,26	2,20
	0,50	0,75	0,10	-	0,15	2,02	2,94
	0,65	0,75	0,10	-	0,15	2,79	3,67
FC10CCA15	0,35	0,75	0,10	0,15	-	1,24	2,20
	0,50	0,75	0,10	0,15	-	2,00	2,94
	0,65	0,75	0,10	0,15	-	2,78	3,67
CV10CCA15	0,35	0,75	-	0,15	0,10	1,22	2,20
	0,50	0,75	-	0,15	0,10	1,98	2,94
	0,65	0,75	-	0,15	0,10	2,76	3,67
CV25CCA25	0,35	0,50	-	0,25	0,25	1,15	2,20
	0,50	0,50	-	0,25	0,25	1,91	2,94
	0,65	0,50	-	0,25	0,25	2,68	3,67
FC10	0,35	0,90	0,10	-	-	1,30	2,20
	0,50	0,90	0,10	-	-	2,06	2,94
	0,65	0,90	0,10	-	-	2,83	3,67
CCA15	0,35	0,85	-	0,15	-	1,25	2,20
	0,50	0,85	-	0,15	-	2,01	2,94
	0,65	0,85	-	0,15	-	2,78	3,67
CV10	0,35	0,90	-	0,10	-	1,28	2,20
	0,50	0,90	-	0,10	-	2,04	2,94
	0,65	0,90	-	0,10	-	2,80	3,67
CV15	0,35	0,85	-	-	0,15	1,26	2,20
	0,50	0,85	-	-	0,15	2,02	2,94
	0,65	0,85	-	-	0,15	2,79	3,67

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Das doze misturas apresentadas na Tabela 8, as oito primeiras são as principais (objeto de estudo da tese):

- REF – mistura de referência com 0% adições minerais;

- FC25 – mistura binária com 25% de substituição de cimento por filer calcário;
- CCA25 – mistura binária com 25% de substituição de cimento por cinza de casca de arroz;
- CV25 – mistura binária com 25% de substituição de cimento por cinza volante;
- FC10CV15 – mistura ternária com 10% de substituição de cimento por filer calcário mais 15% de cinza volante;
- FC10CCA15 – mistura ternária com 10% de substituição de cimento por filer calcário mais 15% de cinza de casca de arroz;
- CV10CCA15 – mistura ternária com 10% de substituição de cimento por cinza volante mais 15% de cinza de casca de arroz;
- CV25CCA25 – mistura ternária com 25% de substituição de cimento por cinza volante mais 25% de cinza de casca de arroz.

As outras quatro misturas são auxiliares para o cálculo do efeito sinérgico:

- FC10 - mistura binária com 10% de substituição de cimento por filer calcário;
- CCA15 – mistura binária com 15% de substituição de cimento por cinza de casca de arroz;
- CV10 – mistura binária com 10% de substituição de cimento por cinza volante;
- CV15 – mistura binária com 15% de substituição de cimento por cinza volante.

O estudo do empacotamento entre as partículas dos materiais constituintes foi realizado após a delimitação dos traços unitários. Esse estudo consistiu em aplicar o melhor modelo matemático dentre os pesquisados na revisão de literatura, que propiciassem a maior compacidade entre a micro e a macroestrutura do concreto, com a finalidade de diminuir a porosidade e aumentar o desempenho do concreto.

Devido à importância de realizar um procedimento de dosagem por meio do empacotamento que fosse utilizável na prática, o estudo do empacotamento entre as partículas dos agregados, cimento e adições minerais foi realizado com o auxílio do programa computacional EMMA. As granulometrias dos materiais foram lançadas na plataforma do programa e para cada traço foram especificadas as quantidades,

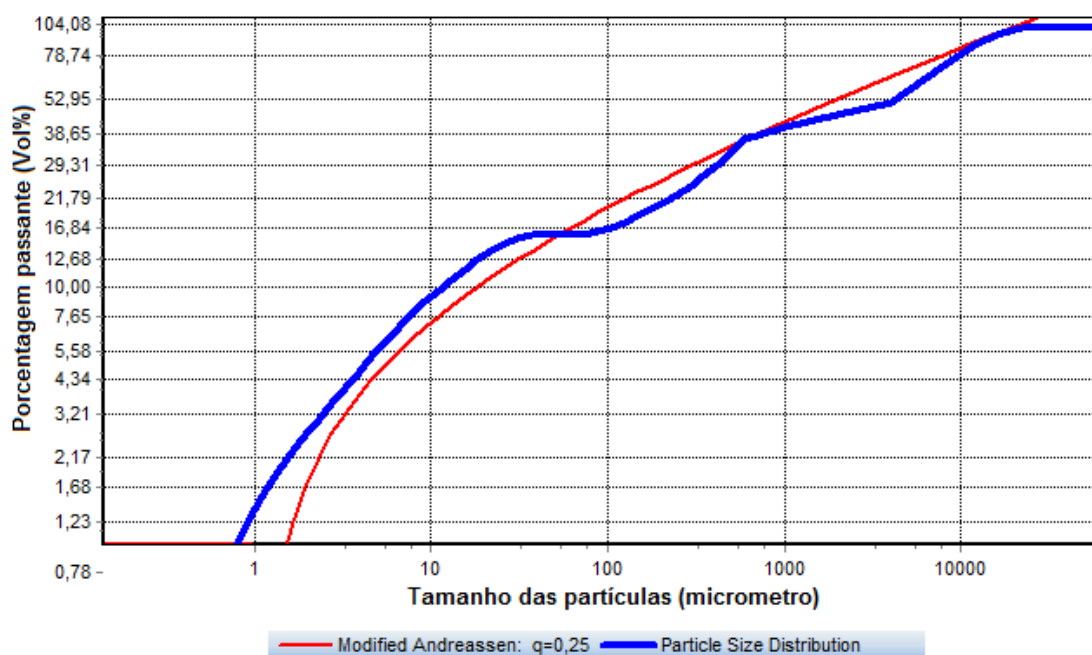
densidades e curvas granulométricas dos materiais. Por meio da variação na proporção entre as areias fina, média e grossa, e as britas 0 e brita 1, buscou-se aproximar a curva das misturas com a curva ideal (de Andreasen Modificado). Utilizou-se o modelo matemático de Andreasen Modificado (FUNK; DINGER, 1992; OLIVEIRA et al., 2000), por ser o que melhor se adapta quando são utilizadas partículas de pequeno tamanho incorporadas à mistura.

O coeficiente de distribuição “q” utilizado para o cálculo foi de 0,25, pois é o que favorece o adensamento (mistura com maior trabalhabilidade). Em alguns casos houve dificuldade de aproximação da curva devido ao excesso ou falta de finos (a depender do traço). Ponderaram-se, então, as proporções de materiais (areia e brita) das misturas, para obter o máximo empacotamento possível com os materiais selecionados.

Ao todo, foram testadas 35 curvas de empacotamento referentes aos traços estudados, sendo que para o concreto de referência não foi realizado o empacotamento. Para exemplificar, a Figura 36 mostra a curva de empacotamento para a mistura com 25% de substituição de cimento por CCA e relação ag/agl de 0,50. Na Figura 37 a curva da mistura com 50% de substituição em massa de cimento (25% CCA mais 25% CV) é ilustrada.

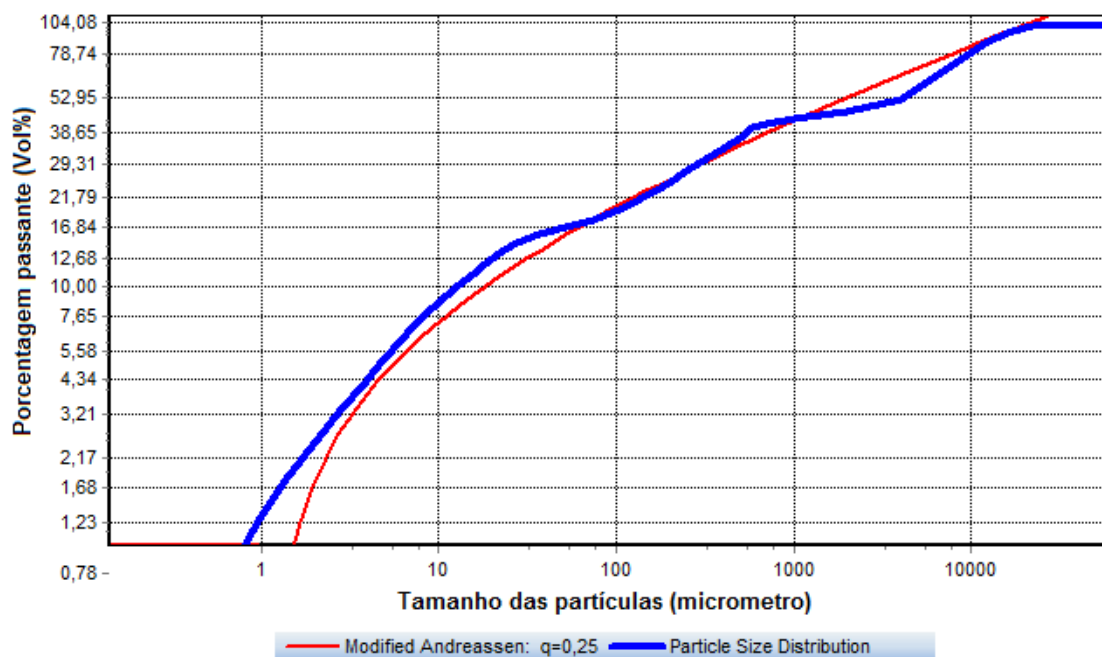
As demais curvas com o mesmo teor de substituição de 25% e igual relação ag/agl, tiveram comportamentos similares devido à proximidade entre os tamanhos de partículas das adições minerais, como salientado no item 3.4.1.

Figura 36 – Curva de empacotamento da mistura com 25% de CCA.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 37 – Curva de empacotamento da mistura com 25% CCA e 25% CV (50% de substituição de cimento).



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Após a definição das quantidades de materiais de cada traço, passou-se para a ETAPA 2 de preparação e execução dos ensaios de resistência à compressão axial dos concretos e microestrutura das pastas de cimento para a análise dos efeitos das adições minerais, conforme descrito nos itens a seguir.

3.5 ETAPA 2 – ESTUDO DOS EFEITOS FÍSICOS, QUÍMICOS E SINÉRGICOS ENTRE O CIMENTO E AS ADIÇÕES MINERAIS

3.5.1 Estudo em concretos

3.5.1.1 Preparação das misturas de concreto

Após a definição dos traços pela análise de empacotamento de partículas e dosagem descritas no item anterior, as amostras de concreto em corpos de prova cilíndricos de dimensões 10 x 20 cm foram preparadas.

Primeiramente, foi realizada a pesagem e análise da temperatura dos materiais, a temperatura da água foi mantida constante entre 20 e 23°C. Antes do lançamento na betoneira, o cimento foi misturado manualmente com a adição mineral com o auxílio de uma colher de pedreiro. A homogeneização dos materiais referentes a cada traço de concreto foi realizada em betoneira convencional.

De modo geral, o teor de aditivo variou entre 0,1 e 0,2% da massa de aglomerante. Em relação à ordem de colocação dos materiais na betoneira, inicialmente buscou-se aplicar a sequência de mistura especificada pela NBR 12821 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1993), levando em conta também o exposto por Helene e Terzian (1992). Porém, devido à presença de adições muito finas e por vezes em traços de baixo teor de água, verificou-se que as primeiras misturas não foram homogeneizadas corretamente e por isso tiveram que ser descartadas.

Após algumas misturas iniciais, ajustou-se a seguinte ordem de colocação dos materiais na betoneira, a qual foi utilizada para todos os traços: 1) inserção de 100% dos aglomerantes (cimento + adição), e 80% da água com 50% do teor de aditivo na betoneira (2 min); 2) 100% do agregado graúdo (2 min); 3) inserção de 100% do agregado miúdo (1 min); 4) parada para limpeza das pás da betoneira e inserção do restante da água (20%) e aditivo (50%) (1 min); 5) homogeneização por mais 2 min (totalizando 8 minutos).

A consistência do concreto foi mantida constante para todas as misturas, adotando como referência o intervalo de (100 ± 20) mm no ensaio de abatimento do tronco de cone, realizado de acordo com NBR NM 67 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998). Para o controle dos parâmetros de dosagem foi seguido o recomendado pela NBR 12821 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1993), sendo que foram anotados os valores de temperatura e umidade relativa do ambiente durante a mistura.

A Tabela 9 apresenta os valores de consumo dos materiais por m^3 de concreto de cada traço. Os parâmetros de dosagem dos concretos obtidos durante as moldagens são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9 – Quantidades de materiais por m^3 de concreto

(continua)

Traço	ag/agl kg/kg	Quantidade de materiais (kg/m ³)										
		CP	FC	CCA	CV	Areia 1	Areia 2	Areia 3	Brita 0	Brita 1	Água	Ad.
REF	0,351	486	-	-	-	-	632	-	535	535	170	0,5
	0,500	358	-	-	-	-	738	-	527	527	179	0,2
	0,650	283	-	-	-	-	801	-	521	521	184	0,0
FC25	0,352	364	121	-	-	125	313	188	535	535	170	1,5
	0,500	269	90	-	-	147	367	220	527	527	179	0,2
	0,650	212	71	-	-	160	399	239	521	521	184	0,1
CCA25	0,354	364	-	121	-	117	293	176	535	535	170	3,3
	0,502	269	-	89	-	142	354	212	527	527	179	0,9
	0,651	212	-	71	-	155	388	233	521	521	184	0,4
CV25	0,350	364	-	-	121	121	120	301	535	535	170	0,5
	0,500	269	-	-	89	143	358	215	527	527	179	0,1
	0,650	212	-	-	71	157	392	235	521	521	184	0,1
FC10 CV15	0,351	364	49	-	73	122	306	184	535	535	170	0,9
	0,501	269	36	-	54	145	361	217	527	527	179	0,3
	0,650	212	28	-	42	158	395	237	521	521	184	0,1
FC10 CCA15	0,352	364	49	73	-	120	301	181	535	535	170	1,7
	0,501	269	36	54	-	143	358	215	527	527	179	0,5
	0,651	212	28	42	-	157	393	236	521	521	184	0,3
CV10 CCA15	0,351	364	-	73	48	119	298	179	535	535	170	1,7
	0,503	269	-	54	36	142	354	213	527	527	179	0,5
	0,652	212	-	42	28	156	390	234	521	521	184	0,3
CV25 CCA25	0,352	242	-	121	121	111	279	167	535	535	170	1,6
	0,503	179	-	89	89	136	341	205	527	527	179	1,5
	0,652	141	-	71	71	152	379	227	521	521	184	0,6
FC10	0,351	437	49	-	-	126	316	189	535	535	170	0,9
	0,500	322	36	-	-	147	369	221	527	527	179	0,1
	0,650	255	28	-	-	160	400	240	521	521	184	0,1

Tabela 9 – Quantidades de materiais por m³ de concreto

(conclusão)

CCA15	0,353	412	-	73	-	121	303	182	535	535	170	2,5
	0,501	304	-	54	-	144	144	216	527	527	179	0,5
	0,651	240	-	42	-	157	393	236	521	521	184	0,2
CV10	0,351	437	-	-	49	124	311	186	535	535	170	0,9
	0,500	322	-	-	36	146	365	219	527	527	179	0,1
	0,650	255	-	-	28	159	397	238	521	521	184	0,1
CV15	0,351	413	-	-	73	123	306	184	535	535	170	0,8
	0,500	304	-	-	54	145	362	217	527	527	179	0,1
	0,650	241	-	-	42	158	395	237	521	521	184	0,1

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 10 – Parâmetros de dosagem após a moldagem dos corpos de prova de concreto

Traços	a/ag (kg/kg)	Parâmetros				
		C (kg/m ³)	Água (l/m ³)	teor arga- massa	m	Slump (mm)
REF	0,351	486	170	0,51	3,5	80,0
FC25	0,352	364	170	0,51	3,5	120,0
CCA25	0,354	364	170	0,51	3,4	110,0
CV25	0,350	364	170	0,51	3,4	90,0
FC10CV15	0,351	364	170	0,51	3,5	95,0
FC10CCA15	0,352	364	170	0,51	3,4	85,0
CV10CCA15	0,351	364	170	0,51	3,4	120,0
CV25CCA25	0,352	242	170	0,51	3,4	80,0
REF	0,500	358	179	0,51	5,0	120,0
FC25	0,500	269	179	0,51	5,0	100,0
CCA25	0,502	269	179	0,51	5,0	105,0
CV25	0,500	269	179	0,51	4,9	90,0
FC10CV15	0,501	269	179	0,51	5,0	105,0
FC10CCA15	0,501	269	179	0,51	4,9	120,0
CV10CCA15	0,503	269	179	0,51	4,9	100,0
CV25CCA25	0,503	179	179	0,51	4,9	120,0
REF	0,650	283	184	0,51	6,5	90,0
FC25	0,650	212	184	0,51	6,5	120,0
CCA25	0,651	212	184	0,51	6,4	85,0
CV25	0,650	212	184	0,51	6,4	115,0
FC10CV15	0,650	212	184	0,51	6,5	100,0
FC10CCA15	0,651	212	184	0,51	6,4	120,0
CV10CCA15	0,652	212	184	0,51	6,4	85,0
CV25CCA25	0,652	141	184	0,51	6,4	110,0

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Logo após a finalização de cada mistura foram moldados 16 corpos de prova cilíndricos com dimensões 10 x 20 cm para cada traço de concreto, sendo que a moldagem e adensamento seguiu o recomendado pela NBR 5738 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015a). Os corpos de prova foram adensados em mesa vibratória e mantidos nos moldes na câmara úmida por 24 horas. Depois desse período foram desmoldados e curados em um tanque com água saturada de cal, com temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ até a data dos ensaios, conforme mostra a Figura 38.

Figura 38 – Corpos de prova de concreto logo após a desmoldagem (a) e cura imersa em água saturada de cal (b)



Fonte: Acervo da autora (2019).

3.5.1.2 Ensaio de resistência à compressão axial

Para o ensaio de resistência à compressão axial, os corpos de prova de concreto 10 x 20 cm foram retirados do tanque de água com cal, retificados e depois capeados com enxofre para o rompimento na prensa hidráulica. Antes do capeamento eram anotadas as medidas, dois diâmetros e a altura das amostras. Foram ensaiados quatro corpos de prova cilíndricos de 10 x 20 cm em cada idade de ensaio (28 e 91 dias) de acordo com o prescrito pela NBR 5739 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007), adotando-se a média entre os quatro valores para a obtenção da resistência a compressão axial de cada traço, em cada idade. Na Figura

39 são apresentados os corpos de prova logo após a desmoldagem à esquerda, e à direita os corpos de prova prontos para o rompimento na prensa hidráulica.

Figura 39 – Capeamento e rompimento na prensa hidráulica



Fonte: Acervo da autora (2019).

3.5.1.3 Análise dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos

Como visto na revisão da literatura, a contribuição relativa aos efeitos físicos, químicos e sinérgicos são calculados, em geral, de maneira aproximada, tomando-se por base os resultados de resistência à compressão, brutos ou unitários (por kg de cimento).

Na presente tese, a resistência à compressão unitária foi calculada tanto para os 28 como para os 91 dias, pela razão entre a média das resistências à compressão e o consumo de clínquer de cimento de cada traço, conforme Equação 5. Para fins de cálculo do teor de clínquer foi considerado que o cimento CPV-ARI contém um teor de 90,3% de clínquer, sendo que o teor de calcário está em torno de 7,2% e o de gesso em 2,5% conforme apontou o relatório da ABCP.

$$f_{c_{unit.}} = \frac{R_{comp.}}{C} \quad (5)$$

onde: $f_{c_{unit.}}$ = resistência unitária em MPa.kg⁻¹ (28 ou 91 dias);

$R_{comp.}$ = a resistência média a compressão do traço na idade determinada em MPa;

C = consumo de clínquer de cimento Portland da mistura (kg/m^3).

Para que fosse possível analisar os efeitos físicos e pozolânicos das oito misturas principais do estudo, realizou-se o cálculo dos índices médios de resistência à compressão unitária ($I_{médio}$). Esses índices foram calculados em relação ao concreto de referência para as idades de 28 e 91 dias. O índice de resistência à compressão unitária ($I_{unit.}$) é a relação entre a resistência do traço com adição mineral e o de referência, tomando esse último como 100%, para a mesma idade e relação ag/agl, conforme Equação 6.

$$I_{unit.} = \frac{f_{C_{unit. \text{ adição mineral}}}}{f_{C_{unit. \text{ referência}}}} \times 100 \quad (6)$$

Onde: $I_{unit.}$ = índice de resistência à compressão axial unitária (28 ou 91 dias);

$f_{C_{unit. \text{ adição mineral}}}$ = a resistência à compressão unitária da mistura com adição mineral na idade determinada em MPa;

$f_{C_{unit. \text{ referência}}}$ = a resistência a compressão unitária da mistura de referência na idade determinada em MPa;

O índice médio de resistência à compressão unitária de cada traço corresponde ao valor médio entre os índices de cada relação ag/agl para igual idade. Sendo assim, os efeitos físicos e pozolânicos e/ou sinérgicos foram calculados com base nesses índices médios de resistência à compressão unitária de cada mistura de concreto. Esses cálculos estão em consonância com os estudos de Goldman e Bentur (1993), Isaia (1995), Moraes (2001) e Isaia, Gastaldini e Moraes (2003). Considera-se que a reação pozolânica depende, entre outros fatores, da quantidade de cimento da mistura devido à necessidade de consumo de hidróxido de cálcio como subproduto da sua reação química de hidratação, por isso o uso da resistência à compressão unitária no cálculo dos efeitos é fundamental.

Sendo assim, define-se que o efeito de hidratação (EH) é o índice médio de resistência à compressão unitária da mistura de referência, e o efeito físico (EF) a diferença entre a resistência unitária da mistura com FC e a de referência, conforme as Equações 7 e 8. De acordo com Zunino e Lopes (2016), a contribuição física e

química da adição mineral na resistência à compressão pode ser aproximada com base na diferença entre a resistência do SCM e o resultado do fíler inerte para uma mesma idade e teor de substituição.

$$EH = I_{unit}(R) \quad (7)$$

$$EF = I_{unit}(F) - I_{unit}(R) \quad (8)$$

O efeito químico causado pelo FC *na mistura binária* será desprezado nos cálculos dos efeitos nessa tese, haja vista que não foi encontrado na literatura um trabalho que quantificasse a % de efeito físico e de efeito químico do fíler calcário dolomítico, por isso, reitera-se que os cálculos para a determinação dos efeitos são indicativos. Isaia, Gastaldini e Moraes (2003), Zunino e Lopez (2016) e Cyr, Lawrence e Ringot (2006) também desprezaram o efeito químico dos fíleres para fins de cálculo dos efeitos pozolânicos das adições minerais.

O efeito total das adições minerais foi calculado pela soma de todos os efeitos que ocorrem na mistura cimentícia, e de acordo com a seguinte fórmula (Equação 9):

$$ET = EH + EF + EP \quad (9)$$

O efeito pozolânico foi expresso como a diferença entre o efeito total, o efeito físico e o efeito de hidratação conforme Equação 10, sendo que os efeitos foram calculados com base em resultados para uma mesma idade, relação ag/agl e teor de substituição.

$$EP = ET - EF - EH \quad (10)$$

Como as adições minerais e cimento tiveram seus tamanhos de grãos bastante aproximados em termos de curva granulométrica (ver item 3.4.1) foi possível determinar o efeito sinérgico com boa aproximação, sem a influência significativa do efeito físico de nucleação heterogênea, o qual cresce com o aumento da finura da adição mineral.

O cálculo do efeito sinérgico foi realizado com base em duas metodologias, a de Isaia (1995) e Antiohos et al. (2007), visando agregar um maior entendimento sobre o efeito que ocorre entre as adições minerais nas misturas ternárias.

Na metodologia sugerida por Isaia (1995), o ES é calculado com base na diferença percentual entre o acréscimo de resistência unitária da mistura ternária $A_{(ti+tj)}$ e o acréscimo de resistência unitária da mistura binária da adição mineral correspondente ($A_{ti} + A_{tj}$), conforme Equações 11 e 12. Onde t_i e t_j se referem aos teores de substituição de cimento pela adição mineral na mistura cimentícia.

$$ES = A_{(ti+tj)} - (A_{ti} + A_{tj}) \quad (11)$$

$$A_{ti \text{ ou } tj \text{ ou } (ti+tj)}(\%) = \frac{f_{C_{unit}(ti \text{ ou } tj \text{ ou } (ti+tj))} - f_{C_{unit}(ref)}}{f_{C_{unit}(ref)}} \quad (12)$$

Onde:

ES é o efeito sinérgico (em %);

$A_{ti \text{ ou } tj \text{ ou } (ti+tj)}$ é o acréscimo de resistência unitária da mistura binária com teor de adição t_i ou t_j ou mistura ternária de $t_{(i+j)}$;

$f_{C_{unit}}$ é a resistência unitária da mistura binária com teor de adição t_i ou t_j ou mistura ternária de $t_{(i+j)}$;

$f_{C_{unit}(ref)}$ é a resistência unitária da mistura de referência.

Já a metodologia proposta por Antiohos et al. (2007) leva em consideração a proporção entre uma e outra adição, conforme Equação 13.

$$ES = P_{(T_i+T_j)} - (w_i P_{T_i} + w_j P_{T_j}) \quad (13)$$

Onde ES é o efeito sinérgico (em MPa); $P_{(T_i+T_j)}$ é a resistência a compressão média da mistura ternária em uma certa idade; P_{T_i} e P_{T_j} é a resistência a compressão dos respectivos sistemas binários em uma dada idade (em MPa); e w_i e w_j é a proporção em massa de cada adição no sistema ternário.

No presente estudo, ao invés da utilização dos dados brutos de resistência à compressão, conforme proposto por Antiohos et al. (2007), foi utilizado o valor de $f_{C_{unit}}$ para o cálculo do efeito sinérgico, denominando-se a metodologia para esse cálculo de Antiohos modificado.

Com base nesses cálculos foi possível comparar os resultados das diferentes misturas binárias e ternárias com adições minerais, quantificando-se a porcentagem

de contribuição do efeito físico, do efeito pozolânico e do efeito sinérgico nas duas idades estudadas (28 e 91 dias).

3.5.2 Estudo em pastas

3.5.2.1 Preparação das pastas

O estudo em pastas para análise dos compostos químicos formados durante a hidratação do cimento das diferentes misturas foi conduzido separadamente após as moldagens em concretos. Os teores de aglomerantes e aditivos foram os mesmos utilizados no estudo em concreto, visando à reprodução fiel da composição das pastas de cimento. Os materiais empregados foram: cimento CP-V ARI, FC, CV e CCA caracterizados no item 3.4.1 e água a 20°C.

As amostras de pasta foram homogeneizadas em misturador mecânico e introduzidas em recipientes de polietileno de 40 mm de diâmetro e 60 mm de altura que, logo após, foram vibradas em mesa vibratória por 10 segundos. Os recipientes de polietileno foram tampados e deixados por 24 horas em câmara úmida. Após 24 horas, as amostras foram desmoldadas e curadas em água saturada de cal em ambiente de temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ até a data dos ensaios (28 e 91 dias), tal como os demais corpos de prova de concreto.

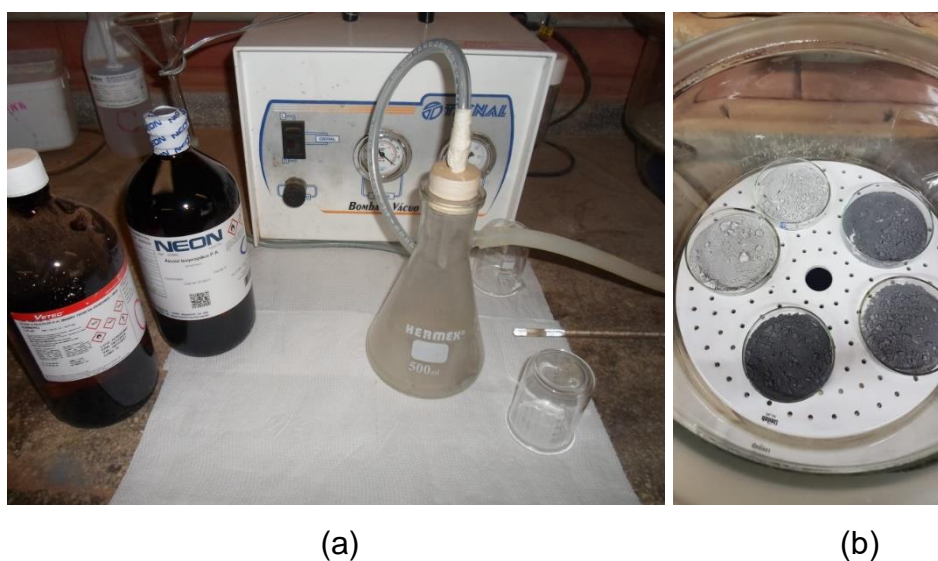
Nas datas previstas para os ensaios, as amostras para as análises de termogravimetria, difração de raios-X e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram previamente preparadas da maneira recomendada por Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016), para a paralisação das reações de hidratação. O passo a passo para a preparação das amostras em pó de pasta de cimento foi a seguinte:

- Na idade do ensaio, o cilindro foi escovado, lavado em água corrente e lixado com lixa nº 100 para retirada da cal;
- A amostra foi, então, quebrada com martelo e um pedaço interno foi coletado para moer no almofariz;
- A pasta de cimento foi moída no almofariz e depois peneirada na peneira #100;
- O pó de pasta passante na peneira #100 foi pesado até obtenção 5g do material;

- Os 5 g de pó de pasta foram misturadas com 50 ml de álcool isopropílico e aguardado o tempo de 10 a 15 minutos;
- Logo após, a suspensão foi filtrada com o auxílio de um funil conectado ao frasco de Strauss e à bomba de sucção (vácuo) para escoar o isopropanol, aguardando-se que toda a sucção do isopropanol ocorresse;
- Em seguida, o pó de pasta de cimento (ainda no filtro) foi lavado com 10 ml de éter dietílico para remover o isopropanol;
- Após esse processo, as amostras foram inseridas nas cápsulas de Petry e secas em estufa a 40°C, por 10 a 30 minutos;
- Posteriormente, os frascos foram colocados no dessecador, onde se conectava a bomba a vácuo para retirar o ar impregnado;
- As amostras foram condicionadas em potes hermeticamente fechados e selados com filme de PVC;
- Depois de identificadas, as amostras foram levadas para o laboratório de Engenharia Química na UFSM para análise de DRX, TG/DTG e FTIR.

Os equipamentos e materiais utilizados para o processo de paralisação das reações de hidratação podem ser visualizados na Figura 40.

Figura 40 – Equipamentos utilizados para paralisação das reações de hidratação.



Fonte: Acervo da autora (2019).

(a) bomba à vácuo, Frasco de Strauss, vidros de álcool isopropílico e éter dietílico; (b) amostras nas cápsulas de Petry dentro do dessecador após processo.

3.5.2.2 Termogravimetria analítica e diferencial (TG/DTG)

Os ensaios de perda de massa em função da degradação térmica foram realizados no laboratório de processos ambientais (LAPAM) da UFSM, no equipamento modelo TGA-50, marca Shimadzu, conforme Figura 41.

Figura 41 – Equipamento para análise TGA



Fonte: Acervo da autora (2019).

Amostras de 15 ± 1 mg foram inseridas em um cadinho de alumina e aquecidas em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min. O aquecimento iniciou a partir da temperatura ambiente de aproximadamente 25°C até atingir a temperatura de 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A perda de massa percentual foi plotada em função da temperatura. Foi obtida também a curva da derivada primeira da TGA. Os resultados foram registrados no software TA-60WS Collection Monitor (Shimadzu) e analisados no software TA60 (Shimadzu).

Uma análise quantitativa dos compostos formados é possível através da análise das curvas DTG. As curvas DTG são visualmente mais acessíveis, pois separam as variações seguidas uma após a outra da curva TG, e são diretamente proporcionais à derivada das curvas de TG, e por essa razão, a área sob a curva DTG fornece uma variação de massa precisa (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Alarcon-Ruiz et al. (2005) fizeram um resumo do que ocorre com o aumento da temperatura na pasta de cimento e concreto: entre 30 e 105°C ocorre a perda da água

evaporável e parte da água quimicamente combinada, mas geralmente se considera que a água evaporável só é completamente eliminada a 120°C; entre 110-170°C ocorre a decomposição da gipsita e etringita e perda da água de parte dos carboaluminatos hidratados; entre 180 e 300°C há a perda da água quimicamente combinada da decomposição do C-S-H e carboaluminatos hidratados restantes; entre 450-550°C ocorre a desidroxilação da portlandita (hidróxido de cálcio); e entre 700 e 900°C ocorre a descarbonatação do carbonato de cálcio.

Tobón et al. (2012) identificaram a presença de C-S-H na faixa de temperatura entre 90°C e 165°C, o C-A-S-H na faixa entre 165°C e 185°C, e C-A-H entre 185°C e 255°C.

Conforme Dweck et al. (2000) e Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016) o teor de Portlandita (Ca(OH)_2) pode ser calculado com base na perda de massa entre as temperaturas de 400°C e 500°C e de calcita (CaCO_3) através da perda de massa acima de 600°C. Para Jung et al. (2018) a desidratação do C-S-H e etringita ocorrem entre 100°C e 300°C e entre 290°C e 350°C ocorre a desidratação dos aluminatos das fases Aft e Afm.

Resumidamente, com base na revisão da literatura e para fins de análise das mudanças nos produtos de hidratação do cimento das diferentes misturas em cada idade e cada relação ag/agl, foram consideradas as seguintes faixas de temperatura conforme o Quadro 3.

Quadro 3 – Faixas de temperatura utilizadas para análise dos compostos formados com base na curva DTG

	Desidratação do C-S-H e etringita Fases Aft	Desidratação dos aluminatos Fases Afm	Desidroxilação da Portlandita (Ca(OH)_2)	Descarbonatação calcita (CaCO_3)
Faixa temperatura	105°C – 300°C	290°C e 350°C	400°C e 500°C	600°C e 800°C
Referência	Alarcon-Ruiz et al. (2005)	Ubbriaco e Calabrese (1998)	Dweck et al. (2000) e Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016)	Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016)

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

As quantidades de água quimicamente combinada (H), teor de Portlandita (Ca(OH)_2) e de calcita (CaCO_3) foram calculadas com base na perda de massa das

curvas DTG. Para determinação do teor de água quimicamente combinada (H) e o teor de água quimicamente combinada unitária (relativa ao teor de clínquer) (H/CP) foram utilizadas as Equações 14 e 15), conforme De Weerd (2011a; 2011b).

$$H = \frac{w_{40} - w_{550}}{w_{550}} \quad (14)$$

$$H_{unit} = H \times \frac{100}{\%CP} \quad (15)$$

Onde:

w_{40} = perda de massa à temperatura de 40°C;

w_{550} = perda de massa à temperatura de 550°C;

%CP = teor de clínquer de cimento Portland do traço estudado.

Para análise da atividade pozolânica foram calculados os teores de hidróxido de cálcio (CH) e de hidróxido de cálcio relativo ao teor de cimento ($CH_{unitário}$) das misturas com base nas Equações 16 e 17, conforme De Weerd (2011a; 2011b), usando a massa molecular da portlandita ($m_{Ca(OH)_2} = 74$ g/mol) e água ($m_{H_2O} = 18$ g/mol).

$$CH = \frac{w_{450} - w_{550}}{w_{550}} \times \frac{74}{18} \quad (16)$$

$$CH_{unit} = CH \times \frac{100}{\%CP} \quad (17)$$

Onde:

w_{400} = massa à temperatura de 450°C

w_{550} = massa à temperatura de 550°C

%CP = teor de clínquer de cimento Portland do traço estudado.

A quantidade de carbonato de cálcio pode ser calculada com base na Equação 18 usando a massa molecular do $CaCO_3$ ($m_{CaCO_3} = 100$ g/mol) e CO_2 ($m_{CO_2} = 44$ g/mol) (LOTTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016).

$$CaCO_3 = \frac{w_{600} - w_{800}}{w_{800}} \times \frac{100}{44} \quad (18)$$

Onde:

W_{600} = massa à temperatura de 600°C

W_{800} = massa à temperatura de 800°C

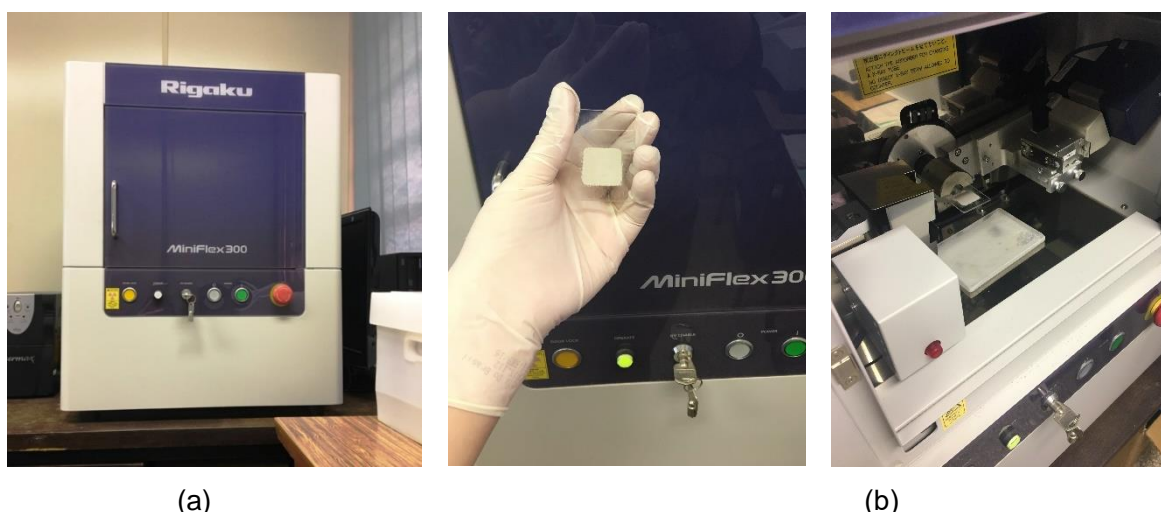
Os teores de monocarboaluminatos ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$) e hemicarboaluminatos ($2C_3A \cdot 0,5CaCO_3 \cdot H_{12}$) foram comparados com base na intensidade do pico da curva à $150^\circ C$ conforme Lothenbach et al. (2008).

3.5.2.3 Difração de raios X

No laboratório de Tecnologia de Materiais da UFSM, as amostras de DRX foram analisadas em equipamento marca *Rigaku*, modelo *Miniflex 300*, operando em modo *Step*, com *Scan speed* de 0,5 s e *Scan step* de $0,03^\circ$, em ângulos de 5 a 100° . Esse equipamento possui radiação de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA.

Em cada pico o programa detectou o ângulo, a distância interplanar com a respectiva intensidade na posição do pico, a largura do pico à meia-altura, as intensidades relativas e integradas. Os cálculos e listagens dos resultados foram obtidos pelo sistema de dados que acompanha o equipamento, por intermédio do computador acoplado ao equipamento de difração. A Figura 42a apresenta o equipamento e 42b o procedimento de ensaio para análise de DRX.

Figura 42 – Equipamento para análise de DRX (a) procedimento de ensaio (b)



Fonte: Acervo da autora (2019).

Os resultados obtidos nos ensaios de DRX são qualitativos e servem para identificar os compostos anidros encontrados nas misturas de cimento com as adições minerais. A identificação dos compostos anidros foi feita com a utilização dos dados

tabulares detalhados das distâncias interplanares e dos ângulos utilizando-se como fonte bibliográfica os documentos “Highway Research Board” (1972) e Vazquez (1971), entre outros da literatura citados ao longo das análises no capítulo 4 de resultados (item 4.2.5).

3.5.2.4 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica é um tipo de espectroscopia de absorção, que mede a absorção de vários comprimentos de onda na região do infravermelho do espectro magnético da amostra. É usada para identificar quais moléculas estão presentes em uma amostra e em que concentração (SMITH, 2011). Na análise de materiais cimentícios, essa técnica serve para identificar qualitativamente os compostos formados na pasta de cimento hidratado, sendo útil na análise integrada com os resultados obtidos nos ensaios de TG e DRX.

As análises de espectrometria no infravermelho foram realizadas no aparelho *IR Prestige*, da marca *Shimadzu*, pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas (em forma de discos). Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm^{-1} , com varredura de 45 *scans* e resolução de 2,0 cm^{-1} . As pastilhas foram feitas no acessório *KBr TABLET DIE*, usando a prensa *HAND PRESS SSP-10A*, ambos da marca *Shimadzu*. Foram utilizados 100 mg de KBr e ~1mg da amostra, que são intensamente macerados e misturados em um gral de ágata liso e após submetidos a prensagem sob 78.5 KN (8 ton), resultando em finas pastilhas transparentes (menos de 1 mm de espessura) com 13 mm de diâmetro.

Na Figura 43 é apresentado o equipamento utilizado para análise FTIR.

Figura 43 – Equipamento utilizado para análise FTIR à esquerda e porta-amostras à direita



Fonte: Acervo da autora (2019).

3.6 ETAPA 3 – EFEITOS SINÉRGICOS DAS ADIÇÕES MINERAIS SOBRE A DURABILIDADE DOS CONCRETOS ESTUDADOS

3.6.1 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

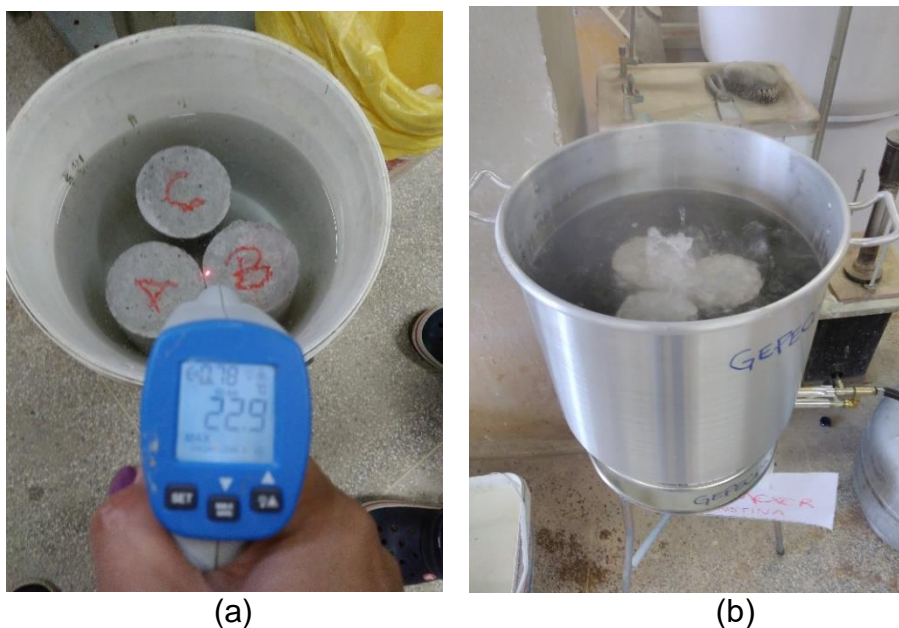
A durabilidade do concreto é muito influenciada pela permeabilidade do material, uma vez que quanto maior o tamanho, volume e continuidade dos poros, maior será a facilidade de penetração de agentes agressivos. Por essa razão, o entendimento dos mecanismos de absorção de água do concreto é oportuno para análise da durabilidade das peças de concreto.

A absorção de água, índice de vazios e massa específica dos concretos foram determinados conforme o que preconiza a NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009a). Para este ensaio foram moldados três corpos de prova cilíndricos de concreto com dimensões de 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, nas mesmas condições descritas no item 3.5.1.1.

Após 91 dias de cura úmida, as amostras foram secas em estufa à temperatura de $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ por um período de 72 horas e registrada a massa da amostra seca (m_s). Após, as amostras foram imersas em água à temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e mantidas por 72 horas nessa condição conforme mostra a Figura 44a. Completada a etapa de saturação, as amostras foram colocadas em um recipiente cheio de água em

temperatura ambiente que foi levado progressivamente à ebulição, entre 15 e 30 min, conforme a Figura 44b. A ebulição e o volume de água foram mantidos constantes por um período de 5 h. Em seguida a água foi resfriada naturalmente e registrada a massa após imersão e fervura (m_1). Na sequência, os corpos de prova foram retirados da água e enxugados com pano úmido para a determinação da massa saturada da amostra (m_{sat}).

Figura 44 – Procedimentos do ensaio de absorção de água por imersão (a) etapa de saturação em água à $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e (b) etapa de ebulição por 5h



Fonte: Acervo da autora (2019).

Os resultados de absorção, índice de vazios e massa específica foram calculados de acordo com as equações da NBR 9778 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009a), sendo tomada a média de três determinações. Para calcular o valor de absorção (A), em porcentagem, foi utilizada a Equação 19.

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

M_{sat} é a massa da amostra saturada em água após imersão e fervura;

m_s é a massa da amostra seca em estufa.

O índice de vazios (I_v), também em porcentagem, foi calculado de acordo com a Equação 20.

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

m_i é a massa da amostra saturada imersa em água após fervura.

A massa específica da amostra seca (θ_s) foi calculada de acordo com a Equação 21.

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (21)$$

A massa específica da amostra saturada (θ_{sar}) foi calculada pela Equação 22.

$$\rho_s = \frac{m_{sat}}{m_{sat} - m_i} \quad (22)$$

A massa específica real (θ_r) foi calculada pela Equação 23.

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (23)$$

4 EFEITOS DAS ADIÇÕES MINERAIS SOBRE A RESISTÊNCIA E MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS ESTUDADOS

Na indústria do cimento, a substituição de clínquer por adições minerais é uma das soluções com grande potencial para a redução das emissões globais de gás carbônico, por isso a busca incessante por maior entendimento das interações entre as adições e o cimento. Scrivener e Nonat (2011) apontam para a importância futura de buscar o entendimento sobre todos os fatores que controlam a taxa de reação dos materiais cimentícios suplementares (SCM – *Supplementary Cementitious Materials*), bem como, às mudanças que ocorrem no C-S-H (microestrutura), visando a um maior uso desses materiais quando utilizados em substituição ao cimento Portland, principalmente nas misturas ternárias.

Na atualidade, a durabilidade é fundamental na busca pela sustentabilidade das estruturas de concreto, pois com o aumento da vida útil é possível reduzir custos, uso de energia e recursos naturais futuros com reparos, reformas ou até mesmo com a reconstrução das edificações. A norma brasileira NBR 15575-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013) estabelece a vida útil mínima de projeto que os projetistas devem atender para cada um dos sistemas que compõem o edifício, para o sistema estrutural a vida útil de projeto (VUP) mínima é de 50 anos.

Um dos requisitos estabelecidos pela NBR 6118 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014a) e da NBR 12655 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015b) é que o concreto de cobrimento da estrutura deve prevenir e resistir à entrada dos agentes agressivos e proteger a armadura da corrosão. Por isso, mecanismos de deterioração, tais como permeabilidade a fluidos e absorção, devem ser cuidadosamente analisados, pois esses fatores podem reduzir a vida útil do concreto.

Nesse capítulo, são apresentados os resultados relativos às etapas 2 e 3 do estudo sobre os efeitos físicos, químicos e sinérgicos entre o cimento e as adições minerais. O objetivo principal desse capítulo é o de analisar e quantificar os efeitos físicos, químicos e sinérgicos e as interações físico-químicas entre as adições e o cimento sobre a microestrutura dos concretos estudados, principalmente no que se refere às mudanças nos produtos da hidratação do cimento nas misturas ternárias em comparação com as binárias, bem como analisar a permeabilidade dos concretos estudados.

Assim, primeiramente são analisados os dados relativos ao estudo em concretos, procurando mostrar os efeitos no desempenho mecânico relativo à resistência à compressão axial, fundamentados em análise estatística. O comportamento da resistência mecânica está relacionado à porosidade da pasta e da interface pasta-agregado para uma determinada idade considerada e, portanto, tem grande importância no estudo.

Em um segundo momento é realizada a investigação da microestrutura, por meio dos resultados em pastas (ensaios de TG, DRX e FTIR). Com esses dados, torna-se possível calcular os teores de água quimicamente combinada (H), hidróxido de cálcio (CH) e teor de carbonato de cálcio (CaCO_3), bem como analisar as mudanças nos produtos da hidratação do cimento com a presença das adições minerais.

Para todas as variáveis realizou-se a análise unitária dos dados, conforme especificado na metodologia (ver item 3.5.1.3). Na análise unitária, os resultados obtidos são relacionados com a massa de clínquer (kg) contida em cada mistura para uma melhor avaliação do desempenho relativo das adições minerais, equalizando os dados a um mesmo teor de cimento. Os efeitos físicos, químicos e sinérgicos foram calculados com base nos critérios estabelecidos no item 3.5.1.3. Além disso, os dados são apresentados de maneira integrada, correlacionando-se as variáveis dependentes com as independentes, isso é, resistência à compressão, teor de água quimicamente combinada e o teor de hidróxido de cálcio remanescente com a relação ag/agl, o teor e tipo de adições minerais utilizadas em igualdade de resistência característica, adotando os níveis de 35 e 65 MPa. As variáveis independentes, como a resistência à compressão axial, também são correlacionadas com teor de água quimicamente combinada, teor de hidróxido de cálcio remanescente e a relação água/aglomerante, através de gráficos com base nos resultados nas idades de 28 e 91 dias.

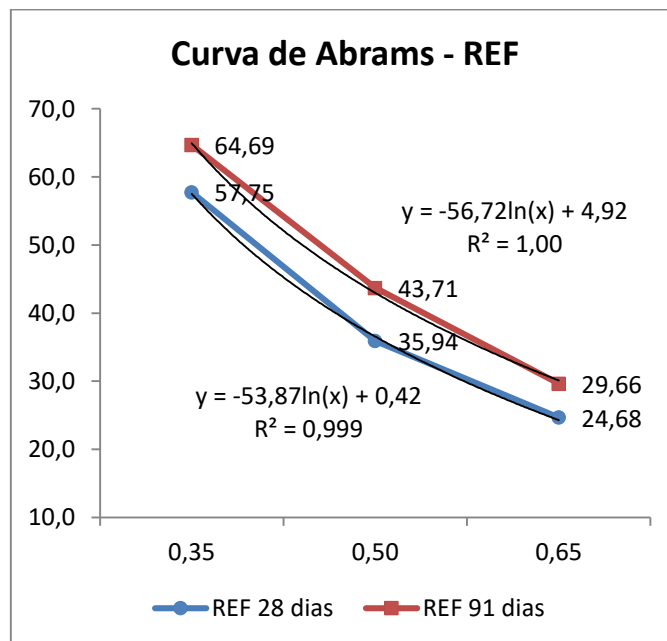
E, por fim, a permeabilidade dos concretos é analisada por meio da determinação dos teores de absorção de água e índice de vazios permeáveis, no sentido de comparar o comportamento das misturas ternárias em relação às respectivas binárias, e correlacionar a porosidade com a resistência, teor de H e CH das misturas investigadas.

4.1 RESULTADOS DO ESTUDO EM CONCRETOS

A Tabela 1A do Anexo A mostra os resultados de resistência à compressão axial, o consumo de cimento e os respectivos valores de resistência à compressão unitária (f_c) aos 28 e 91 dias de todas as misturas de concreto executadas. Os valores de resistência à compressão unitária de cada mistura, em cada idade, denominados de f_{c28} unitário e f_{c91} unitário, foram calculados em relação ao consumo de clínquer (conforme relatório ABCP o teor de clínquer no CPV-ARI é de aproximadamente 90,3%), em kg/m^3 de cada mistura, de acordo com Equação 3.1 (ver no item 3.5.1.3).

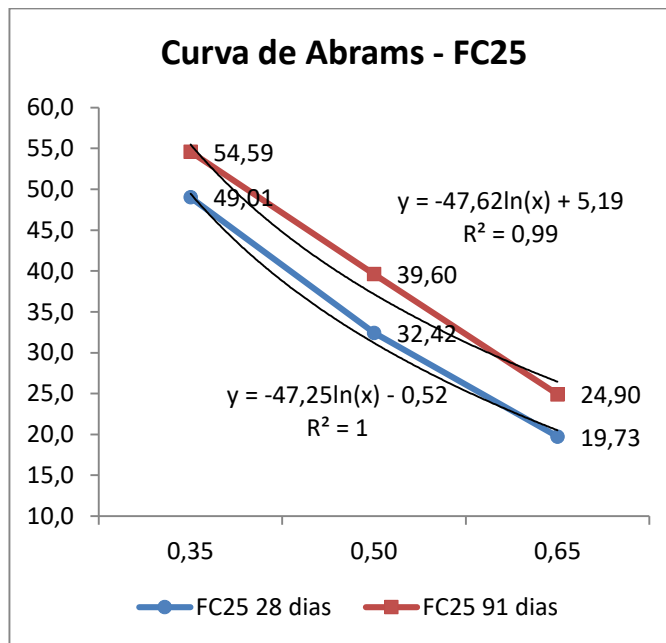
Nas Figura 45 a 52, são exibidas as curvas de Abrams das oito misturas principais que são objeto de estudo da tese aos 28 e 91 dias. Juntamente com a curva de Abrams foram plotadas as equações das curvas de regressão exponencial de cada série de dados e o Coeficiente de Determinação (R^2) que mostra, em porcentagem, o quanto a regressão se aproxima do valor real. Em todos os casos, o valor de R^2 ficou acima de 98% indicando que os modelos conseguem explicar os valores observados com uma boa precisão.

Figura 45 – Curvas de Abrams das misturas de referência



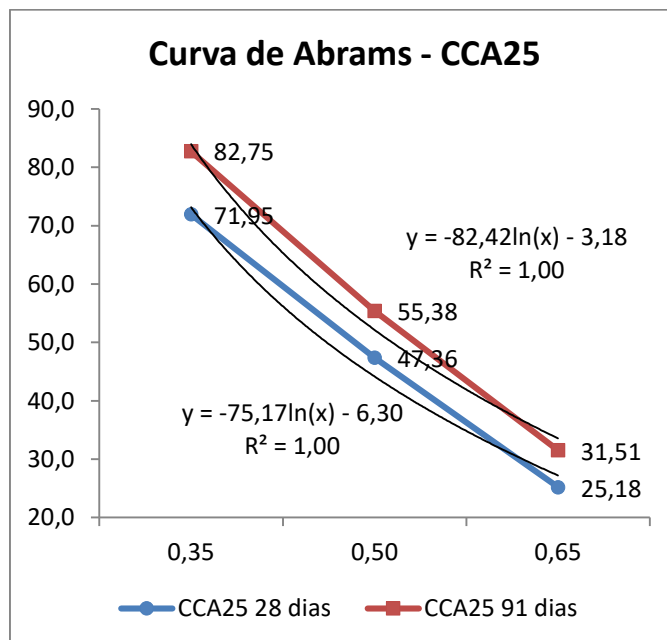
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 46 – Curva de Abrams da mistura FC25



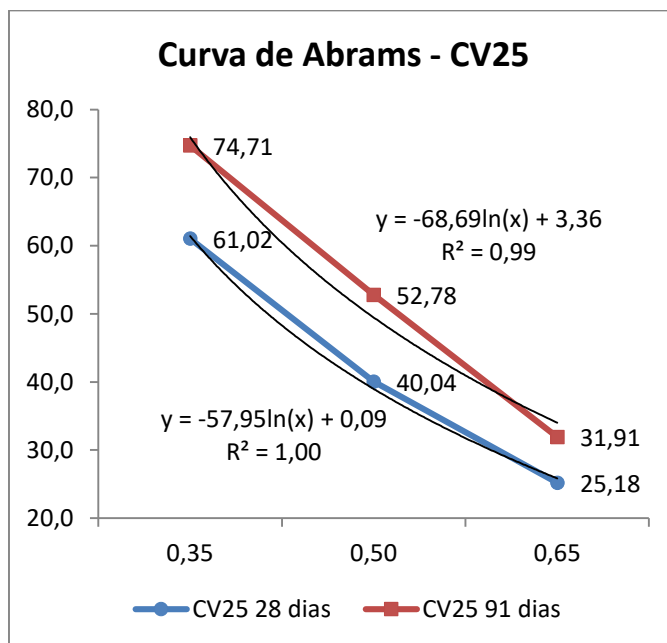
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 47 – Curva de Abrams da mistura CCA25



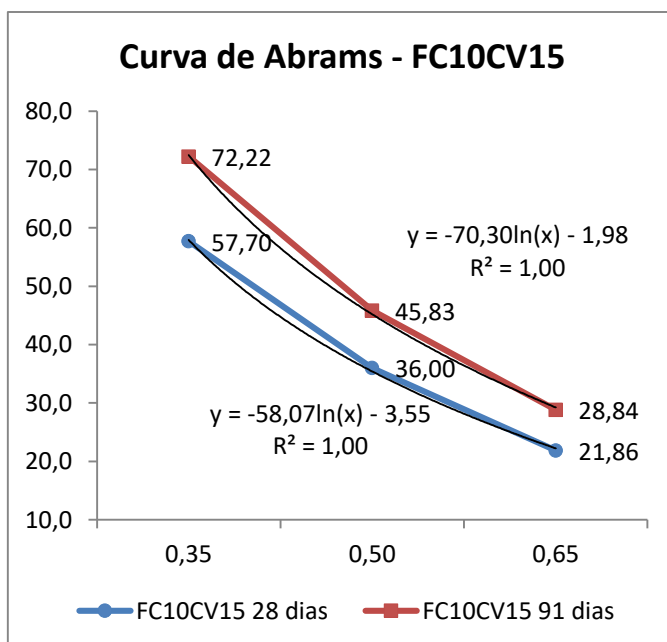
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 48 – Curva de Abrams da mistura CV25



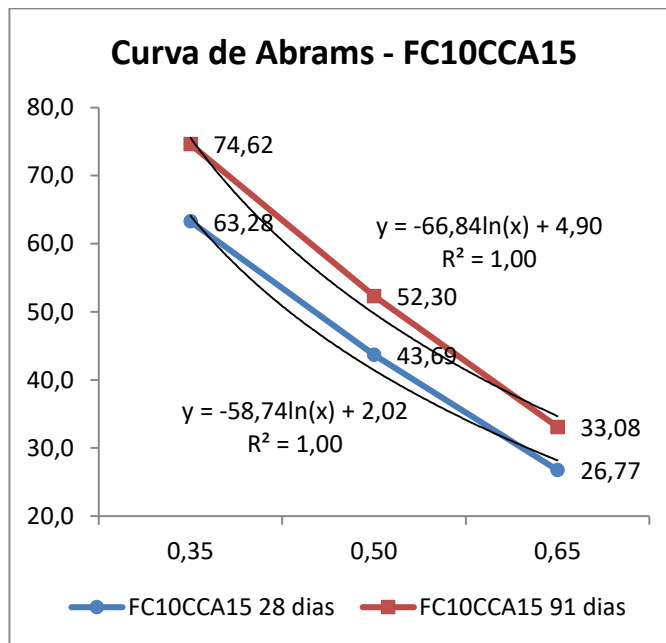
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 49 – Curva da Abrams da mistura FC10CV15



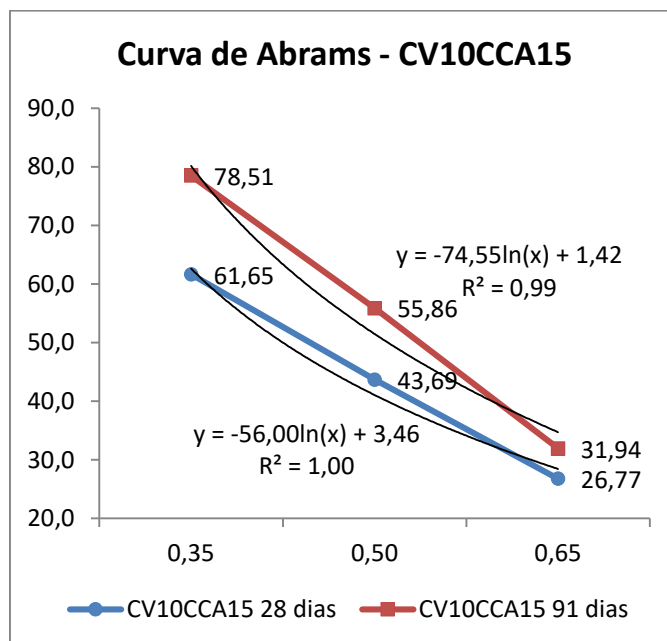
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 50 – Curva de Abrams da FC10CCA15



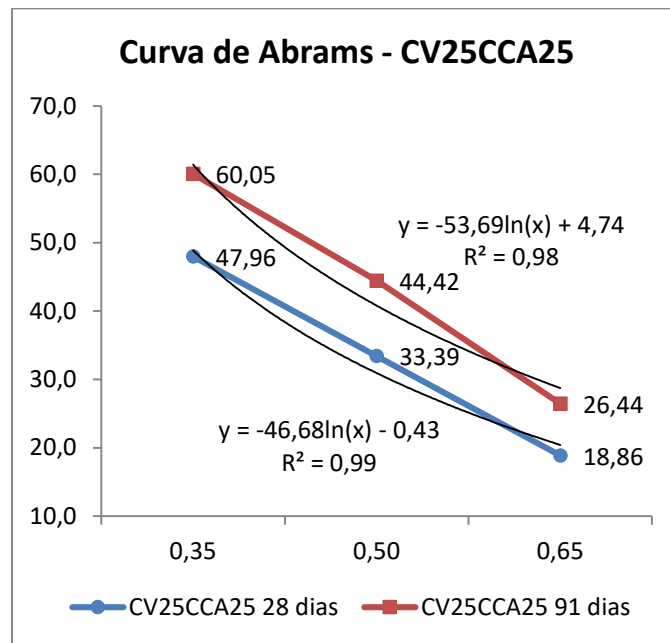
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 51 – Curva de Abrams da CV10CCA15



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 52 – Curva de Abrams da CV25CCA25



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

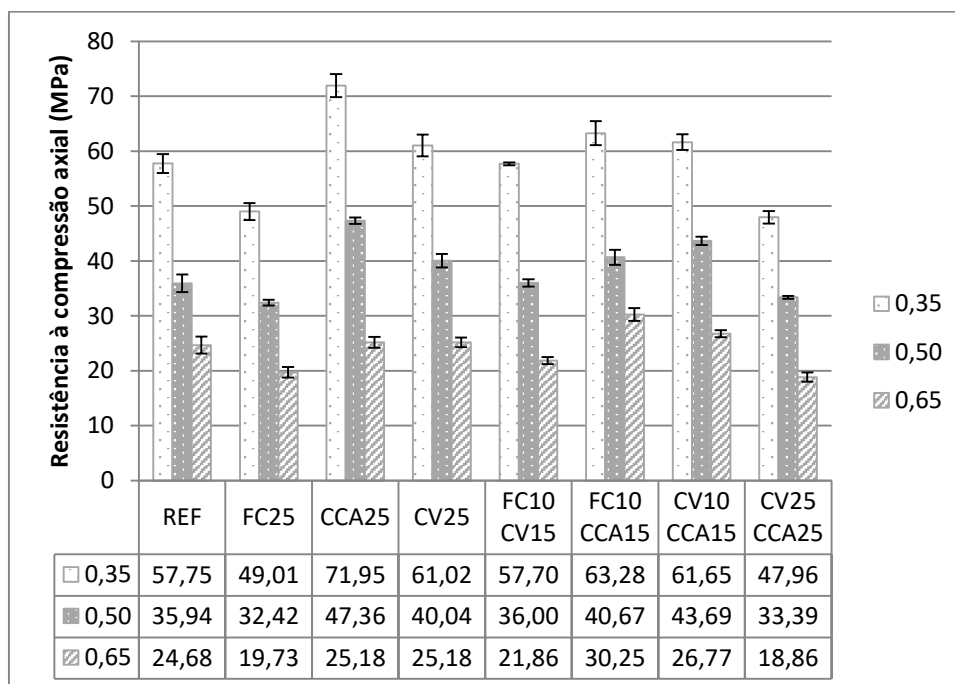
4.1.1 Resistência à compressão axial dos concretos aos 28 dias

Para melhor visualização das resistências à compressão dos traços principais, os dados foram agrupados por idade para as três relações ag/agl, conforme mostra a Figura 53. Os valores plotados nos gráficos correspondem à média de três determinações mais o desvio-padrão dos resultados de resistência à compressão axial.

Aos 28 dias, a maioria das misturas com substituição de cimento pelas pozolanas CV e CCA apresentaram resistências próximas ou superiores a do concreto de referência, principalmente para a relação ag/agl nominal de 0,35.

Em igualdade de teor de substituição de adição mineral, é possível perceber que as misturas com CCA apresentaram valores superiores em termos de resistência à compressão, indo ao encontro dos resultados relativos ao índice de desempenho com CP aos 28 dias, realizado com as argamassas, apresentado na Tabela 3.

Figura 53 – Resistência à compressão das misturas aos 28 dias para as três relações a/ag estudadas



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como as curvas granulométricas das adições foram aproximadas, a CCA pode ser considerada a pozolana mais reativa do estudo, por conter maior teor de sílica (SiO_2) e maior halo de amorfismo do que a CV conforme verificado no item 3.4.1. Os resultados, por outro lado, confirmam a possibilidade do uso da CCA obtida sem controle de temperatura em concretos, tal como observado por Isaia et al. (2010) e Venkatanarayanan e Rangaraju (2015).

A partir da análise estatística dos resultados foi possível identificar se as variáveis independentes como relação água/aglomerante (ag/agl), tipo e teor de adição mineral foram fatores significativos na variável dependente de resistência à compressão para cada idade, em um nível de confiança de 95%. A Tabela 11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o grupo de resistências aos 28 dias.

Tabela 11 – ANOVA para o modelo de regressão linear múltipla da resistência à compressão axial aos 28 dias

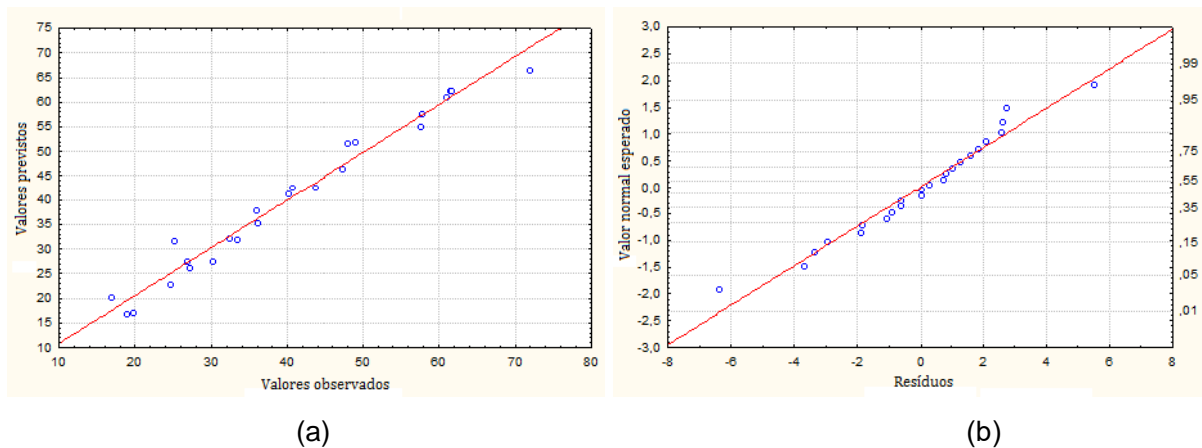
ANOVA					
Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	valor-P
ag/agl	4899,29	2	2449,64	228,36	0,000000
Tipo	423,98	4	106,00	9,88	0,000517
Teor	169,57	1	169,57	15,81	0,001380
Erro	150,18	14	10,73		
R=0,9866 e R ² =0,9734					

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A análise de variância do modelo resultou em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9734, indicando que o modelo se ajusta 97,34% dos valores observados para os dados de resistência à compressão. Os valores de “p” do modelo menores do que 0,05 indicam que as variáveis independentes analisadas (relação ag/agl, tipo e teor de adição mineral) são estatisticamente significativas para um nível de confiança de 95%. Ordenando-se por nível de significância o fator do modelo com maior nível é a relação ag/agl, seguida do tipo de adição mineral e, por último, o teor de adição com menor nível de significância.

A Figura 54 apresenta graficamente os valores previstos e observados, e a plotagem das probabilidades residuais da ANOVA. Os gráficos mostram que a análise de variância e a distribuição dos resíduos seguem uma probabilidade normal, o que demonstra que o planejamento experimental tem uma tendência homogênea.

Figura 54 – Valores previstos e observados (a) e residuais da ANOVA (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

As resistências à compressão foram agrupadas por relação ag/agl para a realização de uma nova análise de variância, seguida do Teste de Tukey, com o objetivo de comparar as médias das resistências par a par e verificar para quais tratamentos o aumento ou redução na resistência à compressão foram significativas em relação ao concreto de referência e entre as misturas binárias e ternárias. A Tabela 12 apresenta a ANOVA para o grupo de resistências aos 28 dias por relação ag/agl.

Tabela 12 – Tabela ANOVA para resistência a compressão aos 28 dias

	Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	Teste F	valor-P	F crítico
Relação ag/agl 0,35	Entre grupos	1265,16	7	180,74	65,83	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	43,93	16	2,75			
	Total	1309,09	23				
Relação ag/agl 0,50	Entre grupos	564,20	7	80,60	85,02	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	15,17	16	0,95			
	Total	579,36	23				
Relação ag/agl 0,65	Entre grupos	320,58	7	45,80	45,93	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	15,95	16	0,99			
	Total	336,54	23				

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os valores de “p” menores do que 0,05, ou de $F_{\text{calculado}}$ maior do que $F_{\text{crítico}}$ indicam que a relação entre as variáveis é estatisticamente significativa para as três relações ag/agl (0,35, 0,50 e 0,65) e um nível de significância de 95%. Quanto maior o valor de $F_{\text{calculado}}$ mais significativa é a diferença. Portanto, para a relação ag/agl de 0,50 a diferença entre os resultados de resistência à compressão foram mais significativos. Igualando-se a relação ag/agl e a idade, nota-se que as variáveis independentes de tipo e teor de adição mineral tem influência significativa na variável dependente de resistência à compressão axial, ou seja, a substituição de cimento por adições minerais gera variações significativas nas resistências nas misturas de concreto.

Para entender melhor onde residem essas diferenças, os resultados foram comparados par a par com o auxílio do teste de Tukey nas Tabelas 13, 14 e 15. As diferenças significativas foram sombreadas com a cor cinza para facilitar a identificação dos valores de “p” menores que 0,05.

Tabela 13 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,35 aos 28 dias

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10CV15	FC10CCA15	CV10CCA15	CV25CCA25
REF		0,0002	0,0000	0,2956	1,0000	0,0152	0,1416	0,0000
FC25	9,1330		0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,9920
CCA25	14,8500	23,9800		0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
CV25	3,4220	12,5500	11,4300		0,2789	0,7073	0,9997	0,0000
FC10CV15	0,0558	9,0770	14,9000	3,4780		0,0140	0,1324	0,0000
FC10CCA15	5,7770	14,9100	9,0700	2,3560	5,8330		0,9198	0,0000
CV10CCA15	4,0770	13,2100	10,7700	0,6551	4,1330	1,7000		0,0000
CV25CCA25	10,2300	1,1010	25,0800	13,6600	10,1800	16,0100	14,3100	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 14 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,50 aos 28 dias

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10CV15	FC10CCA15	CV10CCA15	CV25CCA25
REF		0,0079	0,0000	0,0019	1,0000	0,0004	0,0000	0,0812
FC25	6,2500		0,0000	0,0000	0,0068	0,0000	0,0000	0,9142
CCA25	20,3300	26,5800		0,0000	0,0000	0,0000	0,0053	0,0000
CV25	7,3000	13,5500	13,0300		0,0022	0,9914	0,0057	0,0000
FC10CV15	0,1127	6,3630	20,2100	7,1870		0,0005	0,0000	0,0702
FC10CCA15	8,4140	14,6600	11,9100	1,1150	8,3020		0,0264	0,0000
CV10CCA15	13,7900	20,0400	6,5410	6,4870	13,6700	5,3720		0,0000
CV25CCA25	4,5240	1,7260	24,8500	11,8200	4,6370	12,9400	18,3100	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 15 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,65 aos 28 dias

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10 CV15	FC10 CCA15	CV10 CCA15	CV25 CCA25
REF		0,0003	0,9982	0,1147	0,0499	0,0001	0,2381	0,0001
FC25	8,5920		0,0001	0,0000	0,2206	0,0000	0,0000	0,9550
CCA25	0,8615	9,4540		0,3059	0,0156	0,0003	0,5373	0,0000
CV25	4,2500	12,8400	3,3880		0,0002	0,0254	0,9998	0,0000
FC10CV15	4,8970	3,6950	14,4300	9,1470		0,0000	0,0000	0,2814
FC10CCA15	9,6500	18,2400	5,7590	5,4000	14,5500		0,0108	0,0000
CV10CCA15	3,6250	12,2200	2,7640	0,6245	8,5230	6,0250		0,0000
CV25CCA25	10,1000	1,5090	10,9600	14,3500	5,2040	19,7500	13,7300	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Em relação ao concreto de referência, para a relação ag/agl de 0,35, o aumento da resistência à compressão foi significativo para as misturas CCA25 e FC10CCA15. Nos casos das misturas FC25 e CV25CCA25, a redução nas resistências à compressão foi significativa.

Ocorreu também um aumento significativo nas resistências dos concretos com 25% de CCA em relação a todas as demais misturas binárias e ternárias para a relação ag/agl de 0,35 confirmando a ótima reatividade da CCA com o cimento nas idades iniciais até 28 dias como observado por diversos autores na literatura (ZUNINO, LOPES, 2016; LE, NGUYEN, LUDWIG, 2014).

Para a relação ag/agl de 0,50, o aumento da resistência à compressão foi significativo para as misturas CCA25, CV25, FC10CCA15 e CV10CCA15 em relação ao concreto de referência. Igualmente ao que ocorreu para a relação ag/agl 0,35, houve um aumento significativo nas resistências dos concretos com 25% de CCA em relação a todas as demais misturas binárias e ternárias. A mistura ternária CV10CCA15 se sobressaiu em relação ao concreto de referência, às misturas binárias FC25 e CV25 e ternárias FC10CV15, FC10CCA15 e CV25CCA25, ou seja, enfatiza-se que a resistência da mistura ternária entre CV e CCA é significativamente mais alta do que a mistura binária com a pozolana menos reativa (CV) aos 28 dias para a relação ag/agl intermediária de 0,50.

Para a relação ag/agl de 0,65, a mistura que obteve a maior resistência foi a ternária FC10CCA15, sendo que, de acordo com o Teste de Tukey, esse aumento na resistência foi significativo para um nível de significância de 95% em relação a todas as demais misturas de concreto de referência, binárias e ternárias. Outra mistura que

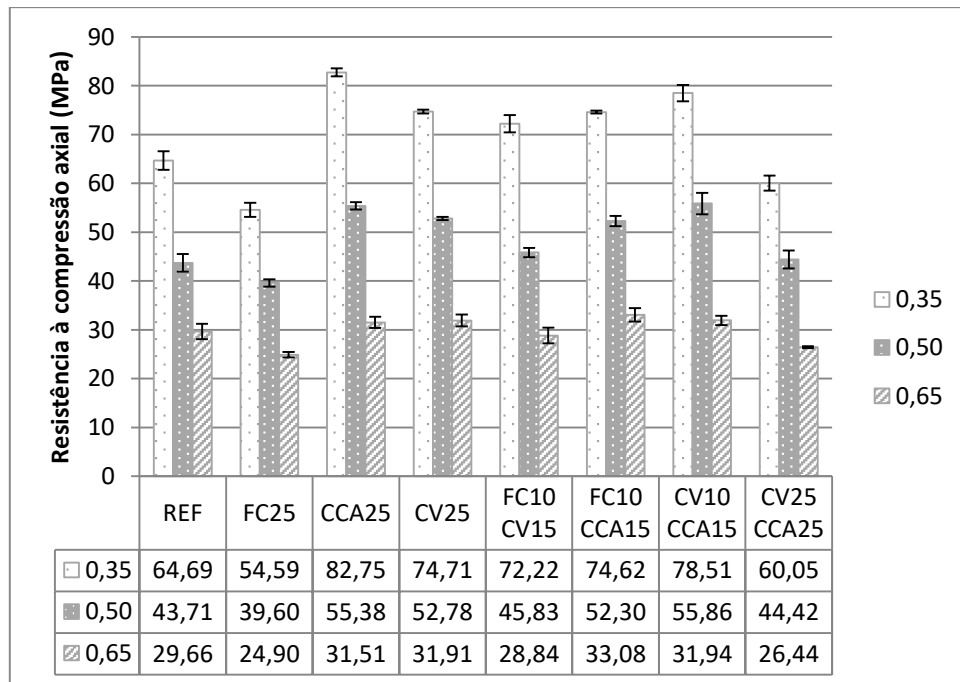
ultrapassou as resistências das demais foi a CV10CCA15, sendo que, nesse caso, o aumento foi significativo apenas em relação à mistura FC25 e FC10CV15.

A resistência da mistura CCA25 foi significativamente maior do que todas as demais misturas para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50, e de quase todas para a relação ag/agl de 0,65, mostrando mais uma vez a alta reatividade nas idades iniciais desta pozolana, principalmente para baixas relações ag/agl.

4.1.2 Resistência à compressão axial dos concretos aos 91 dias

O comportamento das resistências à compressão dos concretos dos traços principais produzidos com substituição de 25% em massa de cimento pelas adições minerais nas misturas binárias e ternárias aos 91 dias é apresentado na Figura 55. Os valores plotados nos gráficos correspondem à média de três determinações, mais o desvio-padrão dos resultados de resistência à compressão axial para cada relação ag/agl.

Figura 55 – Resistência à compressão das misturas aos 91 dias para as três relações ag/agl



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Aos 91 dias, com o progresso das reações pozolânicas, a maioria das misturas com substituição de cimento pelas pozolanas CV e CCA, tanto nas binárias como ternárias, apresentaram resistências próximas ou superiores a do concreto de referência, principalmente para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50. Apenas as resistências dos traços com 25% de FC e 50% de adições (25% CV + 25% CCA) não superaram as do concreto de referência.

Em igualdade de teor de substituição de adição mineral (25%) é possível perceber que as misturas CCA25, CV25, FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15 obtiveram resistências superiores a 70 MPa, e com diferenças menores do que as observadas aos 28 dias. Para se ter uma ideia, a diferença de resistência entre as misturas CCA25 e CV10CCA15 aos 28 dias era de 16,70%, e aos 91 dias foi de 6,5%. Esse aumento da resistência nas idades mais avançadas nas misturas ternárias de CV com CCA também foi percebido por Chindaprasirt e Rukzon (2008); Ha, Siewert e Ludwig (2012) e Le e Ludwig (2016).

Na Figura 16, foi possível identificar se as variáveis independentes analisadas, relação água/aglomerante, tipo e teor de adição mineral foram fatores significativos na variável dependente de resistência à compressão com base em análise de variância (ANOVA).

Tabela 16 – ANOVA para o modelo de regressão linear múltipla da resistência à compressão axial aos 91 dias

ANOVA					
Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	valor-P
ag/agl	6791,58	2	3395,79	213,53	0,000000
Tipo	576,98	4	144,24	9,07	0,000785
Teor	208,78	1	208,78	13,13	0,002768
Erro	222,65	14	15,90		
R=0,9856 e R ² =0,9714					

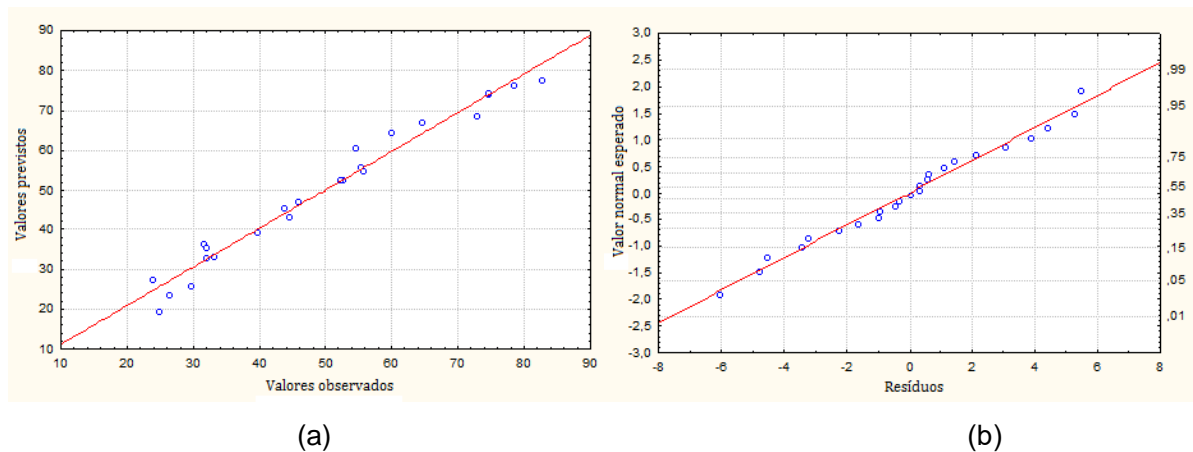
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A análise de variância do modelo resultou em um coeficiente de determinação (R²) de 0,9714, indicando que o modelo se ajusta 97,14% dos valores observados para os dados de resistência à compressão. Os valores de “p” do modelo menores do que 0,05 indicam que as variáveis independentes analisadas (relação ag/agl, tipo e teor de adição mineral) são estatisticamente significativas a um nível de confiança de

95%. Ordenando-se por nível de significância, o fator do modelo com maior nível de significância é a relação ag/agl, como ocorreu aos 28 dias, porém, aos 91 dias o segundo fator de relevância foi o teor de adição e, por último, o tipo de adição mineral.

A Figura 56 apresenta graficamente os valores previstos e observados e a plotagem das probabilidades residuais da ANOVA. Como observado para os 28 dias, os gráficos mostram que a análise de variância e a distribuição dos resíduos seguem uma probabilidade normal e, portanto, o planejamento experimental tem uma tendência homogênea.

Figura 56 – Valores previstos e observados (a) e residuais da ANOVA (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

As resistências à compressão foram agrupadas por relação ag/agl e realizada uma nova análise de variância, seguida do Teste de Tukey, com o objetivo de comparar as médias das resistências par a par e verificar para quais tratamentos (tipo e teor de adição mineral) o aumento ou redução na resistência à compressão foram significativos em relação ao concreto de referência. A Tabela 17 exibe os valores da análise de variância (ANOVA) para o grupo de resistências aos 91 dias por relação ag/agl.

Tabela 17 – Tabela ANOVA para resistência à compressão aos 91 dias

	Fonte da variação	SQ	GDL	MQ	Teste F	valor-P	F crítico
Relação a/ag 0,35	Entre grupos	1950,74	7	278,68	151,08	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	29,51	16	1,84			
	Total	1980,25	23				
Relação a/ag 0,50	Entre grupos	779,34	7	111,33	60,32	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	29,53	16	1,85			
	Total	808,87	23				
Relação a/ag 0,65	Entre grupos	176,63	7	25,23	18,51	0,0000	2,66
	Dentro dos grupos	21,81	16	1,36			
	Total	198,44	23				

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os valores de “p” menores do que 0,05, ou de $F_{\text{calculado}}$ maior do que $F_{\text{crítico}}$, indicam que a relação entre as variáveis é estatisticamente significativa para as três relações ag/agl (0,35, 0,50 e 0,65) e um nível de significância de 95%. Quanto maior o valor de $F_{\text{calculado}}$ mais significativa é a diferença, logo, aos 91 dias os tratamentos foram mais significativos para a relação ag/agl de 0,35, diferentemente do que ocorreu aos 28 dias em que a diferença foi maior para a relação ag/agl de 0,50.

Igualmente ao que ocorreu aos 28 dias, a adição de materiais cimentícios suplementares provoca diferenças significativas na resistência à compressão axial. Para verificar entre quais misturas essas diferenças são mais significativas, são mostrados nas Tabelas 18, 19 e 20 os resultados do valor-p obtido pelo Teste de Tukey, as diferenças significativas foram sombreadas com a cor cinza para facilitar a identificação dos valores de “p” menores que 0,05.

Tabela 18 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,35

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10 CV15	FC10 CCA15	CV10 CCA15	CV25 CCA25
REF		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0125
FC25	12,8800		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0030
CCA25	23,0300	35,9100		0,0000	0,0000	0,0000	0,0252	0,0000
CV25	12,7700	25,6500	10,2500		0,7126	1,0000	0,0534	0,0000
FC10CV15	10,4300	23,3100	12,6000	2,3420		0,7577	0,0022	0,0000
FC10CCA15	12,6600	25,5400	10,3700	0,1148	2,2280		0,0459	0,0000
CV10CCA15	17,6200	30,5000	5,4070	4,8460	7,1880	4,9610		0,0000
CV25CCA25	5,9170	6,9630	28,9400	18,6900	16,3500	18,5800	23,5400	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 19 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,50

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10 CV15	FC10 CCA15	CV10 CCA15	CV25 CCA25
REF		0,0317	0,0000	0,0000	0,5588	0,0000	0,0000	0,9975
FC25	5,2370		0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0091
CCA25	14,8900	20,1200		0,3290	0,0000	0,1690	0,9998	0,0000
CV25	11,5700	16,8100	3,3160		0,0002	0,9998	0,1690	0,0000
FC10CV15	2,7120	7,9500	12,1800	8,8590		0,0005	0,0000	0,8956
FC10CCA15	10,9600	16,2000	3,9280	0,6122	8,2470		0,0796	0,0001
CV10CCA15	15,5000	20,7400	0,6122	3,9280	12,7900	4,5400		0,0000
CV25CCA25	0,9097	6,1470	13,9800	10,6600	1,8020	10,0500	14,5900	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 20 – Resultados do teste de Tukey (valor-p) para relação ag/agl 0,65

	REF	FC25	CCA25	CV25	FC10 CV15	FC10 CCA15	CV10 CCA15	CV25 CCA25
REF		0,0026	0,5433	0,3219	0,9858	0,0395	0,3077	0,0589
FC25	7,0520		0,0001	0,0000	0,0140	0,0000	0,0000	0,7375
CCA25	2,7490	9,8010		0,9998	0,1616	0,7199	0,9998	0,0014
CV25	3,3380	10,3900	0,5885		0,0781	0,9118	1,0000	0,0006
FC10CV15	1,2160	5,8350	3,9660	4,5540		0,0075	0,0738	0,2568
FC10CCA15	5,0740	12,1300	2,3240	1,7360	6,2900		0,9218	0,0001
CV10CCA15	3,3820	10,4300	0,6330	0,0445	4,5990	1,6910		0,0006
CV25CCA25	4,7720	2,2800	7,5210	8,1100	3,5560	9,8460	8,1540	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Aos 91 dias, para a relação ag/agl de 0,35, o aumento da resistência à compressão em relação ao concreto de referência foi significativo para a maioria das misturas com adições minerais: CCA25, CV25, FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15, mostrando que o empacotamento com micropartículas de adições minerais foi efetivo para o ganho de resistência. Nos casos das misturas FC25 e CV25CCA25 houve uma redução significativa nas resistências em relação ao concreto de referência, que foram de 54,3 MPa e 60,0 MPa, respectivamente, sendo que para o concreto de referência a resistência média atingiu 64,0 MPa.

Ocorreu similarmente um aumento significativo nas resistências dos concretos com 25% de CCA em relação a todas as demais misturas binárias e ternárias para a

relação ag/agl de 0,35, e um nível de significância de 95%. Tal tendência mostra o papel significativo que a CCA exerce na hidratação e microestrutura das pastas endurecidas mesmo nas idades mais avançadas como notado por Sensale (2006), principalmente para relações ag/agl mais baixas.

Na comparação entre as ternárias, para a relação ag/agl de 0,35, a resistência da mistura CV10CCA15 foi significativamente maior do que a das misturas FC10CV15 e FC10CCA15 preconizando uma sinergia maior entre as pozolanas do que entre material carbonático e pozolana.

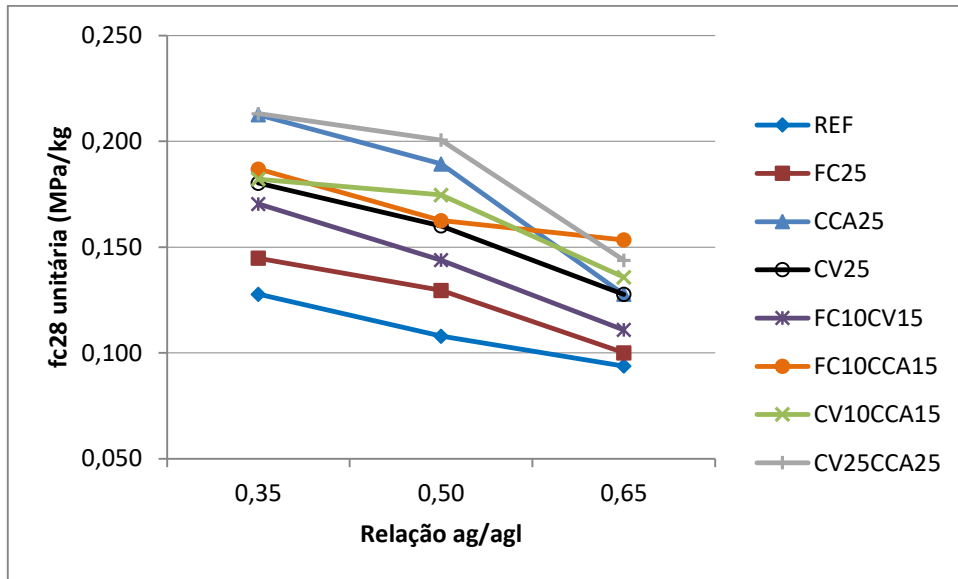
Em relação ao concreto de referência, para a relação ag/agl de 0,50, o aumento da resistência à compressão foi significativo para as misturas CCA25, CV25, FC10CCA15 e CV10CCA15 mostrando uma notável sinergia tanto entre FC e CCA, como para CV e CCA. Diferentemente do que ocorreu para a relação ag/agl 0,35, a maior resistência da CCA só foi significativa em relação aos concretos FC10CV15 e CV25CCA25. Comparando-se as misturas ternárias aos 91 dias para a relação ag/agl de 0,50, as resistências das misturas FC10CCA15 e CV10CCA15 foram significativamente maiores do que a mistura FC10CV15.

Como aconteceu aos 28 dias, para a relação ag/agl de 0,65 a mistura que obteve a maior resistência foi a ternária FC10CCA15, sendo que, de acordo com o Teste de Tukey, esse aumento na resistência foi significativo em relação às misturas REF, FC25 e FC10CV15. Para a mistura CV10CCA15 a melhor resistência foi significativa em relação à mistura FC25.

4.1.3 Análise da resistência à compressão axial unitária ($f_{c_{unit}}$)

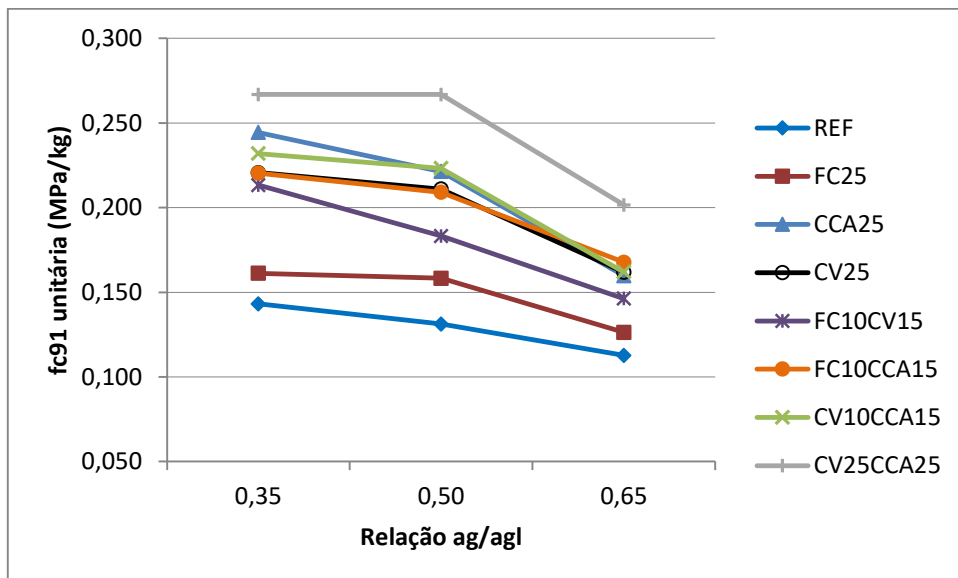
A análise dos resultados considerando a massa de clínquer que cada amostra contém visa equalizar os resultados a uma mesma referência, ou seja, a um mesmo teor de clínquer, e avaliar melhor o desempenho relativo das adições minerais nas diferentes misturas binárias e ternárias. Para ajudar na interpretação dos resultados, construíram-se os gráficos das Figuras 57 e 58 com base nos valores expostos na Tabela 1A do Anexo A. O $f_{c_{unit}}$ foi calculado de acordo com Equação 3.1 (item 3.5.1.3) para mistura, idade e relação ag/agl.

Figura 57 – Resistência à compressão unitária (por kg de clínquer) aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 58 – Resistência à compressão unitária (por kg de clínquer) aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Nas Figuras 57 e 58 observa-se que todas as resistências à compressão unitárias das misturas com adições minerais foram mais elevadas que as de referência, tanto aos 28 como aos 91 dias. Esse comportamento deve-se ao somatório de efeitos físico, pozolânico e de empacotamento nas binárias, e de efeitos físicos, sinérgicos e de empacotamento nas ternárias.

A resistência à compressão aumentou com o acréscimo do tempo de cura e com a redução da relação ag/agl para todas as misturas estudadas, como esperado. Os incrementos de resistência mais expressivos com a idade (de 28 para 91 dias) considerando-se a relação ag/agl de 0,50 ocorreram para as misturas CV25 de 32%, e CV25CCA25 de 33%, seguido das misturas FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15 com incrementos de 27%, 29% e 28%, respectivamente. Para a mistura CCA25 o incremento foi de apenas 17% e FC25 22%.

Em termos unitários, a mistura com 50% de substituição de cimento em massa (CV25CCA25) foi a que obteve os melhores resultados aos 28 dias para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50, com um desempenho muito próximo da mistura com 25% de CCA. Aos 91 dias, a mistura com 50% de substituição de cimento se sobressaiu fortemente em relação às demais, mostrando que para maiores teores de adições o efeito pozolânico e/ou sinérgico é ainda mais pronunciado, principalmente nas idades mais avançadas.

Esses resultados se mostram diferentes do que os obtidos na análise dos dados brutos de resistência à compressão, onde, à medida que se aumentava o teor de substituição de cimento pelas adições, a resistência diminuía. Na análise unitária, à medida que o teor de substituição aumenta, o aumento da resistência também é notado. Essa diferença ocorre porque na análise unitária o efeito de diluição não é considerado e, então, os efeitos físicos e pozolânicos se sobressaem, mostrando que proporcionalmente à unidade de clínquer a resistência é maior nas misturas com altos teores de substituição.

As resistências unitárias da mistura FC25 foram maiores do que o concreto de referência tanto aos 28 como aos 91 dias para as três relações ag/agl, não havendo aumento com a idade, mostrando que o efeito físico é predominante nas idades iniciais. Diferentemente do constatado por Moraes (2001) a resistência unitária da mistura com FC foi maior que a mistura de referência. Isso mostra que a redução do tamanho dos poros devido ao empacotamento entre as micro e macropartículas dos concretos (IPS e MPT) levou a um aumento da resistência, mesmo com o uso de um fíler inerte como o calcário dolomítico em substituição ao cimento na presente pesquisa.

Comparando-se apenas as misturas com 25% de substituição, a binária com CCA foi a que obteve o melhor desempenho frente à resistência à compressão aos 28 dias para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50 devido à maior reatividade da CCA nas

idades iniciais causando um maior refinamento dos poros. Para a relação ag/agl de 0,65 houve decréscimo da CCA25 em relação às demais misturas, possivelmente devido ao menor consumo de cimento do traço com maior relação ag/agl que reduz a quantidade de CH disponível para a reação pozolânica.

Aos 91 dias outras misturas obtiveram desempenho semelhante à CCA25, como a CV10CCA15 mostrando que quando essas duas pozolanas são utilizadas em conjunto ocorre uma sinergia entre elas que leva à um aumento da resistência à compressão em relação à mistura menos reativa (CV). A mistura FC10CCA15 também alcançou alto desempenho frente à resistência à compressão aos 91 dias, mostrando a ocorrência de um efeito sinérgico entre FC e CCA maior do que a ocorreu entre FC e CV (mistura FC10CV15).

Sendo assim, em relação ao concreto de referência, os maiores aumentos de resistência por unidade de clínquer foram sentidos no concreto ternário com alto teor de substituição (50%) de cimento de CV com CCA, e similarmente nos ternários com baixo teor de substituição (25%) de CV mais CCA (CV10CCA15) e FC mais CCA (FC10CCA15), todos com a CCA, o que confirma o papel que a CCA exerce no aumento da reatividade quando utilizada em misturas ternárias.

4.1.4 Determinação dos efeitos físicos e pozolânicos

Um dos intuitos principais dessa tese é o de investigar os efeitos físicos, pozolânicos e sinérgicos produzidos pela incorporação de adições minerais nas misturas binárias e ternárias do estudo. Com a finalidade de contribuir na quantificação dos efeitos, foram executadas misturas de concreto extras (secundárias) para a determinação somente dos resultados de resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias, uma com a adição de fíler calcário não pozolânico na mistura FC10, e outras três misturas com pozolanas CCA15, CV10 e CV15.

Tanto a mistura FC10 como a mistura FC25 foram tomadas de base para determinação do efeito físico, enfatizando que somente devido à aproximação do tamanho das partículas das adições minerais o efeito físico foi determinado com boa aproximação. Por meio de um cálculo de interpolação determinou-se o efeito físico da mistura FC15, também para servir de base para o cálculo dos efeitos das misturas com 15% de substituição de cimento pelas pozolanas do estudo.

Sendo assim, agregaram-se, nesse item, os resultados das oito misturas principais com os resultados das quatro misturas secundárias, visando à análise dos efeitos somente para as misturas com 25% de teor de substituição de cimento. Não foi realizada a determinação dos efeitos físicos e pozolânicos da mistura CV25CCA25 por não ter sido moldada uma mistura com 50% de substituição de cimento pelo FC para ser tomada como base para o efeito físico.

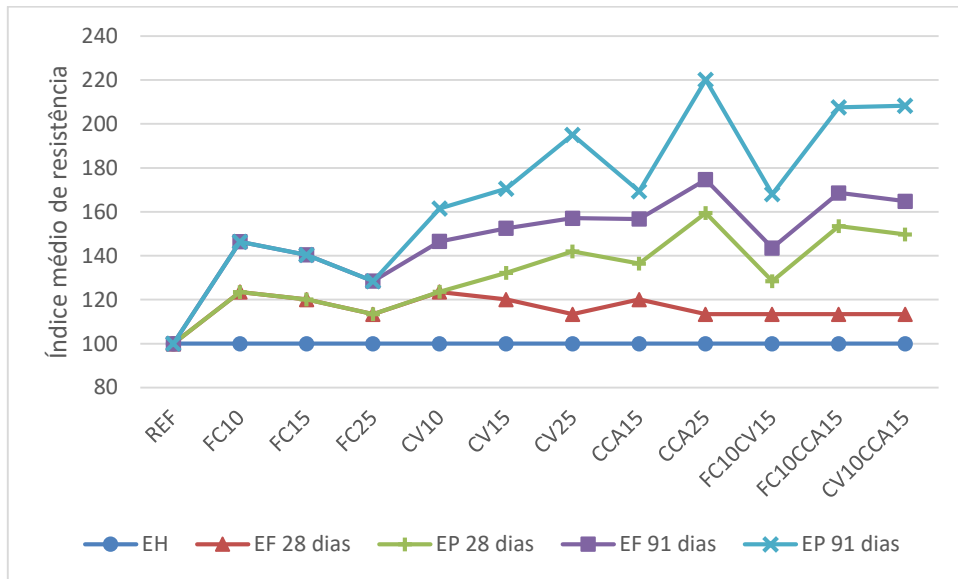
A quantificação dos efeitos físicos e químicos ocorreu com base nos critérios e equações estabelecidos no item 3.5.1.3. Cabe salientar que a análise dos efeitos foi realizada para os dados unitários em termos de índice médio de resistência à compressão unitária, conforme Equação 3.2. Inicialmente, supõe-se que os efeitos são divididos em físicos e pozolânicos, tanto para as misturas binárias como para as ternárias, sendo que no item a seguir (item 4.1.5) apresenta-se calculado separadamente o efeito sinérgico.

A Tabela 2A do Anexo A mostra os resultados dos índices médios de resistência à compressão unitária das misturas principais e secundárias do estudo para os tempos de cura de 28 e 91 dias. Com base nesses resultados construiu-se o gráfico da Figura 59 com a intenção de comparar o comportamento dos efeitos físicos e pozolânicos da incorporação de adições minerais em igualdade de relação ag/agl ($I_{médio}$) para as idades de 28 e 91 dias. A Figura 59 mostra um gráfico de linhas empilhadas (acumuladas) para permitir uma melhor visualização dos efeitos e comparar os comportamentos aos 28 dias com os de 91 dias.

Os efeitos físicos (EF) e pozolânicos (EP) foram sempre superiores ao da hidratação para as misturas com adições minerais. Nas misturas com o fíler calcário (FC) o efeito total reduziu com o aumento do teor de substituição, ou seja, o EF decresceu com o acréscimo de FC nas misturas binárias tanto aos 28 como aos 91 dias. Essa redução ocorreu devido à sobreposição do efeito de diluição em relação aos efeitos de empacotamento e nucleação heterogênea nas misturas com FC, como também observado por Isaia, Gastaldini e Moraes (2003), De Weerd; Kjellsen; et al. (2011) e Feltrin e Isaia (2018).

O EP, em geral, foi superior ao EF nas duas idades analisadas para as misturas com pozolanas. Somente para a mistura com 10% de CV o efeito pozolânico não sobrepujou o efeito físico até 28 dias, podendo-se concluir que, para baixos teores de CV, o efeito físico é predominante nas idades iniciais, e somente para teores acima de 15% de CV o EP superou o EF, tanto aos 28 como aos 91 dias.

Figura 59 – Comportamento dos efeitos físicos e pozolânicos das misturas com adições minerais.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Ainda, pela análise da Figura 59 também é possível perceber que houve uma tendência homogênea de comportamento, tanto aos 28 como aos 91 dias, principalmente de aumento do EP com o aumento do teor de substituição de cimento pelas pozolanas CV e CCA nas misturas binárias.

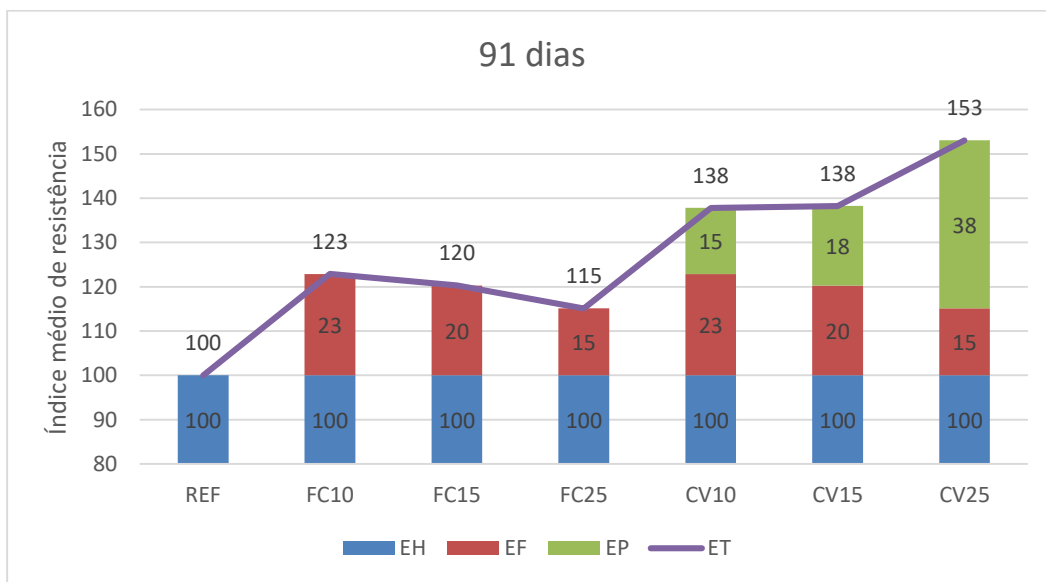
Em termos de efeitos totais representados pelos valores de $I_{\text{médio}}$ na Tabela 2A do Anexo A, as misturas CCA25, FC10CCA15 e CV10CCA15 obtiveram maiores efeitos do que as demais misturas com o mesmo teor de substituição para as duas idades, sendo que essas três possuem a CCA na sua composição, mostrando o efetivo papel dessa pozolana na promoção da compacidade, que amplifica o desempenho mecânico nas misturas binárias e ternárias de concreto, tanto aos 28 como aos 91 dias. Friza-se que a mistura CV25CCA25 obteve o maior ET em relação a todas as demais misturas estudadas (ver Tabela 2A do Anexo A), percebendo-se, mais uma vez, que o aumento do teor de substituição de cimento amplifica o EP das misturas cimentícias.

Desde que as reações pozolânicas não ocorram na mesma velocidade em função da sua composição, reatividade e granulometria, as cinzas volantes apresentam menor atividade pozolânica até 28 dias do que as cinzas de casca de arroz. Por essa razão, os cálculos dos efeitos dessas duas pozolanas, em especial

nas misturas ternárias, foram analisados somente com base nos resultados de 91 dias, quando as suas potencialidades reativas estavam realizadas em maior grau de desempenho, sobretudo quanto às resistências à compressão axial unitárias.

Para melhor visualização dos resultados, os dados foram agrupados por conjunto de misturas, primeiramente binárias com FC e CV (Figura 60), depois binárias de FC e CCA (Figura 61) e, por último, binárias de FC com as ternárias com até 25% de substituição de cimento (Figura 62).

Figura 60 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas binárias com CV



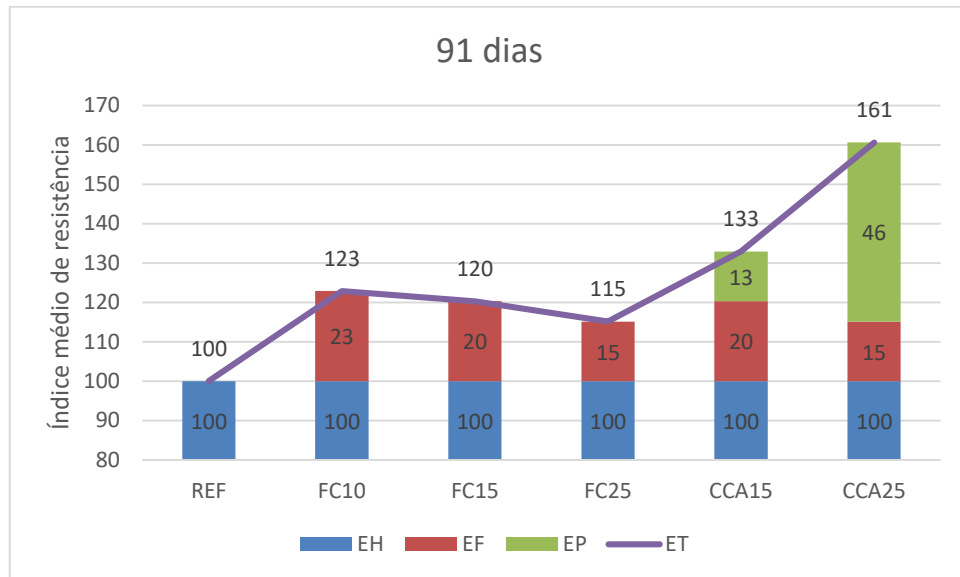
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A Figura 60 mostra um incremento de 138 para 153 (+15%) do ET, quando o teor de substituição de cimento passou de 15 para 25% por CV, sendo que da CV10 para CV15 o efeito total permaneceu constante. O EP aumentou 3% quando o teor de substituição de cimento por CV passou de 10 para 15%, e 20% quando o teor de substituição subiu de 15% para 20%, em detrimento (em parte) da redução do EF. Esses resultados mostram que o EP se intensifica com o aumento do teor de substituição de cimento pela CV.

Na Figura 61 são comparadas as misturas binárias com CCA. No caso das misturas com CCA houve um incremento de efeito pozolânico significativo de 113 para 146 (+33%) quando o teor de substituição de cimento em massa por CCA aumentou

de 15% para 25%. Esse resultado confirma a maior reatividade da CCA até 91 dias, fruto do seu teor de sílica amorfa mais elevado e de sua estrutura porosa.

Figura 61 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas binárias com CCA.

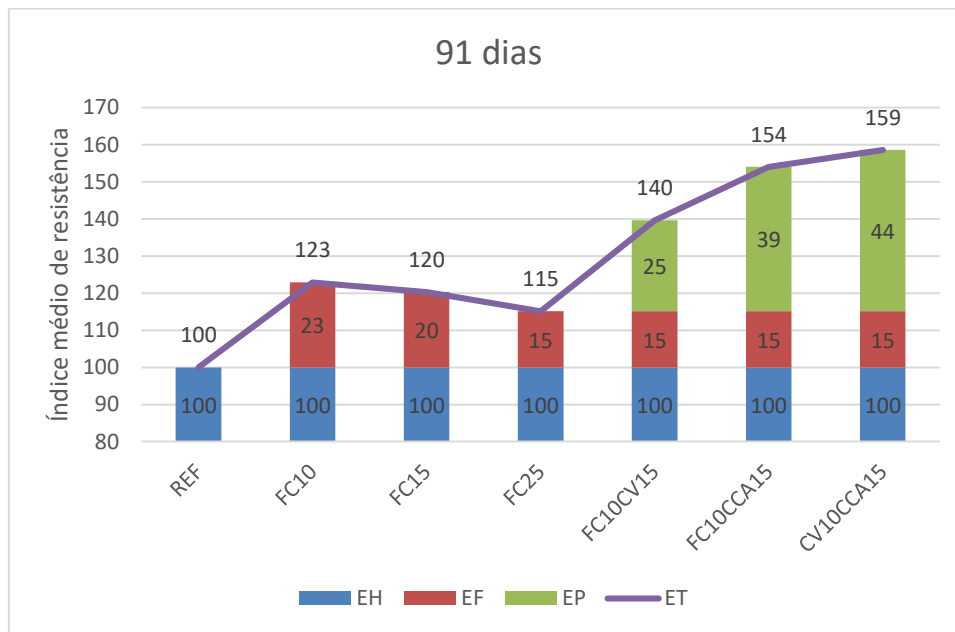


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Quando as misturas binárias de CCA são comparadas com as de CV em termos de efeitos totais, verificam-se diferenças de magnitude entre elas, sendo que para as misturas com 15% de substituição CV15 e CCA15, a CV obteve maior ET do que a CCA, de 138 em relação aos 133 da CCA15. Por outro lado, para o teor de 25% de substituição nas misturas CV25 e CCA25, os efeitos totais foram de 153 para a CV25 e 161 para a CCA25, sendo que esse efeito total foi alavancado pelo maior EP da CCA. Esses resultados mostram que para teores maiores do que 15% de CCA as suas potencialidades são aumentadas, amplificando a resistência à compressão axial do concreto.

A Figura 62 mostra o desempenho em termos de efeitos ($I_{\text{médio}}$) das misturas ternárias com teores de até 25% de substituição de cimento. Esse gráfico revela o ótimo desempenho em termos de efeitos totais das misturas ternárias, tanto de filer com pozolanas como entre as pozolanas, principalmente em se tratando da mistura ternária de CV mais CCA.

Figura 62 – Efeitos físicos e pozolânicos das misturas ternárias FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A maior reatividade pozolânica dessas adições (CV+CCA), quando utilizadas em conjunto com índice de ET de 159, eleva o efeito relativo à pozolana menos reativa (CV25) que foi de 153, e quase se iguala ao efeito da mistura com 25% de CCA pura que foi de 161. Esses resultados mostram que o efeito sinérgico entre CV e CCA aumenta o desempenho relativo à pozolana menos reativa (CV), agregando maior resistência ao composto cimentício.

O melhor desempenho aos 91 dias em termos de efeito total da mistura FC10CCA15 ($I_{\text{médio}} = 154$) foi superior à FC10CV15 ($I_{\text{médio}} = 140$) em 14%. Essa combinação entre FC e CCA obteve um índice médio de resistência muito parecido com o da mistura CV25 aos 91 dias que foi de 153. O EP de 39 da combinação FC10CCA15 pode ser considerado sinérgico (soma de efeito físico com efeito pozolânico) ao invés de apenas pozolânico posto que se trata da união de um filer inerte com a uma pozolana reativa (CCA).

É possível perceber um acréscimo quase linear de ET com o incremento do teor de substituição de cimento pelas pozolanas tanto nas misturas binárias quanto ternárias, sendo que esse aumento ocorreu devido quase que unicamente devido ao EP nas misturas binárias, sendo que nas ternárias ocorreu o efeito sinérgico de

aumento combinado (físico + químico) das adições minerais. Esses efeitos estão explicados ao longo dos itens posteriores e especialmente quando analisados os teores de CH e água quimicamente combinada do estudo (itens 4.2.2 e 4.2.3).

4.1.5 Determinação do efeito sinérgico com base na metodologia proposta por Isaia (1995)

O efeito sinérgico dos traços ternários foi calculado com base na metodologia proposta por Isaia (1995) (ver Equações 3.12 e 3.13 do item 3.5.1.3) e são exibidos nas Tabelas 21 a 24. Os valores de resistência à compressão unitária ($f_{c\text{unitária}}$) foram coletados da Tabela 1A do Anexo A.

Essa metodologia considera o acréscimo de resistência à compressão axial em relação ao concreto de referência em termos unitários, ou seja, igualando-se o teor de clínquer das misturas. De acordo com Isaia (1995), se houvesse apenas simples superposição de efeitos, quando duas adições minerais fossem utilizadas em conjunto na mistura ternária, então o acréscimo de resistência seria a soma aritmética dos incrementos observados nas misturas isoladas. Em alguns casos, essa soma dos incrementos de resistência nos concretos binários é maior do que nos ternários, dependendo do tipo e teor das adições minerais, não ocorrendo o efeito sinérgico, nesse caso. Se essa soma de acréscimos de resistência à compressão unitária for menor do que o observado no sistema ternário, então se considera que houve efeito sinérgico no traço ternário.

Considerando essas definições, foi grifado em cinza nas Tabelas 21 a 24, as misturas com valores positivos de ES, ou seja, as que se sobressaíram em termos de superposição de efeitos em relação às suas respectivas binárias, aos 28 e 91 dias.

Tabela 21 – Efeito sinérgico concreto FC10CV15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia

Efeito sinérgico misturas FC10CV15 aos 28 e 91 dias								
fc unitária 28 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 28d (A-%)			
	REF	FC10	CV15	FC10CV15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,128	0,139	0,154	0,170	9,1%	20,4%	33,4%	3,9%
0,50	0,108	0,150	0,157	0,144	38,7%	45,6%	33,3%	-50,9%
0,65	0,094	0,115	0,123	0,111	22,7%	30,8%	18,2%	-35,3%
fc unitária 91 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 91d (A-%)			
	REF	FC10	CV15	FC10CV15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,143	0,174	0,189	0,213	21,9%	32,2%	49,1%	-5,1%
0,50	0,131	0,173	0,184	0,183	32,1%	40,5%	39,6%	-33,0%
0,65	0,113	0,129	0,160	0,146	14,6%	42,0%	29,8%	-26,9%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 22 – Efeito sinérgico concreto FC10CCA15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia

Efeito sinérgico misturas FC10CCA15 aos 28 e 91 dias								
fc unitária 28 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 28d (A-%)			
	REF	FC10	CCA15	FC10CCA15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,128	0,139	0,159	0,187	8,9%	24,6%	46,0%	12,5%
0,50	0,108	0,150	0,153	0,163	38,6%	41,8%	50,5%	-29,9%
0,65	0,094	0,115	0,134	0,153	22,7%	42,6%	63,6%	-1,8%
fc unitária 91 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 91d (A-%)			
	REF	FC10	CCA15	FC10CCA15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,143	0,174	0,192	0,220	21,9%	34,4%	54,0%	-2,3%
0,50	0,131	0,173	0,174	0,209	32,1%	32,3%	59,3%	-5,1%
0,65	0,113	0,129	0,149	0,168	14,6%	32,1%	48,9%	2,1%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 23 – Efeito sinérgico concreto CV10CCA15 aos 28 e 91 dias - Método Isaia

Efeito sinérgico misturas CV10CCA15 aos 28 e 91 dias								
fc unitária 28 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 28d (A-%)			
	REF	CV10	CCA15	CV10CCA15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,128	0,142	0,159	0,182	11,4%	24,8%	42,5%	6,3%
0,50	0,108	0,143	0,153	0,175	32,1%	41,9%	61,8%	-12,2%
0,65	0,094	0,119	0,134	0,136	27,4%	42,6%	44,8%	-25,2%
fc unitária 91 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 91d (A-%)			
	REF	CV10	CCA15	CV10CCA15	Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,143	0,192	0,192	0,232	34,2%	34,4%	62,0%	-6,6%
0,50	0,131	0,181	0,174	0,223	37,5%	32,3%	70,1%	0,3%
0,65	0,113	0,160	0,149	0,162	41,7%	32,1%	43,8%	-30,1%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 24 – Efeito sinérgico concreto CV25CCA25 aos 28 e 91 dias – Método Isaia

Efeito sinérgico misturas CV25CCA25 aos 28 e 91 dias								
fc unitária 28 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 28d (A-%)			
REF	CV25	CCA25	CV25CCA25		Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,128	0,180	0,213	0,213	41,1%	66,4%	66,8%	-40,7%
0,50	0,108	0,160	0,189	0,201	48,3%	75,4%	85,8%	-37,8%
0,65	0,094	0,128	0,128	0,144	36,2%	36,2%	53,4%	-19,0%
fc unitária 91 dias (MPa/kg)					Acréscimo de fc unit 91d (A-%)			
REF	CV25	CCA25	CV25CCA25		Ti	Tj	Ti+Tj	ES
0,35	0,143	0,221	0,244	0,267	54,2%	70,8%	86,4%	-38,6%
0,50	0,131	0,211	0,221	0,267	60,7%	68,6%	103,3%	-26,1%
0,65	0,113	0,162	0,160	0,202	43,6%	41,8%	78,9%	-6,5%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Sendo assim, ocorreu efeito sinérgico para os concretos FC10CV15, FC10CCA15 e CV10CCA15 aos 28 dias para a relação ag/agl de 0,35 de 3,9%, 12,5% e 6,3%, respectivamente. Também se desenvolveu ES positivo de 2,1% para FC10CCA15 aos 91 dias na relação ag/agl de 0,65 e de 0,3% para CV10CCA15 aos 91 dias e relação ag/agl de 0,50. Para os demais traços, o valor correspondente ao ES foi negativo e, portanto, considerado inexistente, porque o ganho de resistência da mistura ternária em relação ao concreto de referência foi menor do que o das respectivas binárias.

Tomando-se como exemplo, para o concreto FC10 e relação ag/agl de 0,35, aos 28 dias, o aumento de resistência em relação ao concreto de referência foi de 9,1% e para CV15 20,4%. Essas duas adições minerais (FC e CV) ao serem utilizadas em conjunto era de se esperar um acréscimo de 29,5%, entretanto, o acréscimo na mistura ternária foi de 33,4%, valor 3,9% mais elevado do que a soma dos incrementos das misturas isoladas, isto significa que houve efeito sinérgico neste caso.

Para a mistura FC10CCA15 aos 28 dias e relação ag/agl de 0,35 ocorreu a maior porcentagem de efeito sinérgico, de 12,5%, ou seja, um incremento considerável em relação ao concreto de referência e suas respectivas misturas binárias. Como observado na revisão de literatura, o efeito físico é predominante nas idades iniciais para baixas relações ag/agl, e a CCA é uma pozolana com ótima reatividade nas idades iniciais, portanto, a união dessas duas adições na mistura ternária gerou um efeito somatório (sinérgico) que levou a um melhor desempenho relativo ao concreto de referência. Para o concreto CV10CCA15 ocorreu um efeito

sinérgico de 6,3% aos 28 dias para a relação ag/agl de 0,35, e de 0,3% aos 91 dias para a relação ag/agl de 0,50. Esses resultados mostram o bom desempenho das misturas FC10CCA15 e CV10CCA15 mesmo nas idades iniciais até 28 dias, somando maior valor a essas combinações, que podem ser utilizadas mesmo em obras com cronograma reduzido e que requeiram maiores resistências iniciais para desforma rápida.

O traço CV25CCA25 não apresentou incremento somatório total maior que a soma das respectivas misturas binárias se analisado por esta metodologia, para nenhuma relação ag/agl e idade. Observa-se que, para o presente método de cálculo, a maioria dos valores foi negativa, mostrando que as misturas ternárias não cresceram para valor maior do que a soma das binárias correspondentes, diferentemente do observado por Isaia (1995). Pode-se depreender como provável causa desse comportamento a aproximação do tamanho das partículas das adições minerais, ocorrendo que o ganho relativo ao concreto de referência das misturas binárias foi muito parecido com o ganho nas ternárias em termos de efeito físico.

Na comparação entre as três relações ag/agl, os resultados mostram que o efeito sinérgico em relação ao concreto de referência aconteceu majoritariamente para as relações ag/agl de 0,35, podendo-se inferir que o efeito sinérgico ocorre devido, em parte, ao maior efeito físico de nucleação heterogênea, criando superfícies adicionais para o crescimento dos produtos da hidratação do cimento, somado ao efeito químico/sinérgico entre as adições que provoca um incremento total maior do que os das respectivas misturas ternárias.

De outra forma, também é possível que o efeito sinérgico das misturas ternárias, calculado segundo Isaia (1995), em face das diferenças de materiais e método de dosagem, não seja tão grande quanto a soma das duas parcelas binárias, mas um valor menos elevado, porém sempre maior do que os dois efeitos das misturas binárias, separadamente. Com efeito, observa-se nas Figuras 60, 61 e 62 que todos os efeitos totais (EF +EP) das misturas ternárias são maiores do que os efeitos EF e EP das misturas binárias.

Em razão das conclusões discrepantes obtidas por esse método na presente pesquisa, optou-se por determinar os efeitos sinérgicos segundo a metodologia proposta por Antiohos et al. (2007), para a obtenção de dados extras com novos parâmetros de cálculo, agregando maior qualidade aos resultados apresentados.

4.1.6 Determinação do efeito sinérgico com base na metodologia proposta por Antiohos et al. (2007) modificado

Diferentemente da metodologia proposta por Isaia (1995), a trazida por Antiohos et al. (2007) compara os resultados de resistência à compressão das misturas ternárias com os resultados das respectivas binárias (ver Equação 3.14 no item 3.5.1.3) em valores brutos, e não em comparação ao ganho de resistência relativo ao concreto de referência.

No cálculo proposto por esses autores, é utilizado o valor da média das resistências à compressão das amostras para cada idade e relação ag/agl. Porém, uma melhor análise pode ser realizada com base nos valores unitários de resistência à compressão, igualando todas as misturas a um mesmo teor de clínquer. Portanto, propõe-se uma metodologia diferenciada, denominada de Antiohos modificado, para a análise do efeito sinérgico, considerando as resistências à compressão unitárias dos concretos.

Fundamentado nessa metodologia, o efeito sinérgico foi calculado para cada mistura ternária por relação ag/agl e idade, conforme os dados expostos nas Tabelas 25 a 28. Com base nesses resultados, houve efeito sinérgico para praticamente todas as combinações ternárias estudadas. Em outros termos, é possível afirmar que, comparando-se apenas as resistências unitárias das misturas ternárias com as respectivas misturas binárias, o efeito sinérgico pode ser observado nos concretos do presente estudo.

Tabela 25 – Efeito sinérgico concreto FC10CV15 aos 28 e 91 dias – método Antiohos modificado.

Efeito sinérgico mistura FC10CV15							
fcunit. 28 dias (MPa/kg)				Resultados			
	FC10 (Ti)	CV15 (Tj)	FC10CV15 P(Ti+Tj)	wi PTi	wi PTj	ES	
0,35	0,139	0,154	0,170	0,056	0,092	2,24%	
0,50	0,150	0,157	0,144	0,060	0,094	-1,02%	
0,65	0,115	0,123	0,111	0,046	0,074	-0,88%	
fcunit. 91 dias (MPa/kg)				Resultados			
	FC10 (Ti)	CV15 (Tj)	FC10CV15 P(Ti+Tj)	wi PTi	wi PTj	ES	
0,35	0,174	0,189	0,213	0,070	0,114	3,00%	
0,50	0,173	0,184	0,183	0,069	0,111	0,32%	
0,65	0,129	0,160	0,146	0,052	0,096	-0,14%	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 26 – Efeito sinérgico concreto FC10CCA15 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.

fc₂₈ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	FC10 (Ti)	CCA15 (Tj)	FC10CCA15 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,139	0,159	0,187	0,056	0,096	3,55%
0,50	0,150	0,153	0,163	0,060	0,092	1,08%
0,65	0,115	0,134	0,153	0,046	0,080	2,71%
fc₉₁ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	FC10 (Ti)	CCA15 (Tj)	FC10CCA15 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,174	0,192	0,220	0,07	0,12	3,52%
0,50	0,173	0,174	0,209	0,07	0,10	3,55%
0,65	0,129	0,149	0,168	0,05	0,09	2,68%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 27 – Efeito sinérgico concreto CV10CCA15 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.

fc₂₈ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	CV10 (Ti)	CCA15 (Tj)	CV10CCA15 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,142	0,159	0,182	0,057	0,096	2,95%
0,50	0,143	0,153	0,175	0,057	0,092	2,57%
0,65	0,119	0,134	0,136	0,048	0,080	0,78%
fc₉₁ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	CV10 (Ti)	CCA15 (Tj)	CV10CCA15 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,192	0,192	0,232	0,077	0,115	3,96%
0,50	0,181	0,174	0,223	0,072	0,104	4,69%
0,65	0,160	0,149	0,162	0,064	0,089	0,88%

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 28 – Efeito sinérgico concreto CV25CCA25 aos 28 e 91 dias - método Antiohos modificado.

fc₂₈ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	CV25 (Ti)	CCA25 (Tj)	CV25CCA25 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,180	0,213	0,213	0,090	0,106	1,67%
0,50	0,160	0,189	0,201	0,080	0,095	2,59%
0,65	0,128	0,128	0,144	0,064	0,064	1,61%
fc₉₁ unitária (MPa/kg)				Resultados		
	CV25 (Ti)	CCA25 (Tj)	CV25CCA25 P(Ti+Tj)	w_i P_{Ti}	w_i P_{Tj}	ES
0,35	0,221	0,244	0,267	0,110	0,122	3,43%
0,50	0,211	0,221	0,267	0,105	0,111	5,07%
0,65	0,162	0,160	0,202	0,081	0,080	4,08%

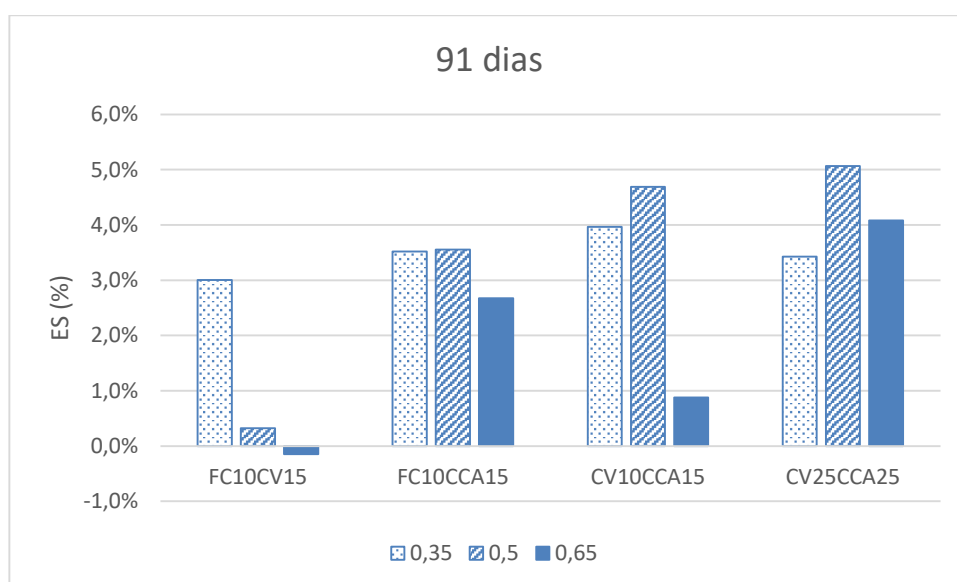
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Somente para o traço FC10CV15 nas relações ag/agl de 0,50 e 0,65 notou-se que não houve efeito sinérgico, uma vez que o resultado do cálculo foi negativo. Nos demais casos foram encontrados valores positivos, logo, aconteceu efeito sinérgico nas misturas ternárias do estudo, em diferenças que variaram entre 1 e 5%.

Da análise das Tabelas 25 a 28 observa-se que o efeito sinérgico, em geral, cresceu com o tempo de cura dos corpos de prova de concreto. Para comparar melhor o comportamento frente ao efeito sinérgico das misturas ternárias estudadas, foi plotado o gráfico da Figura 63, considerando apenas os valores após período de cura de 91 dias, quando as reações pozolânicas estão mais desenvolvidas para todas as adições minerais.

Da análise da Figura 63 nota-se que o efeito sinérgico cresceu com o aumento do teor de substituição de cimento para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65, possivelmente pelo maior espaço para a formação de C-S-H secundário originado pelas reações pozolânicas, apesar de que para a relação ag/agl de 0,35 a tendência foi muito homogênea para as quatro misturas ternárias estudadas, ocorrendo uma leve queda de ES quando o teor passou de 25% para 50% de substituição de cimento.

Figura 63 – Efeito sinérgico aos 91 dias das misturas ternárias de concreto. Método Antiohos modificado



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Comparando-se as misturas ternárias com 25% de teor total de substituição de cimento aos 91 dias, a que se sobressaiu foi a CV10CCA15, com maiores índices de ES de 3,96% e 4,69% para as relações ag/agl de 0,35 e 0,50, respectivamente. Logo depois a FC10CCA15 apresentou valores de ES muito próximos para as relações ag/agl de 0,35 de 3,52% e na 0,50 o ES foi de 3,55%. Esses resultados demonstram, mais uma vez, o importante papel da CCA no desenvolvimento das resistências nas misturas ternárias, principalmente para medianas e baixas relações ag/agl.

Para a relação ag/agl de 0,65 o efeito sinérgico é visivelmente prejudicado para todas as misturas investigadas, possivelmente pela redução do empacotamento entre as partículas e redução do efeito de superfície (efeito de nucleação), que reduz a potencialidade das adições minerais.

Para o concreto FC10CV15 o ES cresceu com a redução da relação ag/agl. O efeito sinérgico entre FC e CCA ocorreu para as três relações ag/agl em comparação com suas respectivas misturas binárias, ainda que em menor grau para a relação ag/agl de 0,65. Isso mostra melhor desempenho da combinação FC + CCA em relação à FC + CV na obtenção de concretos de elevada resistência nas idades iniciais, agregando ganhos ambientais da substituição de cimento por adições locais, com baixa pegada ecológica.

Por fim, destaca-se o efeito sinérgico que ocorreu na combinação entre as pozolanas CV e CCA, tanto para 25% como 50% de substituição de cimento, confirmando a existência de uma sinergia entre essas pozolanas, conforme constatado por Isaia, Gastaldini e Moraes (2003).

No item 4.3 os resultados de resistência à compressão axial são analisados de maneira integrada (em igualdade de resistência à compressão axial) com os resultados de teor de água quimicamente combinada (H) e hidróxido de cálcio (CH), apresentados nos itens a seguir.

4.2 RESULTADOS DO ESTUDO EM PASTAS – ANÁLISE DAS MUDANÇAS NOS PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

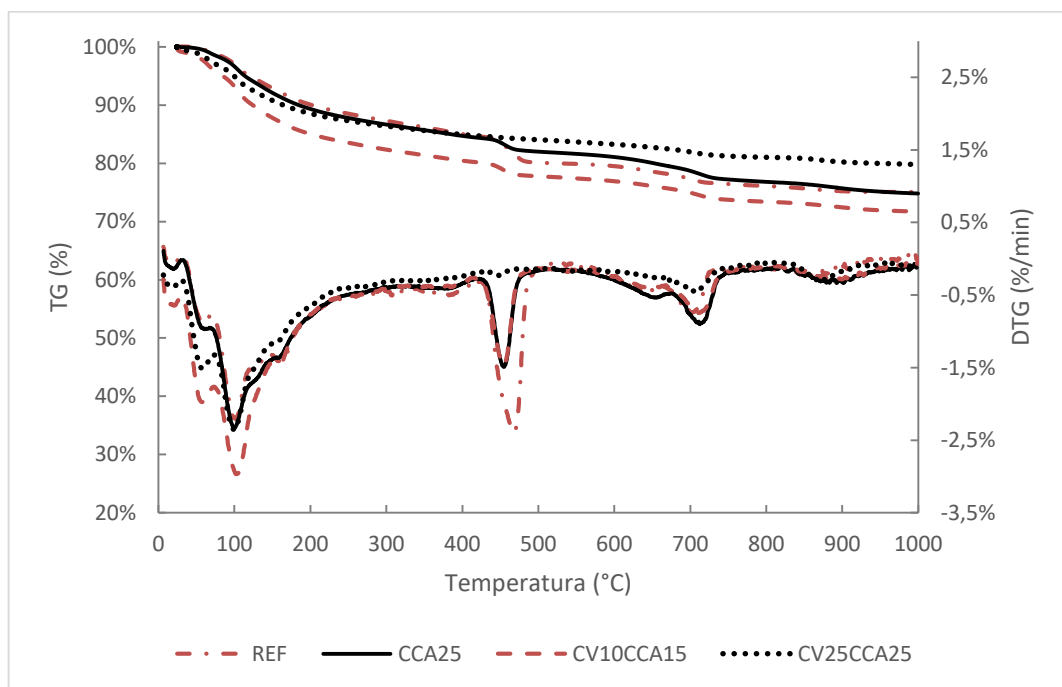
4.2.1 Termogravimetria analítica e diferencial (TG/DTG)

Inicialmente, as curvas termogravimétricas das misturas foram plotadas nas Figuras 64, 65 e 66 somente para a relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias, visando

realizar uma análise comparativa inicial entre elas, com base nos compostos formados. Escolheu-se comparar as curvas, inicialmente, somente para a relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias, por ser a intermediária com um padrão homogêneo e comparável às demais relações ag/agl, onde o progresso das reações pozolânicas já está bem acentuado. Posteriormente, na quantificação dos teores de H e CH, o trecho da curva relativa a esses compostos foi aproximado para melhor visualização, e mostradas todas as curvas para as três relações ag/agl.

Na Figura 64 é possível confrontar as curvas TG e DTG relativas às amostras de pó de pasta dos traços REF, CCA25, CV10CCA15 e CV25CCA25 para a relação ag/agl de 0,50 e período de cura de 91 dias.

Figura 64 – TG e DTG para amostras REF, CCA25, CV10CCA15 e CV25CCA25 para ag/agl 0,50 e 91 dias de cura



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Em todas as curvas observadas foi possível identificar claramente um primeiro pico acentuado por volta de 100°C referente à desidratação do C-S-H e etringita (fases AFt). Logo em seguida, por volta de 150°C, ocorreu um pequeno pico referente à decomposição de carboaluminatos, entre 400°C e 500°C um pico significativo referente à desidroxilação da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e entre 600°C e 800°C o de

descarbonatação da calcita (ALARCON-RUIZ et al., 2005; DWECK et al., 2000; JUNG et al., 2018; LOTHENBACH, DURDZINSKI, DE WEERDT, 2016).

Na Figura 64 observa-se que os picos referentes à desidratação dos silicatos de cálcio hidratados e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (etringita) foram maiores para as misturas ternárias CV10CCA15, e CV25CCA25 do que a amostra de referência e CCA25, sendo que o mesmo pico para a CV10CCA15 foi maior do que as três demais misturas comparadas (REF, CCA25 e CV25CCA25). A maior formação de fases Aft (C-S-H e etringita) na amostra CV10CCA15 explica o melhor desempenho frente ao efeito sinérgico calculado pelo método de Antiohos modificado para a relação ag/agl intermediária, conforme mostra a Figura 63.

Apesar disso, para o pico referente à descarbonatação da calcita (entre 600°C e 800°C), a amostra com apenas CCA (CCA25) obteve o maior pico, isto é, maior teor de CaCO_3 . Essas observações denotam a ocorrência de comportamentos distintos das amostras binárias em relação às ternárias, estando relacionado a diferentes efeitos físicos, químicos e sinérgicos que ocorrem quando são adicionadas pozolanas em conjunto nos sistemas ternários. Ademais, há evidências de associação do CaCO_3 no silicato de cálcio hidratado (C-S-H) nas misturas ternárias, particularmente na CV25CCA25, que não ocorreu na mistura binária CCA25.

Tanto para a amostra CCA25 como para as amostras com CV10CCA15 e CV25CCA25 constata-se um menor pico referente à Portlandita (CH) do que a amostra de referência, sendo que para CV25CCA25 esse pico ficou praticamente inexistente. Tal comportamento está relacionado à reação pozolânica, onde a sílica amorfa reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando o C-S-H secundário (PAPADAKIS, 1999).

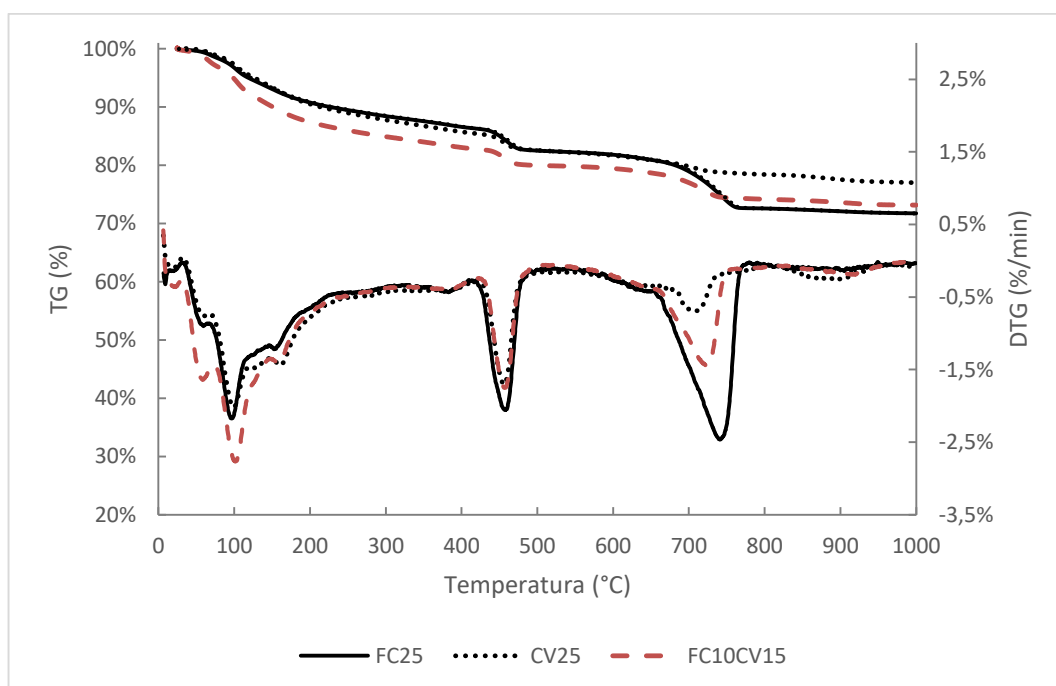
Para fins de análise prévia entre as misturas binárias de FC25, CV25 com a respectiva ternária FC10CV15 foi plotado o gráfico da Figura 65. Nesse caso, a combinação ternária mais uma vez foi a que obteve o maior pico referente à etringita e C-S-H. Esse maior teor de C-S-H e etringita não está relacionado ao maior consumo de CH, pois no pico entre 400°C e 500°C as misturas CV25 e FC10CV15 obtiveram curvas muito próximas, ainda que menores do que para FC25, inferindo que essa maior formação de C-S-H deve-se mais ao efeito físico do que ao efeito sinérgico.

No pico referente aos monocarboaluminatos por volta de 150°C , as misturas com CV (CV25 e FC10CV15) alcançaram levemente maiores picos do que a amostra FC25, mostrando que na presença de CV a formação de carboaluminatos foi levemente maior, conforme também verificado por De Weerd; Kjellsen; et al. (2011).

Em misturas ternárias contendo calcário mais aluminosilicatos como a CV, a calcita reage com a alumina para formar hemi e monocarboaluminatos ao invés de monosulfoaluminatos, resultando em maior estabilização da etringita Adu-Amankwah et al. (2018) e Antoni et al. (2012) e De Weerd; Kjellsen; et al. (2011).

No pico referente aos carbonatos (CaCO_3) entre 600°C e 800°C da Figura 65, a mistura com apenas FC (FC25) foi a que obteve maior pico, como esperado, por ser uma mistura binária de calcita. Para a combinação com FC e CV (FC10CV15) o teor de CaCO_3 foi maior do que para a mistura com apenas CV (CV25).

Figura 65 – TG e DTG das amostras FC25, CV25 e FC10CV15 para ag/agl 0,50 e 91 dias de idade



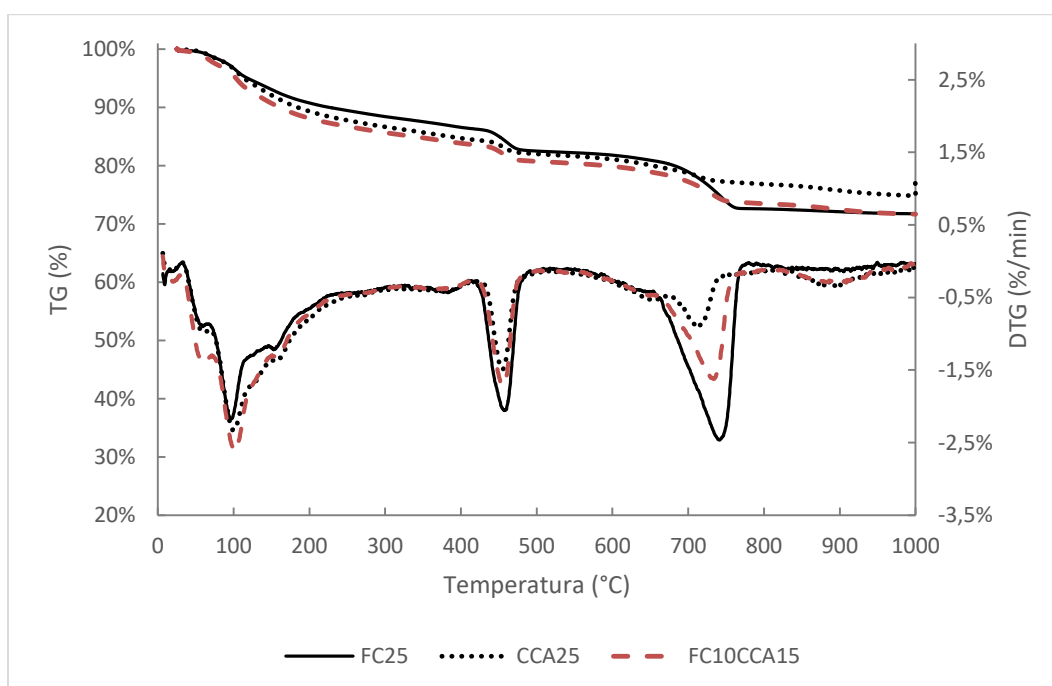
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A Figura 666 mostra mais um gráfico comparativo do estudo de termogravimetria analítica e diferencial relativo aos traços FC25, CCA25 e FC10CCA25 para a relação ag/agl de 0,50 e 91 dias de idade. Na análise do gráfico é possível visualizar um comportamento parecido com o ocorrido na comparação com a Figura 65. A combinação ternária de FC10CCA15 obteve levemente um pico mais acentuado por volta de 100°C relativo à desidratação do C-S-H (gel de tobermorita) e etringita, porém, não às custas de maior consumo de CH como pode ser observado

no pico entre 400°C e 500°C. Os teores calculados de H e CH são apresentados nos itens posteriores, onde é possível uma análise quantitativa mais exata dos dados. Esse fenômeno de aumento do teor de H mesmo sem consumo de CH pode ser explicado pelo aumento dos locais de nucleação fornecidos pelas partículas de FC, promovendo a formação de géis hidratados das misturas ternárias de cimento com material carbonático mais pozolanas (GAO; YU; BROUWERS, 2015).

Novamente, no pico relacionado ao CaCO_3 (entre 700°C e 800°C) da Figura 66, houve maior formação desse elemento para a mistura binária de FC25, um teor intermediário para a ternária FC10CCA15, e um pico menor para a CCA25, condizentes com os teores de FC presentes nas pastas investigadas.

Figura 66 – TG e DTG das amostras FC25, CCA25 e FC10CCA15 para ag/agl 0,50 e 91 dias de idade



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: Linha escura – amostra com 25% de FC (FC25); Linha clara – amostra com 25% CCA (CCA25); Linha tracejada – amostra com 10% de FC + 15% de CCA (FC10CCA15).

Nos subitens posteriores é apresentada a análise quantitativa relativa aos teores de água quimicamente combinada (H), hidróxido de cálcio (CH) e CaCO_3 das oito amostras principais do estudo para cada relação ag/agl e idade, que poderão

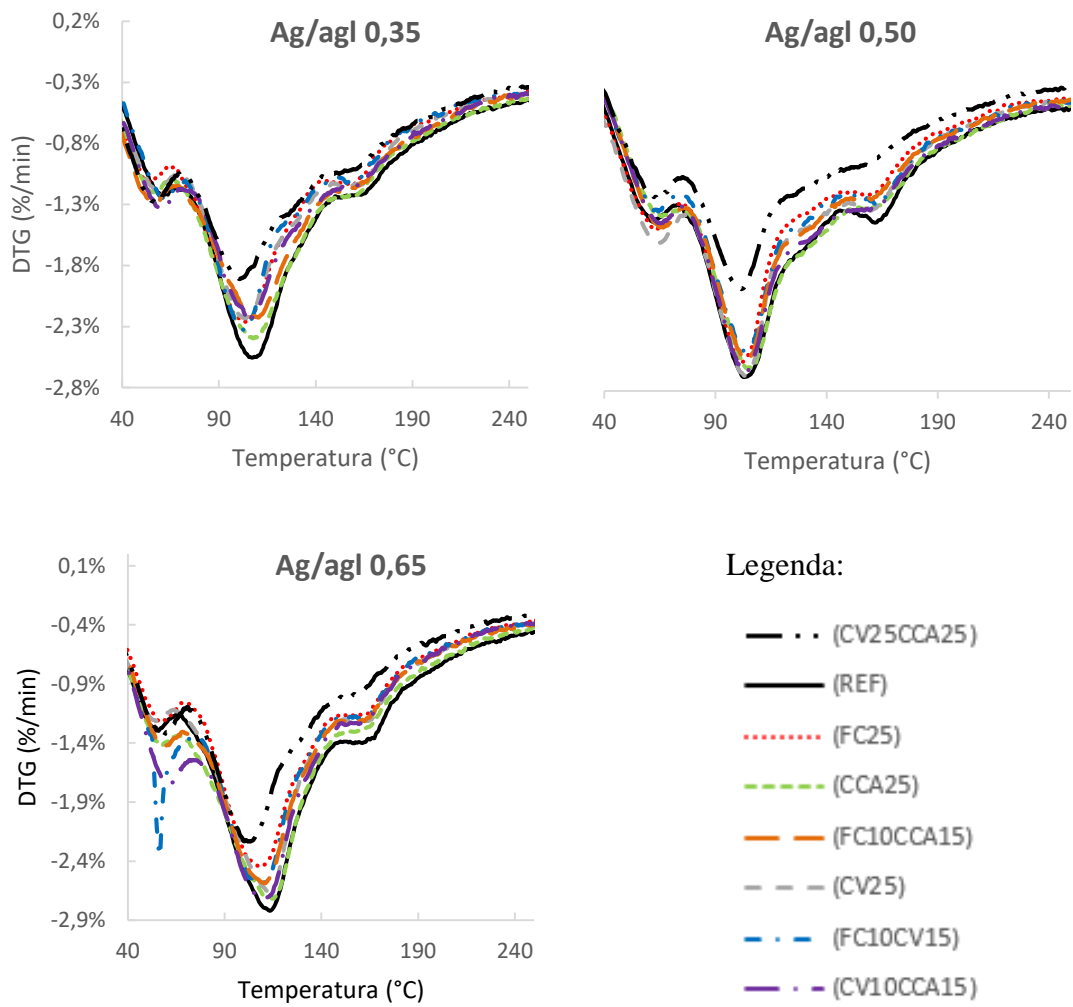
explicar os resultados de resistência à compressão axial e os efeitos físicos, químicos e sinérgicos observados no item 4.1.

4.2.2 Teor de água quimicamente combinada (H)

Para melhor visualização dos picos relativos ao C-S-H dos traços principais do estudo, as curvas DTG foram agrupadas por relação ag/agl e idade nas Figura 67 e 68, sendo que foi utilizada a curva da média móvel dos resultados para suavizar e comparar melhor as curvas. Com base nessas curvas, os valores de H total e relativos ao conteúdo de clínquer H_{unit} foram calculados de acordo com a metodologia estabelecida por Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016), De Weerd (2011a; 2011c) (ver item 3.5.2.2) e são apresentados na Tabela 3A do Anexo A.

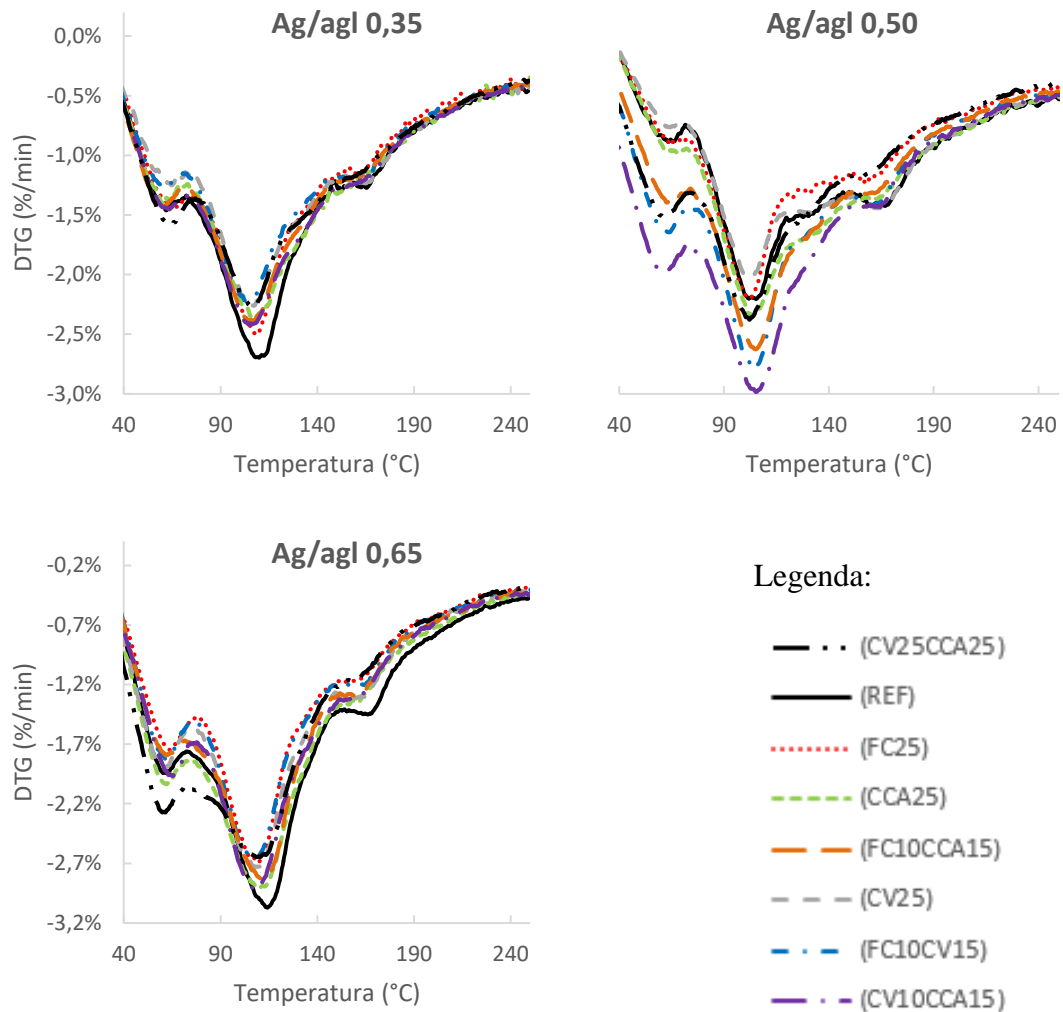
A análise das curvas aos 28 dias e teores de água quimicamente combinada (H) da Tabela 3A do Anexo A mostram que o aumento da relação ag/agl acarreta elevação do teor de água quimicamente combinada. Quanto maior a relação ag/agl maiores são os espaços entre os poros capilares da pasta de cimento hidratado, favorecendo o aumento da quantidade de compostos hidratados.

Figura 67 – Picos correspondentes à água quimicamente combinada (H) aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

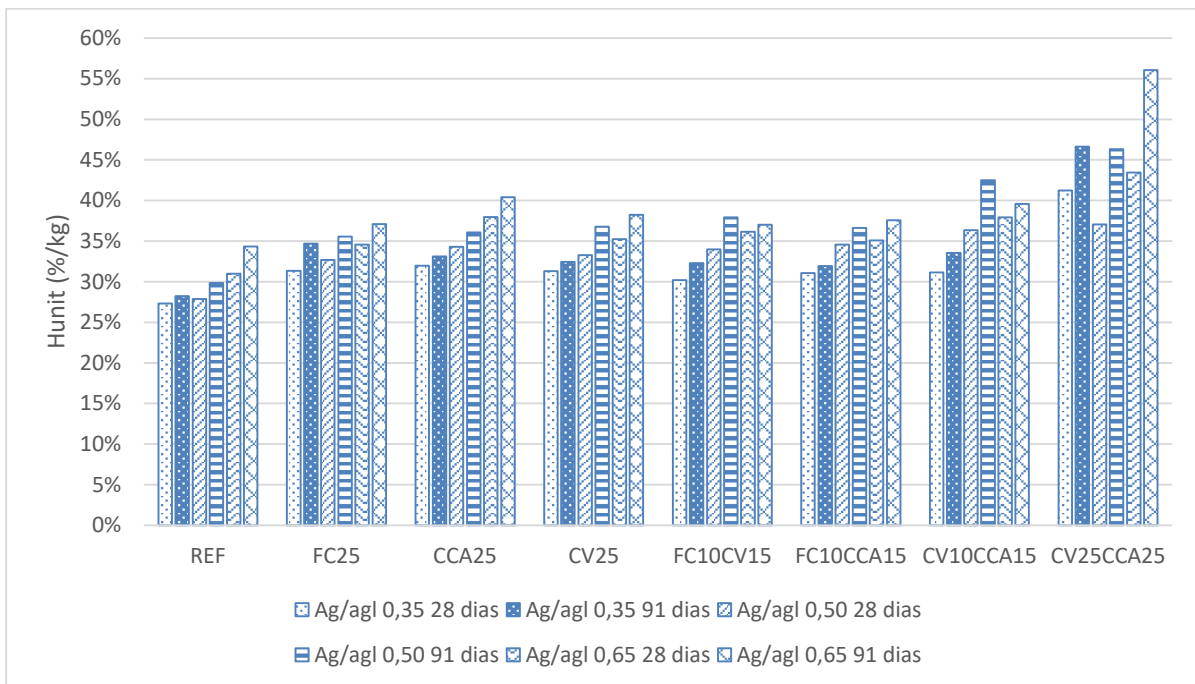
Figura 68 – Picos correspondentes à água quimicamente combinada aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Na comparação entre as curvas das misturas com adições minerais em igualdade de teor de substituição, percebe-se uma aproximação entre elas, que será melhor analisada na quantificação dos teores por unidade de clínquer (H_{unit}) na Figura 69. Quando o teor de adição cresce o teor de H diminui devido ao efeito de diluição do cimento. Sendo assim, os picos relativos à mistura de REF, em geral, foram mais intensos do que as com adições minerais em razão do efeito de diluição pela redução do teor de cimento.

Figura 69 – Teores unitários de água quimicamente combinada para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl de 0,50 e (c) ag/agl de 0,65 aos 28 e 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os picos relativos a H foram mais intensos aos 91 dias do que aos 28 dias, mostrando que a quantidade de compostos hidratados foi maior aos 91 dias, como esperado, devido ao progresso das reações de hidratação do cimento e pozolânicas de formação de C-S-H secundário que ocorreram nas pastas de cimento hidratados.

Aos 91 dias e relação ag/agl de 0,50 é possível notar claramente um maior pico de H para a mistura ternária CV10CCA15 de 27,74%, seguidos das FC10CV15 (24,76%) e FC10CCA15 (23,90%), todas ternárias, mostrando que ocorreu uma sinergia entre essas adições que levou a uma maior formação de compostos hidratados. Esses resultados vão ao encontro dos resultados de resistência à compressão axial no item 4.1.2, em que as misturas ternárias FC10CCA15 e CV10CCA15 obtiveram resistências médias de 52,30 e 55,86 MPa, respectivamente, significativamente superiores do que a de referência de 43,71 MPa.

Com base na análise dos picos das curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) foi possível determinar quantitativamente os teores de água quimicamente combinada (H) das oito misturas principais do estudo, para cada relação ag/agl (0,35, 0,50 e 0,65) e idade (28 e 91 dias), bem como os valores de água quimicamente

combinada unitária (H_{unit}) relativos ao teor de clínquer, conforme exhibe a Tabela 3A do Anexo A.

Na Figura 69 os resultados de H_{unit} foram apresentados graficamente por relação ag/agl para os tempos de cura de 28 e 91 dias. A melhor análise dos resultados se dá com base nos teores unitários, uma vez que as reações pozolânicas dependem do hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação dos silicatos de cálcio do cimento. Além disso, na análise unitária, o efeito de diluição do cimento é desconsiderado, igualando-se as misturas a um mesmo teor de clínquer.

Os teores de H_{unit} aumentaram com o tempo de cura (de 28 para 91 dias) para todas as amostras do estudo, como esperado, devido ao maior grau de hidratação dos compostos, sendo que para o traço CV25CCA25 o incremento foi mais significativo do que para as demais misturas. Em média das três relações ag/agl, esse incremento dos 28 para 91 dias para a mistura CV25CCA25 foi de 9,11%, e para as demais misturas ficou em torno de 1 a 3%.

Na comparação entre as relações ag/agl, pode-se notar que aumentando a quantidade de água das misturas, em geral, o teor de água combinada aumenta, desenvolvendo-se uma hidratação mais intensa para maiores relações ag/agl, devido ao maior espaço para a formação dos compostos hidratados na pasta de cimento.

O traço binário com o fíler calcário (FC25) desenvolveu, em média, 4,6% maior teor de C-S-H (H_{unit}) do que a amostra de referência, tanto aos 28 como aos 91 dias, como igualmente verificado por De Weerd; Sellevold et al. (2011). A maior quantidade de H por unidade de cimento pode ser explicada pelo efeito físico de nucleação das partículas de cimento, promovendo espaços adicionais para a formação dos produtos da hidratação.

O maior teor de H_{unit} na mistura com 25% de FC foi ainda mais significativo (de 6,5%) do que o concreto de referência para a relação ag/agl de 0,35, sendo que em comparação com as demais misturas com mesmo teor de substituição (25%) também houve maior formação de H_{unit} aos 91 dias e relação ag/agl de 0,35. Isso se deve ao efeito físico ser mais pronunciado nas misturas com baixas relações ag/agl (BONAVETTI et al., 2003), por motivo do aumento das forças de superfícies de interfaces.

As pastas de cimento com adições minerais, em geral, para mesma idade e relação ag/agl, apresentaram maior teor de H_{unit} do que a amostra de referência, resultado da soma de efeitos físicos e pozolânicos proporcionados pelas adições

minerais nas misturas binárias, e do efeito sinérgico entre as adições no caso das ternárias. Esses argumentos são corroborados pela maior resistência à compressão unitária das misturas binárias e ternárias para todas as relações ag/agl e idade, como verificado nas Figuras 57 e 58.

O traço CV25CCA25 com relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias foi o que obteve o maior teor de água quimicamente combinada por unidade de clínquer, com percentual 56,06 %. Para as demais relações ag/agl de 0,35 e 0,50 aos 91 dias esse traço apresentou, da mesma forma, maiores teores de H_{unit} , de 46,64% e 46,32%, respectivamente. Tal comportamento explica a maior resistência à compressão unitária principalmente aos 91 dias da CV25CCA25 em relação às demais misturas, como demonstrado na Figura 58.

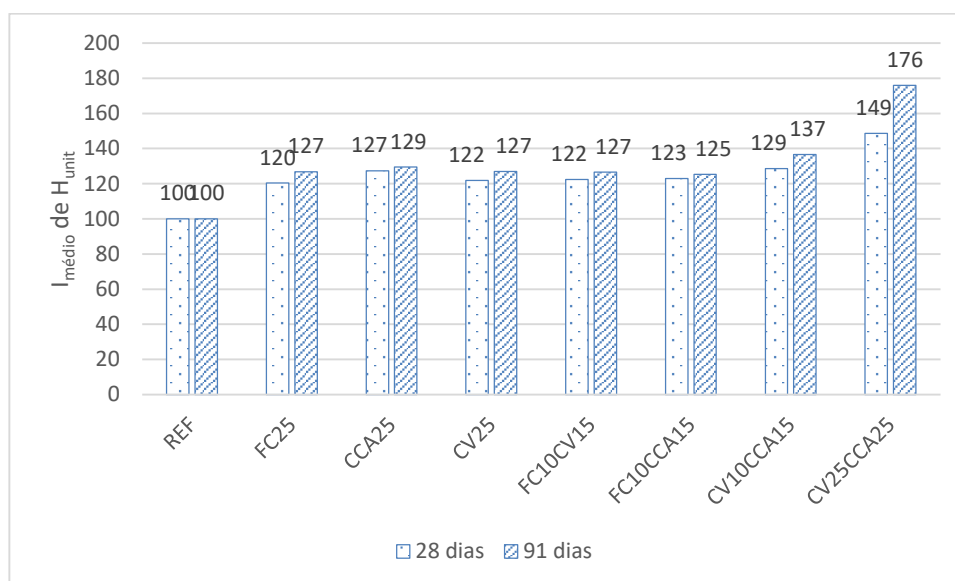
Ressalta-se que a mistura ternária de CV com CCA apresentou um aumento do teor de H_{unit} quando o teor de substituição passou de 25% para 50% em especial aos 91 dias, tal tendência mostra um significativo efeito sinérgico entre essas cinzas de maior formação de compostos hidratados tanto aos 28 como aos 91 dias, com consequente aumento da compacidade do sistema cimentício, que amplifica com o aumento do teor de substituição de cimento. Esses resultados respaldam os resultados do cálculo do ES calculado por Antiohos modificado que foram ainda maiores nas misturas ternárias entre CV e CCA e aumentaram com o aumento do teor de substituição, como pode ser visto na Figura 63.

Como esperado, a pasta de cimento que menos se hidratou foi a de referência aos 28 dias, apresentando um teor de apenas 27,31%/kg.

Com o objetivo de interpretar melhor os teores de H_{unit} em comparação à mistura de referência por meio de um teor médio das três relações ag/agl, procedeu-se o cálculo dos índices médios de H_{unit} . Esses valores são apresentados na Tabela 4A do Anexo A e Figura 7070.

Com base na análise dos índices médios entre as três relações ag/agl dos teores de água quimicamente combinada unitária percebe-se uma grande aproximação entre os resultados dos traços FC25, CCA25, CV25, FC10CV15 e FC10CCA15. Ainda assim, em média, essas mesmas misturas obtiveram acréscimos de H_{unit} de 20 à 29% superiores à de referência em termos de formação de compostos hidratados.

Figura 70 – Índice médio de desempenho do teor de água quimicamente combinada unitária, para 28 e 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A CV10CCA15 exibiu valores levemente maiores de $I_{\text{médio}}$ em relação às demais misturas com mesmo teor de substituição de cimento em massa (25%), sobretudo aos 91 dias para a relação ag/agl de 0,50 que foi de 42,48% (ver Figura 69), mostrando uma sinergia entre essas pozolanas que promove um maior teor de compostos hidratados na pasta de cimento, igualmente ao observado no cálculo do efeito sinérgico da Figura 63.

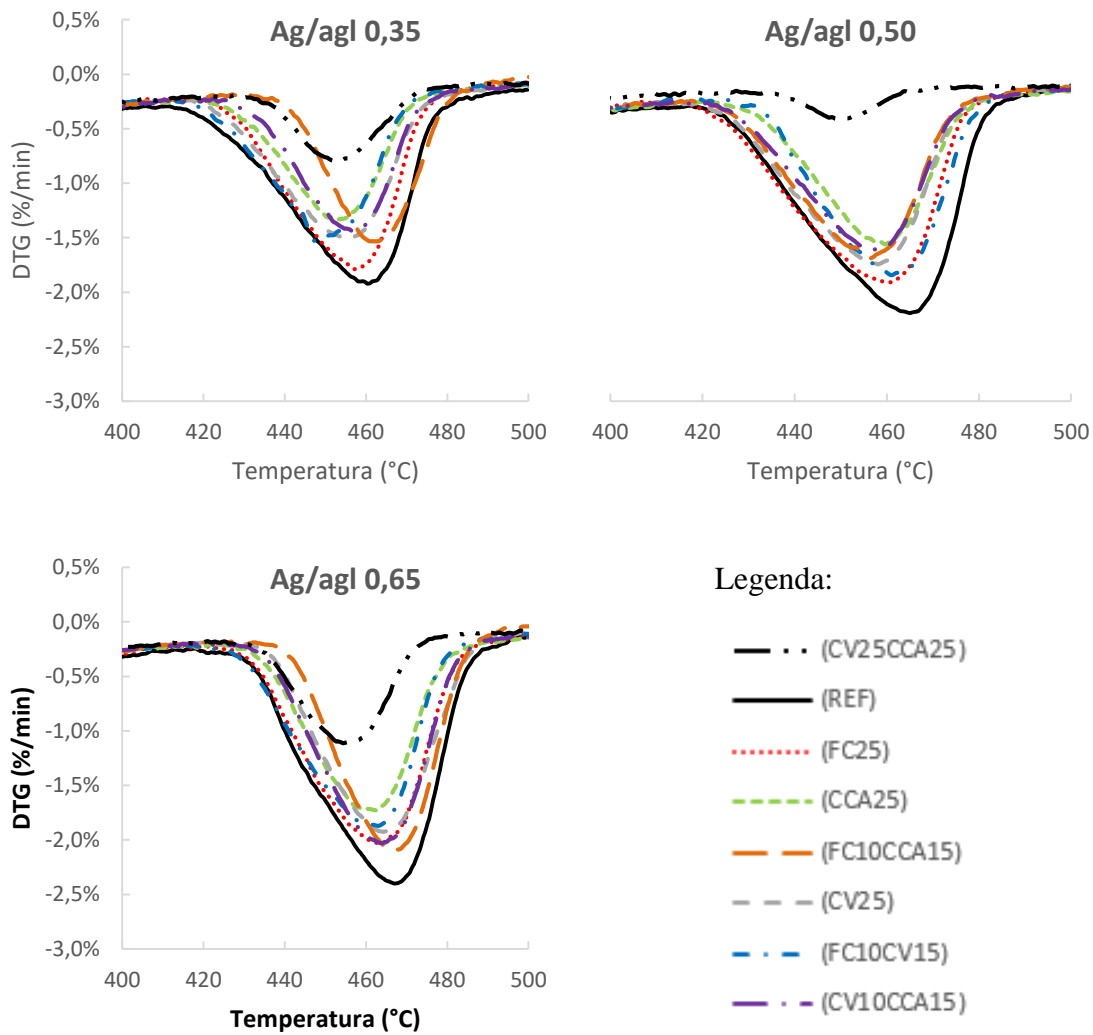
Quando o teor de substituição aumentou na mistura ternária de CV mais CCA de 25% para 50% os índices médios de H_{unit} aumentaram 49% aos 28 dias e 76% aos 91 dias, em relação ao REF. Sendo assim, por unidade de clínquer, a maior substituição de cimento por adições minerais acarreta aumento dos teores de compostos quimicamente hidratados.

4.2.3 Teor de hidróxido de cálcio (CH)

A análise termogravimétrica das amostras em pasta de cimento possibilitou o cálculo do teor de CH remanescente da reação pozolânica por meio do monitoramento dos picos entre 400°C e 500°C. Nas Figuras 71 e 72, as curvas dos oito traços principais do estudo foram agrupadas por relação ag/agl e idade (28 e 91 dias), sendo

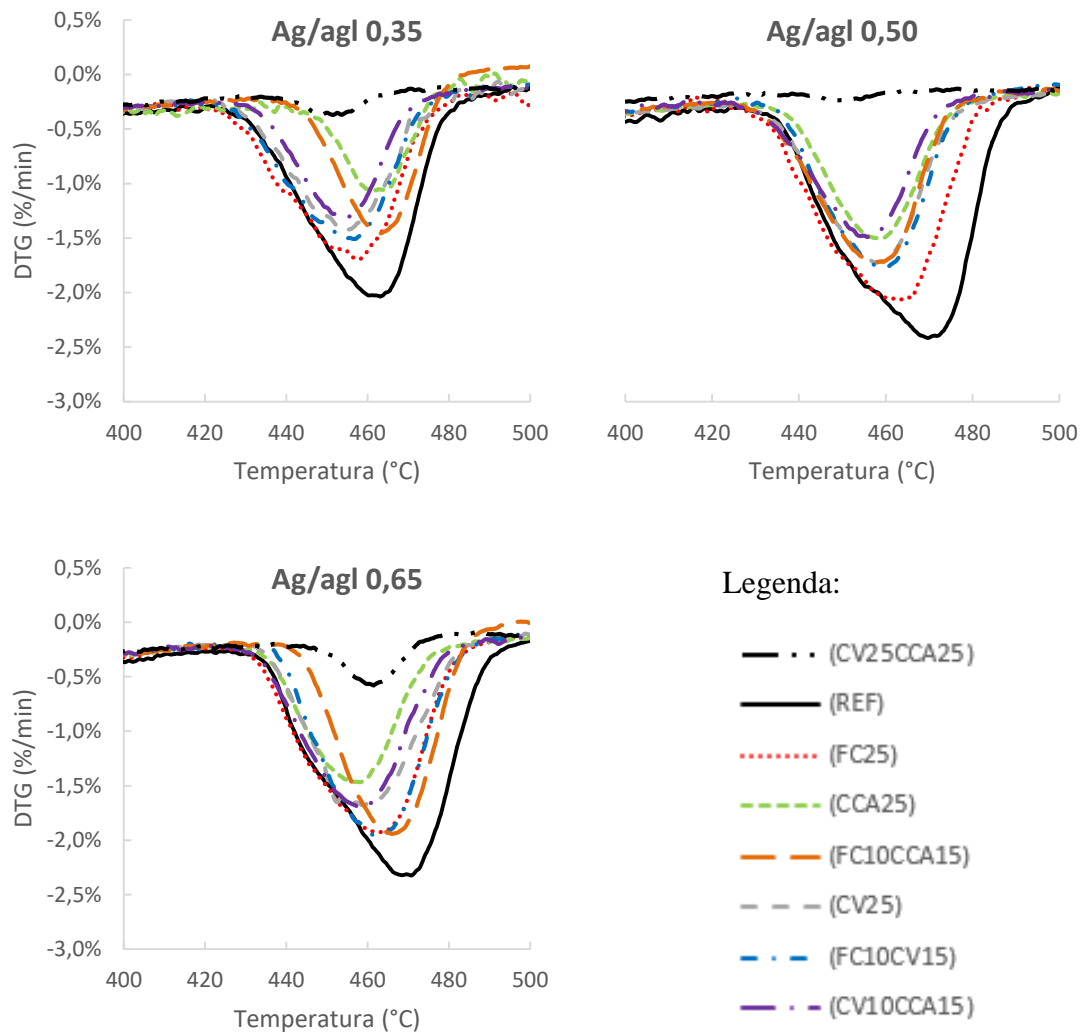
que foi utilizada a média móvel dos resultados para suavizar e analisar melhor os picos de CH.

Figura 71 – Picos correspondentes ao hidróxido de cálcio (CH) das misturas aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 72 – Picos correspondentes ao hidróxido de cálcio (CH) das misturas aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Com base nesses picos, os valores de CH total e relativos ao conteúdo de clínquer (CH_{unit}) foram calculados de acordo com a metodologia estabelecida por Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016), De Weerd; Haha et al. (2011) e De Weerd; Sellevold et al. (2011) (ver item 3.5.2.2) e são apresentados na Tabela 5A do Anexo A.

Por meio da análise das curvas relativas ao CH, nota-se que para todas as idades e relações ag/agl a mistura de referência apresentou o maior pico relativo ao CH, ou seja, foi a que obteve os maiores teores de hidróxido de cálcio observados na

Tabela 5A, de 13,30%, 18,84% e 19,91% para as relações ag/agl de 0,35, 0,50 e 0,65 na idade de 91 dias, respectivamente.

A mistura com maior teor de pozolana (CV25CCA25) foi a que apresentou os menores picos referentes ao CH devido ao maior consumo na reação pozolânica, conforme esperado, sendo que os teores calculados para os 91 dias foram de 3,69%, 3,29% e 5,40%, para as relações ag/agl 0,35, 0,50 e 0,65, respectivamente.

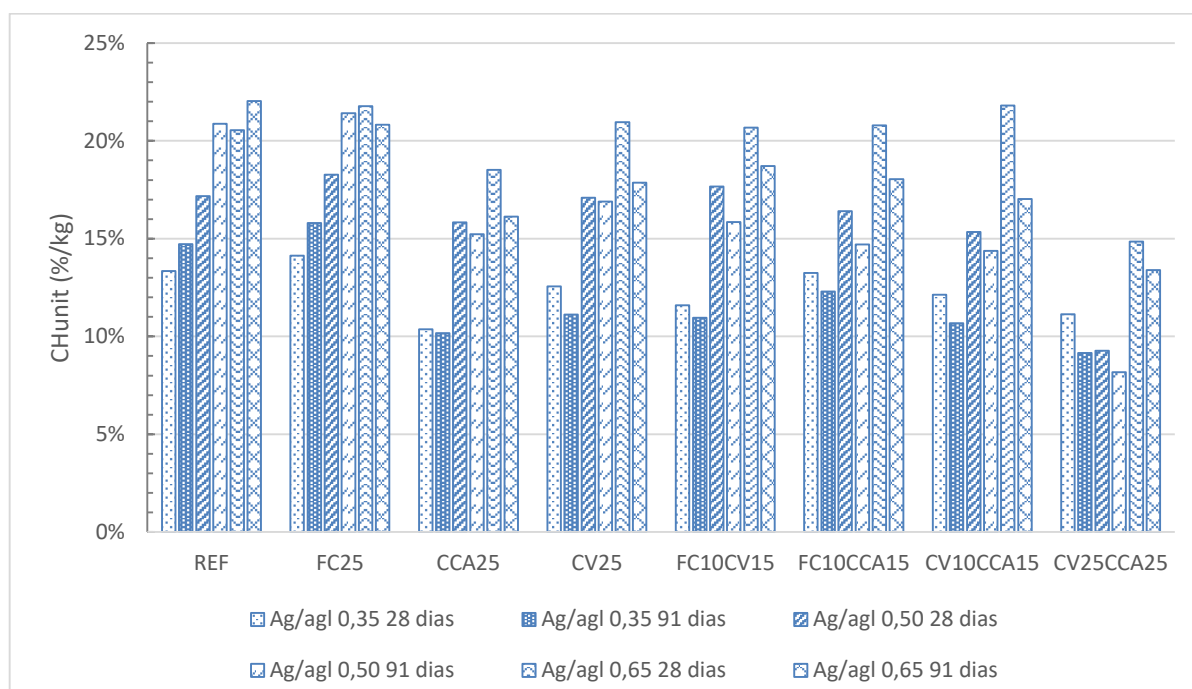
Destaca-se o menor teor de CH na mistura CV10CCA15, de 9,39% (ver na Tabela 5A), em relação a todas as demais com igualdade de teor de substituição e referência, analisando-se a relação ag/agl intermediária de 0,50 aos 91 dias. Esse resultado reforça o verificado no teor de água quimicamente combinada da mistura CV10CCA15 que foi de 27,74% para a mesma relação ag/agl e idade, fortalecendo o entendimento de que a união dessas pozolanas provoca um efeito sinérgico de maior formação de compostos hidratados como consequência da maior reação pozolânica devido à redução do teor de hidróxido de cálcio remanescente.

Além disso, essas conclusões validam os resultados relativos ao ES calculado tanto pela metodologia de Isaia (1995) como a de Antiohos modificado nos itens 4.1.5 e 4.1.6, posto que no cálculo dos efeitos sinérgicos, a mistura CV10CCA15 com relação ag/agl intermediária de 0,50 foi a que obteve os maiores índices de ES em relação às demais misturas ternárias com mesmo teor de substituição de cimento de 25%.

Com base nos resultados de CH_{unit} da Tabela 5A do Anexo A, foram plotados os teores na Figura 73 para todas as relações ag/agl e idades estudadas.

Com a observação da Figura 73 se depreende que, em geral, houve um aumento do teor de hidróxido de cálcio total com o aumento da relação ag/agl nas duas idades (28 e 91 dias). Isso decorre porque para maiores quantidades de água presente nas misturas, maior é o espaço para alojar a portlandita (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Figura 73 – Teores unitários de hidróxido de cálcio para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl de 0,50 e (c) ag/agl de 0,65 aos 28 e 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

O menor teor de CH_{unit} aconteceu para a mistura com 50% de substituição de cimento, para todas as relações ag/agl. Sendo assim, a pasta com maior teor de pozolana (CV25CCA25) foi a que apresentou o menor teor de CH_{unit} e maior teor de H_{unit} devido ao maior consumo de CH na reação pozolânica, com conseqüente maior formação de compostos hidratados secundários, para todas as idades e relações ag/agl. Esses dados vão ao encontro dos resultados de resistência à compressão unitária mostrados nas Figuras 57 e 58, em que foram observados maiores resistências por unidade de clínquer para a mistura com maior teor de substituição de cimento.

A mistura de referência apresentou o maior teor de CH_{unit} somente para a maior relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias, quando o efeito físico do filer calcário não é tão pronunciado, porque a estrutura dos poros é menos densa e o efeito físico das partículas finas é menor. Nos demais casos, a mistura binária com o filer (FC25) exibiu maior teor de CH_{unit} em relação à pasta de referência e às demais com adições minerais, tanto aos 28 como aos 91 dias, como igualmente constatado por Suraneni e Weiss (2017), Antoni et al. (2012) e Deschner et al. (2012). O FC, por ser um material

não pozolânico, não consome o CH devido à reação pozolânica. Ao contrário, devido ao efeito físico, acelera a hidratação do C_3S (GUTTERIDGE, DALZIEL, 1990; MOHAMMED, DAWSON, THOM, 2013).

Em relação ao tempo de hidratação, percebe-se que o teor de CH aumentou com a idade para a pasta de referência, FC25 e ag/agl 0,35 e FC25 e ag/agl 0,50 devido o progresso das reações de hidratação, e diminuiu com a idade para os traços com pozolanas em consequência do efeito pozolânico, ou melhor dizendo, devido ao consumo do CH para formar C-S-H secundário (MENDOZA; TOBÓN, 2013; TOBÓN et al., 2012; VESSALAS et al., 2009). Esse consumo dos 28 para 91 dias de CH foi maior nas misturas com mais água. Em outras palavras, é possível perceber que o aumento da relação ag/agl pode causar um maior grau de reação pozolânica com a idade.

Houve uma tendência de aumento do teor de H_{unit} (Figura 69) e redução do CH_{unit} das ternárias em relação às binárias, sobretudo para a relação ag/agl de 0,50. Nas misturas de FC com CV e FC com CCA esse comportamento pode estar relacionado à presença maior de carbonatos que estabilizam a etringita, levando a um aumento do volume de hidratos formados e consequente diminuição da porosidade do sistema (VANCE et al., 2013; DE WEERDT et al., 2011).

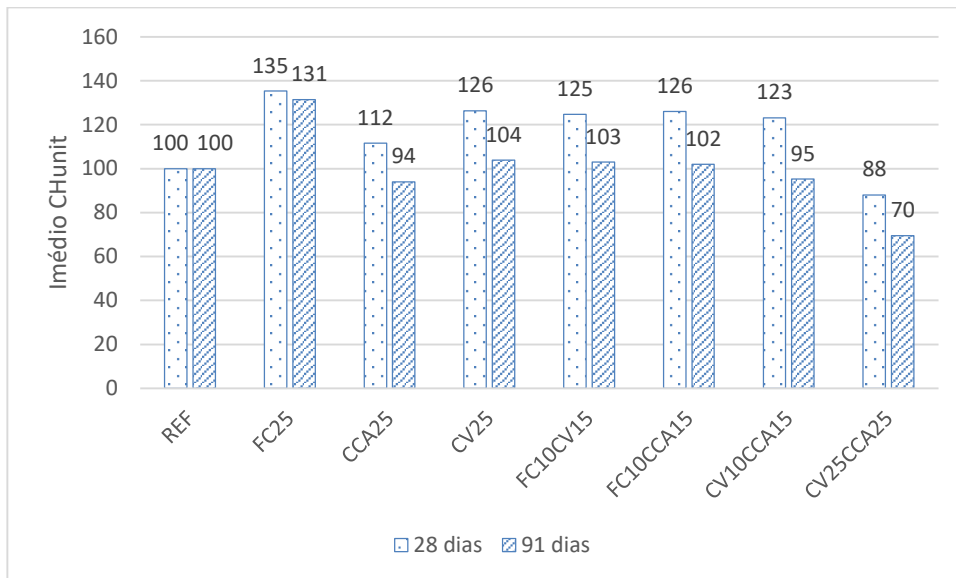
Principalmente para a relação ag/agl 0,50, aconteceu um leve decréscimo no teor de CH_{unit} nas misturas ternárias em relação às binárias. Por exemplo, FC10CV15 obteve ligeiramente menor teor de CH (de 15,84%) do que a com apenas cinza volante CV25, que foi de 16,89%, considerando a idade de 91 dias. A combinação ternária FC10CCA15 também obteve menor teor aos 91 dias de 14,70% do que a CCA25 com 15,22% para a relação ag/agl de 0,50. Esses resultados apontam para um efeito sinérgico entre essas adições minerais nas misturas ternárias similarmente ao notado por Antoni et al. (2012), e condizem com o observado na Figura 63 em que o ES é mais pronunciado para as relações ag/agl mais baixas ou intermediárias.

Para a relação ag/agl de 0,50 é levemente maior a formação de H_{unit} (Figura 69) e menor de CH_{unit} (Figura 73) da CV10CCA15 em relação a todas as demais misturas com adições minerais para um mesmo teor de substituição de 25% tanto aos 28 como aos 91 dias. Isso ocorre devido ao efeito sinérgico entre essas cinzas, que leva a uma maior formação de compostos hidratados do que a mistura com a pozolana menos reativa (CV). Como consequência, a resistência à compressão se torna

levemente maior do que as demais, especialmente para a relação ag/agl intermediária de 0,50, como mostrado na Figura 55.

Visando à interpretação dos teores de CH unitários em igualdade de relação ag/agl, considerando a média entre as três em termos de índice médio de CH, ou seja, em relação ao concreto de referência (índice=100), as misturas principais do estudo foram comparadas. Esses valores são apresentados na Tabela 6A do Anexo A e Figura 74.

Figura 74 – Índice médio de desempenho do teor de hidróxido de cálcio unitário, para 28 e 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os índices de CH unitários médios foram maiores aos 28 dias do que aos 91 dias para as misturas com adições minerais. Os índices foram muito próximos nos traços CV25, FC10CV15, FC10CCA15, de 102 a 104 a 91 dias, ocorrendo levemente menor índice, de 95, para a mistura CV10CCA15 em relação às ternárias com o fíler calcário, e CH de 94 para a CCA25, sendo essa pozolana e teor que apresentaram maior reatividade média nesse estudo.

Para altos teores de substituição na mistura ternária CV25CCA25, a redução do índice médio de CH unitário foi ainda mais acentuada, CH = 70 a 91 dias, do que as demais, devido ao maior consumo de hidróxido de cálcio na reação pozolânica em função do efeito sinérgico. Isso mais uma vez explica os maiores índices de ES

calculados pela metodologia de Antiohos modificado na Tabela 28, sobretudo aos 91 dias.

Esses resultados corroboram tanto com os resultados dos índices médios de água quimicamente combinada unitária como com os resultados de índice médio resistência à compressão unitária mostrados nas Figuras 59 e 70. Após 91 dias de cura, comparando-se apenas as pastas com 25% de substituição de cimento, a CCA25 foi a que obteve o maior efeito pozolânico (ver Figura 59), seguida da CV10CCA15, sendo que, sincronicamente, a CCA25 foi a que consumiu o maior teor médio de CH, seguido da ternária de CV10CCA15.

Esses resultados mostram que a CCA usada neste trabalho, queimada sem controle de temperatura, possui atividade pozolânica mais alta, e que se utilizada com outra adição mineral menos reativa pode impulsionar o efeito sinérgico, amplificando o desempenho para patamares iguais ou ainda maiores do que se utilizada isoladamente.

4.2.4 Teores de CaCO_3

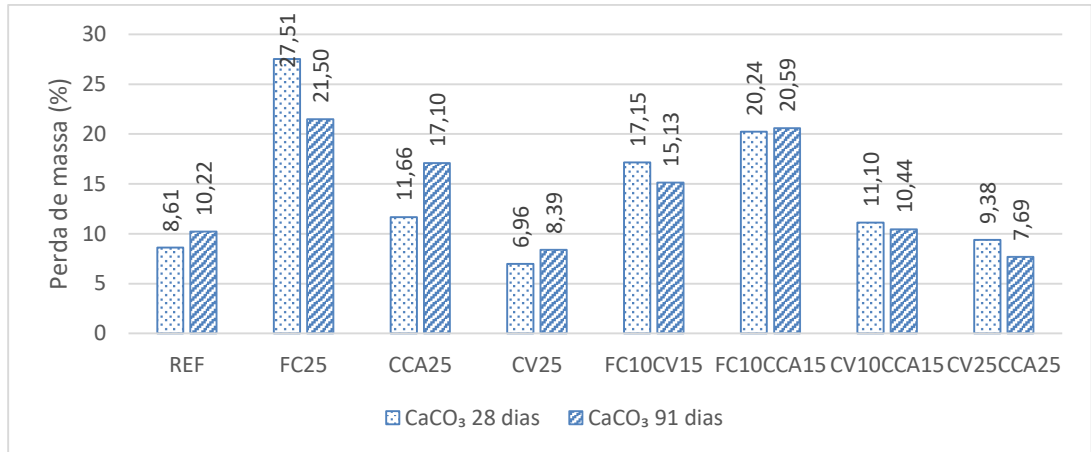
Com base nos picos das curvas DTG de cada amostra também foi possível determinar os teores de carbonato de cálcio em cada idade de cura, com base nas diferenças de massa entre as temperaturas de 600 e 800°C. Os teores de CaCO_3 foram calculados de acordo com Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016), e são apresentados na Tabela 7A do Anexo A.

Na Figura 75 é possível comparar as quantidades de carbonatos de cálcio (CaCO_3) de cada mistura nas diferentes relações ag/agl e idades. Nesse caso, não foram utilizados os teores unitários, porque a comparação principal é realizada entre as misturas com adições minerais e não em relação ao concreto de referência. Além disso, os carbonatos não participam da reação pozolânica.

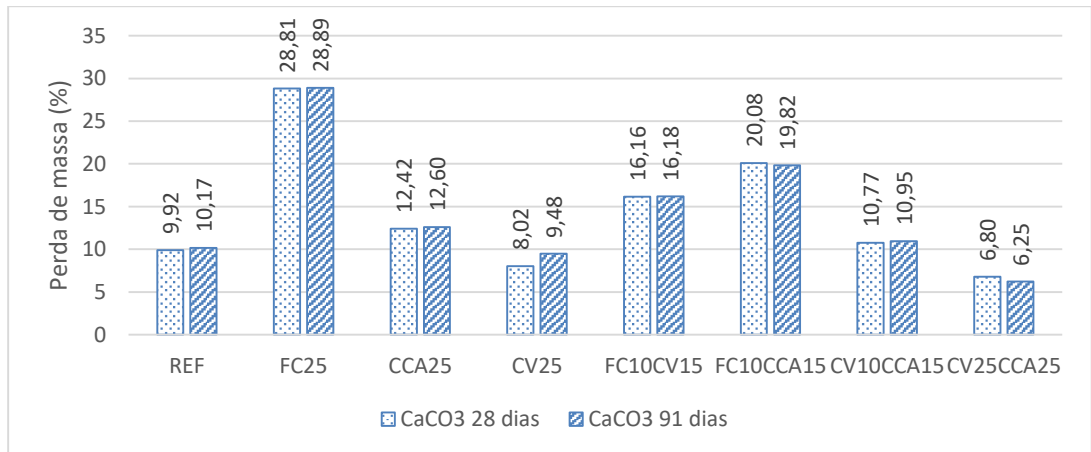
A redução ou aumento da quantidade de CaCO_3 com a idade não foi uma tendência homogênea para todas as relações ag/agl. Para a relação ag/agl de 0,35 ocorreu redução do teor de CaCO_3 com a idade (de 28 para 91 dias) para as misturas FC25, FC10CV15, CV10CCA15 e CV25CCA25, sendo que para a FC25 essa redução foi mais significativa do que nas demais, teoricamente causada pela incorporação do CaCO_3 na estrutura do C-S-H (RAMACHANDRAN, 1988). O aumento da quantidade de CaCO_3 nas demais misturas na Figura 68a pode indicar que a cinética da reação

do CaCO_3 é limitada pela disponibilidade de alumina e pela taxa de formação de carboaluminatos, como observado por Adu-Amankwah et al. (2018).

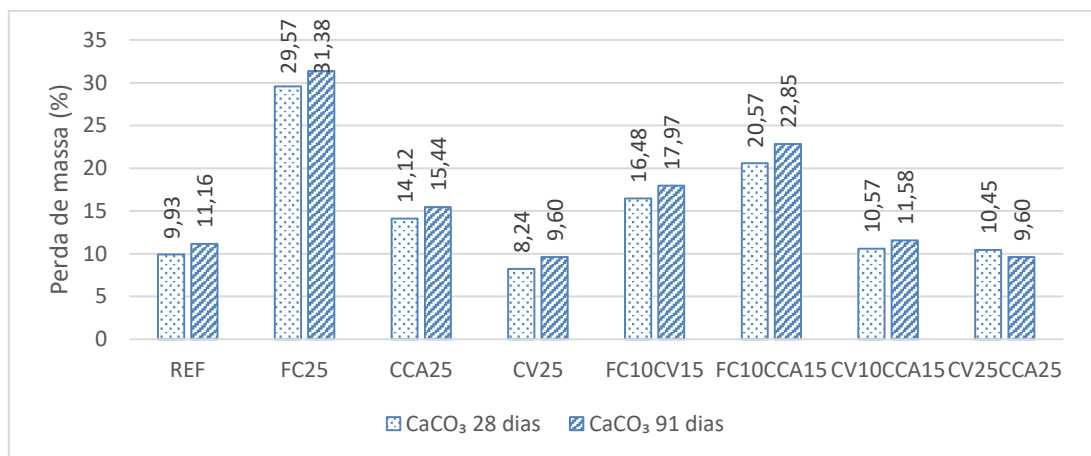
Figura 75 – Teores de CaCO_3 para (a) ag/agl 0,35, (b) ag/agl 0,50 e (c) ag/agl 0,65, aos 28 e 91 dias



(a)



(b)



(c)

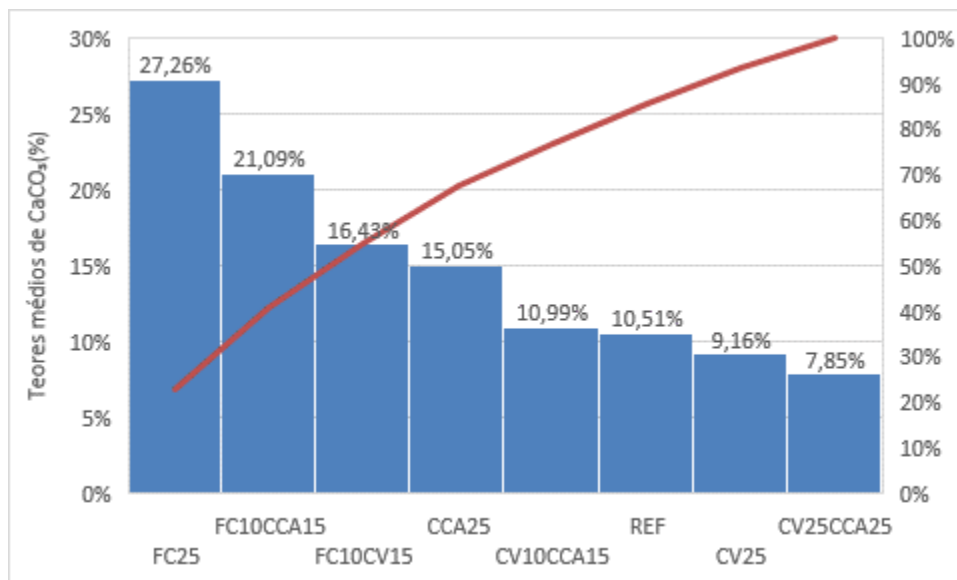
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Para a relação ag/agl de 0,50, os teores de CaCO_3 mantiveram-se quase que constantes de 28 para 91 dias, e para a relação ag/agl de 0,65 houve aumento da quantidade de CaCO_3 com a idade menos na mistura CV25CCA25. Esses aumentos foram muito leves com a idade porque a conversão térmica do polimorfo de aragonita de CaCO_3 em calcita tem maior influência nas reações dos silicatos nas idades iniciais até 28 dias (BENTZ et al., 2015).

Comparando-se os gráficos das diferentes relações ag/agl, houve aumento do teor de carbonatos (em %) com o aumento da disponibilidade de água para as reações de hidratação, possivelmente pelo maior espaço disponível para a formação dos carbonatos.

Para comparar melhor os resultados foi confeccionado um Diagrama de Pareto² exibido na Figura 76. Esse diagrama exibe os teores médios das três relações ag/agl relativos ao CaCO_3 aos 91 dias, em ordem decrescente de frequência, tornando mais fácil a visualização dos dados.

Figura 76 – Teores médios de CaCO_3 aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

² Um diagrama de Pareto plota a distribuição dos dados em ordem decrescente de frequência com uma linha cumulativa no eixo secundário para mostrar a porcentagem em relação ao efeito total (MICROSOFT OFFICE EXCEL, 2019).

Em igualdade de teor de substituição de cimento de 25% nas misturas binárias, e considerando que todas as misturas tem o mesmo teor de carbonatos na mistura inicial (cimento CPV-ARI pode conter até 10% de material carbonático) a pasta que apresentou os menores teores de carbonatos foi a CV25, provavelmente em razão do alto teor de alumina da CV que reage com o CaCO_3 para formar maiores teores de compostos hidratados. Comparando-se a mistura CV25 com a CCA25, por exemplo, o teor de carbonatos aos 91 dias para a CV25 foi em média de 9,16% em relação a 15,05% da CCA25, evidenciando uma maior incorporação do CaCO_3 no silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na presença alumina. Kocak e Nas (2014) também verificaram redução do teor de CaCO_3 com o aumento do teor de substituição de cimento por CV.

Com efeito, o teor médio de CaCO_3 para a mistura CV10CCA15 foi de 10,99%, valor intermediário em relação a CCA25 e CV25, indicando mais uma vez a reação entre CaCO_3 com os aluminatos na formação de maiores teores de fases Aft (ver Figura 64). Matschei et al. (2007b) estudaram a termodinâmica de formação dos hidratos em sistemas contendo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, e verificaram que os produtos da hidratação mudam significativamente se o carbonato de cálcio for introduzido. A gipsita reagirá com parte da alumina para formar etringita, enquanto a alumina restante reage com a calcita para formar o monocarboaluminato.

Essas constatações podem explicar a maior formação de compostos hidratados entre 50 e 75°C nas curvas DTG das amostras ternárias mostradas nas Figuras 64, 65 e 66. E, portanto, explicam, em parte, o efeito sinérgico constatado nos itens 4.1.5 e 4.1.6. Em outras palavras, é possível afirmar que a união entre CV e CCA com o cimento CPV-ARI leva à incorporação do CaCO_3 no C-S-H devido à presença concomitante de alumina e sílica reativa, levando a um maior teor de C-S-H, etringita e carbosilicatos que se degradam principalmente entre temperaturas mais baixas menores do que 100°C. De acordo com Kakali et al. (2000) há indicações de que pequenas quantidades de um tipo de carbosilicato se forma na presença de CaCO_3 , provavelmente scawtite ($\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3).2\text{H}_2\text{O}$).

A pasta com maior teor de calcário FC25 foi a que obteve os maiores teores de CaCO_3 para as três relações ag/agl e idades, como esperado, devido a sua composição química com maior teor de calcita e dolomita do que as outras adições.

Uma forte formação de CaCO_3 aconteceu similarmente para a combinação FC10CCA15 para as três relações ag/agl, ainda que menor do que a FC25, mas maior

do que o calculado para o FC10CV15. Esse comportamento, mais uma vez, está relacionado ao consumo de CaCO_3 para a formação de fases Aft (C-S-H, gipsita e etringita) durante a hidratação na pasta das misturas FC10CCA15 e FC10CV15, como igualmente observado por Vance et al. (2013). Os aluminatos trazidos pela CV aumentam o efeito do FC na formação de carboaluminatos (C-A-S-H e C-A-H) (DE WEERDT et al., 2011b).

4.2.5 Caracterização dos produtos da hidratação do cimento

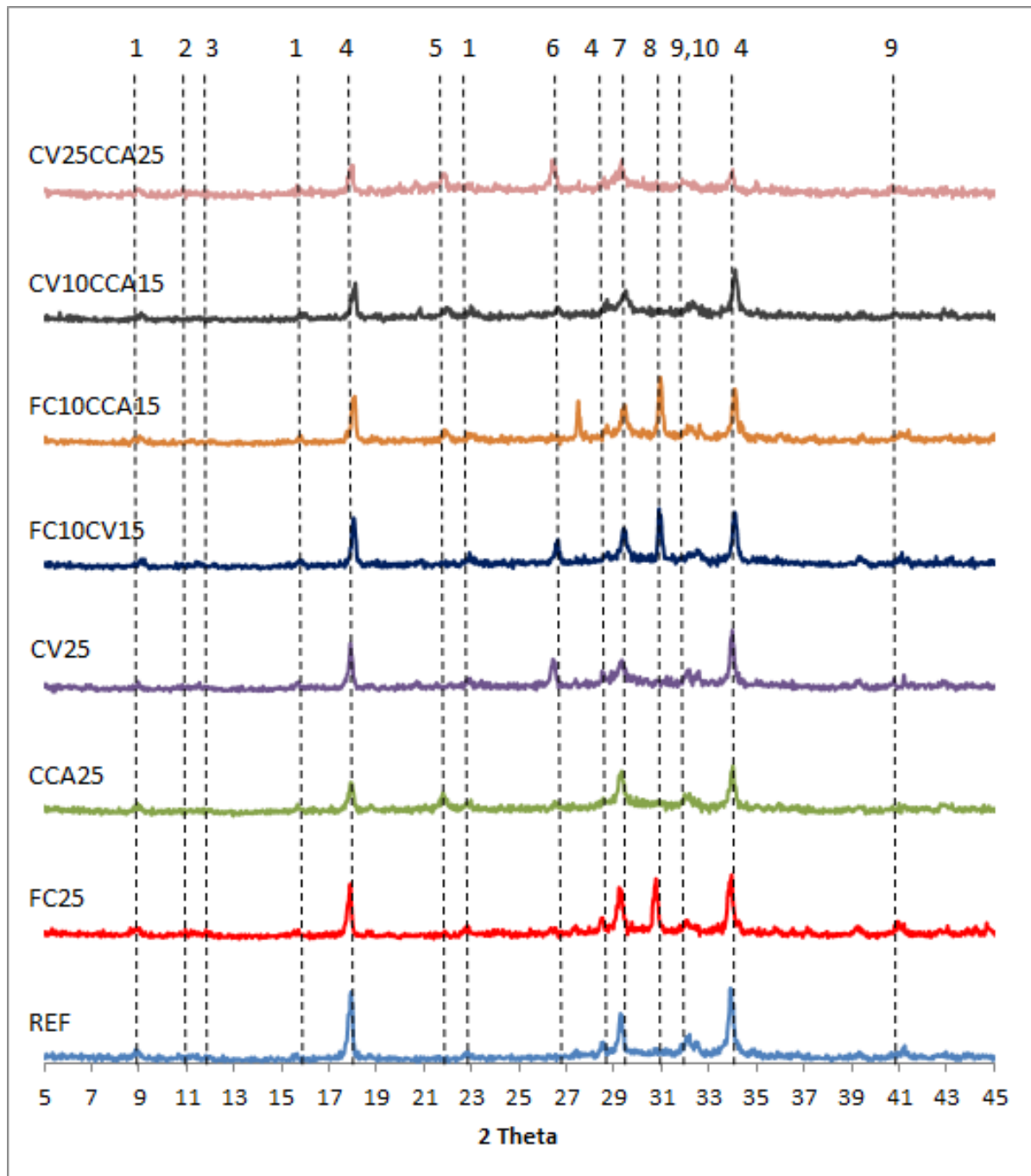
4.2.5.1 Difração de raios X - DRX

As amostras de pó de pasta hidratadas de cada uma das oito amostras principais do estudo foram analisadas por meio do ensaio de DRX nas idades de 28 e 91 dias. A análise buscou identificar os principais compostos formados durante a hidratação do cimento, e verificar quais as mudanças nos produtos de hidratação quando adicionadas as adições minerais, principalmente no que se refere à comparação entre as misturas ternárias e binárias.

Para possibilitar a análise comparativa entre a posição e a intensidade dos picos, os difratogramas foram agrupados por relação ag/agl e idade de ensaio. Nas Figuras 77, 78 e 79 são apresentados os gráficos DRX das misturas para as relações ag/agl 0,35, 0,50 e 0,65, respectivamente, para a idade de 28 dias, de modo que possa ser realizada a comparação entre as misturas para cada relação ag/agl estudada.

As principais fases cristalinas identificadas foram etringita, hemicarbonatos, monocarbonatos, carboaluminatos, hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}), quartzo, o silicato de cálcio hidratado na forma de tobermorita (C-S-H) e dolomita. O pico de calcita foi identificado muito próximo do pico de C-S-H, de fato, a identificação do pico referente ao C-S-H de forma isolada é muito difícil, por se tratar de um composto pouco cristalino (HÔPITAL et al., 2016). Além disso, sabe-se que a fase de silicato hidratado tal como a tobermorita possui estrutura molecular parecida com a da jenita (LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011; RICHARDSON et al., 1994).

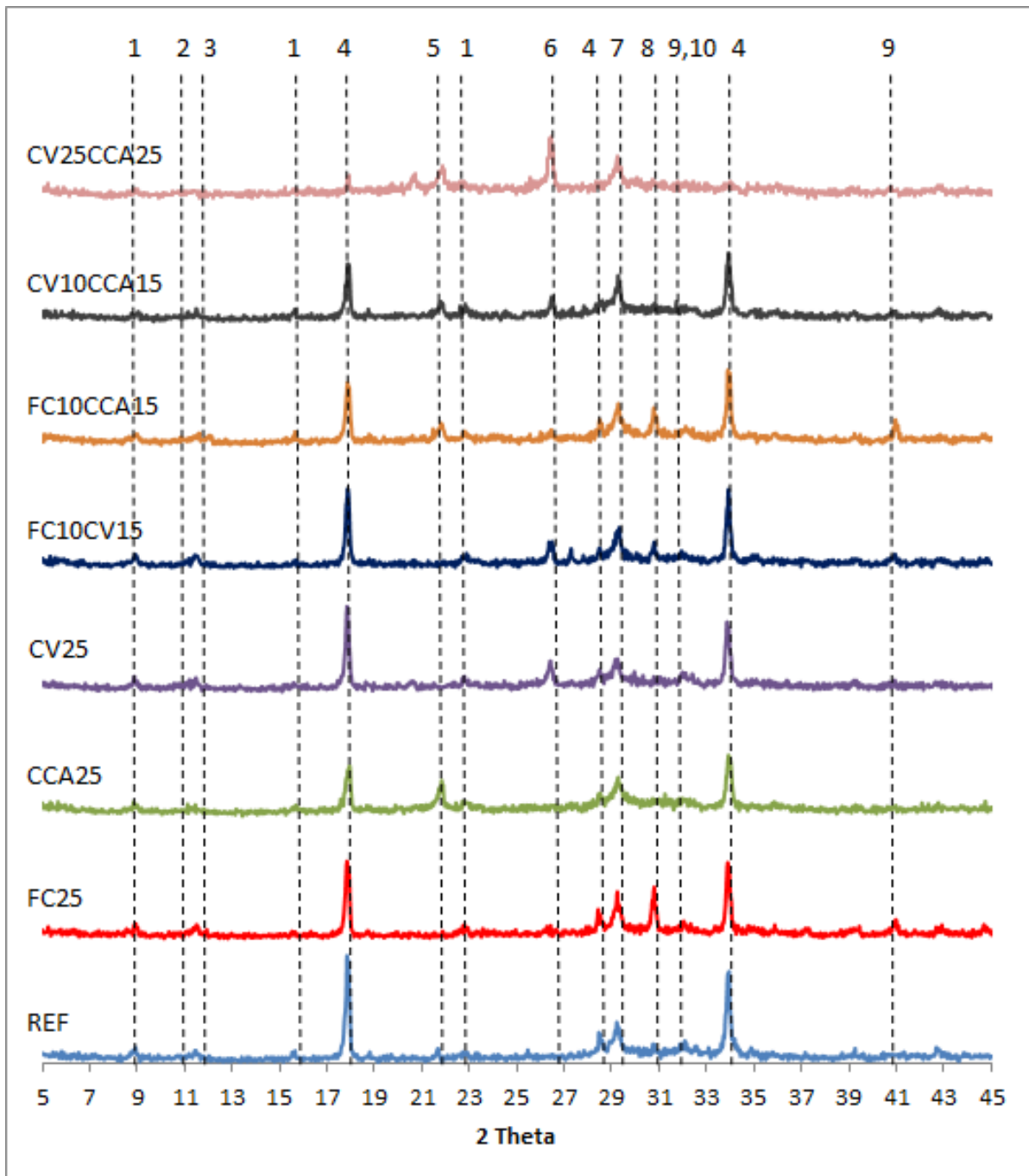
Figura 77 – Difratoogramas das amostras com relação ag/agl de 0,35 aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A \cdot C_s3 \cdot H_{32}$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3A_{cc} \cdot H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo (SiO_2), (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

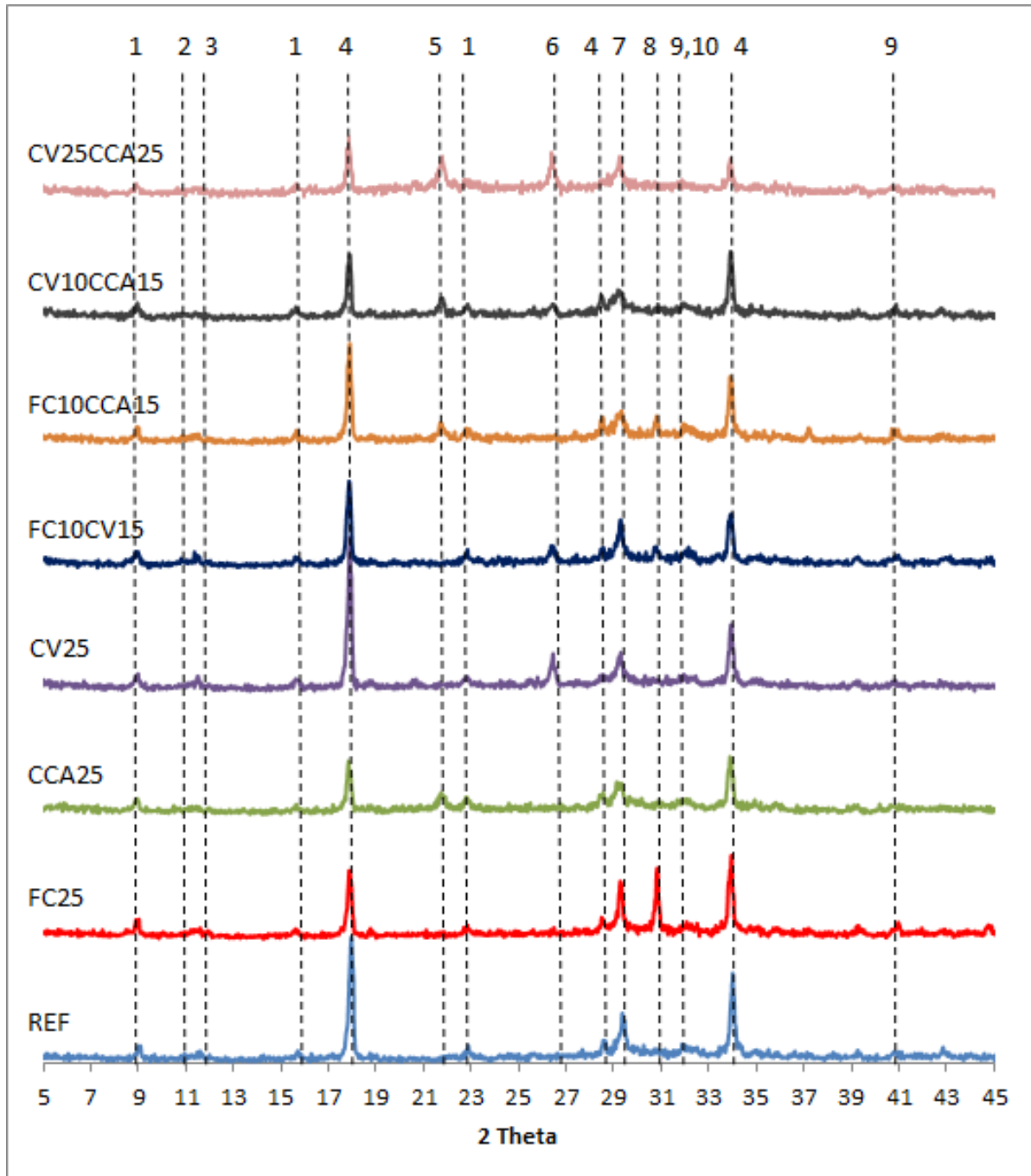
Figura 78 – Difratomogramas das amostras com relação ag/agl de 0,50 aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A \cdot C_s3 \cdot H_{32}$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3A_{cc} \cdot H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo, (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

Figura 79 – Difratomogramas das amostras com relação ag/agl de 0,65 aos 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A.C_s3.H_{32}$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3A_{cc}.H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo, (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

Os resultados de DRX revelaram que o uso de adições minerais em substituição parcial ao cimento Portland provoca mudanças nos produtos da hidratação do cimento, particularmente nas misturas ternárias em relação às binárias.

Quanto à presença de CH nas pastas cimentícias, os difratogramas mostraram tendências semelhantes, salientando-se em relação às intensidades dos picos, particularmente nos ângulos 2θ de $18,09^\circ$ e $33,90^\circ$, com distâncias interplanares de 4,96 e 2,64, respectivamente.

Os picos de CH aumentaram quando a relação ag/agl passou de 0,35 para 0,65, por exemplo, considerando a mistura CCA25 para a idade de 91 dias, na relação ag/agl de 0,35 a intensidade do pico no ângulo 2θ $18,09^\circ$ foi de 164, e para a relação ag/agl de 0,65 o pico neste ângulo apresentou intensidade de 220. Essa mesma mistura (CCA25), para o ângulo 2θ $33,90^\circ$, apresentou intensidade de 142 para a relação ag/agl de 0,35 e intensidade de 288 para a relação ag/agl de 0,65. Esses resultados reforçam o verificado no cálculo do CH pela análise termogravimétrica, de que os teores de CH total foram maiores nas misturas com maior teor de água, em razão do maior espaço para alojar a portlandita.

Para a relação ag/agl de 0,50 (Figura 78) aos 28 dias, os picos relativos ao CH tiveram maior intensidade para a mistura de REF (de intensidade 500 em $18,09^\circ$) e de menor intensidade para a combinação com maior teor de adições CV25CCA25, de 104. A intensidade de pico de CH em $18,09^\circ$ foi menor para o traço CCA25 (224) do que para o CV25 (396). Analogamente, o pico de CH para a mistura FC10CCA15 foi menor (312) do que para a mistura FC10CV15 (394), sendo que o pico da CV10CCA15 obteve intensidade de 290. Esses resultados vão ao encontro do reparado na quantificação do teor de CH baseado nas curvas DTG (Figura 73).

Em contrapartida, ocorreram picos maiores de cristobalita (2θ de $21,9^\circ$) nas misturas com CCA como verificado por Yu (1999b), principalmente para a CCA25 (intensidade 154 cps) e CV25CCA25 (intensidade de 136 cps) e , seguido das combinações ternárias CV10CCA15 (92 cps) e FC10CCA15 (82 cps) considerando ainda a relação ag/agl intermediária. Os picos de cristobalita revelam a fase cristalina da CCA, ou seja, apesar de apresentar teores regulares de material não amorfo, os resultados com essa pozolana, nesta pesquisa foram bastante satisfatórios.

O decréscimo da quantidade de CH em detrimento da maior quantidade C-S-H particularmente nas misturas com a CCA ratifica a ocorrência da reação pozolânica e a alta reatividade da CCA mesmo nas idades iniciais. Esses resultados são compatíveis com os de resistência à compressão axial unitária, que foram maiores para os concretos CCA25 e CV25CCA25 (Figuras 57 e 58).

Os picos de alita e belita (C_3S e C_2S) foram mais explícitos nas misturas com 25% de substituição do que na com 50% de substituição de cimento, e são mais pronunciados para baixas relações ag/agl e na idade de 28 dias, mostrando que até 28 dias ainda há grãos de cimento por se hidratar (ISAIA, 1995).

Do mesmo modo, os difratogramas revelam a existência de fases cristalinas de etringita nos ângulos 2θ de $9,02^\circ$, $15,79^\circ$ e $22,90^\circ$. No ângulo $9,02^\circ$ os maiores picos ocorreram para a mistura FC25 com intensidade de 58, 60 e 98 cps para as relações ag/agl de 0,35, 0,50 e 0,65, respectivamente. O maior pico no 2θ de $22,90$ ocorreu para a CV25CCA25 (de intensidade 88) na relação ag/agl de 0,65, seguido das misturas ternárias FC10CCA15, CCA25 e CV10CCA15 com intensidades iguais à 80, 74 e 64.

As Figuras 80, 81 e 82 mostram os gráficos DRX das misturas aos 91 dias para as relações ag/agl 0,35, 0,50 e 0,65, respectivamente.

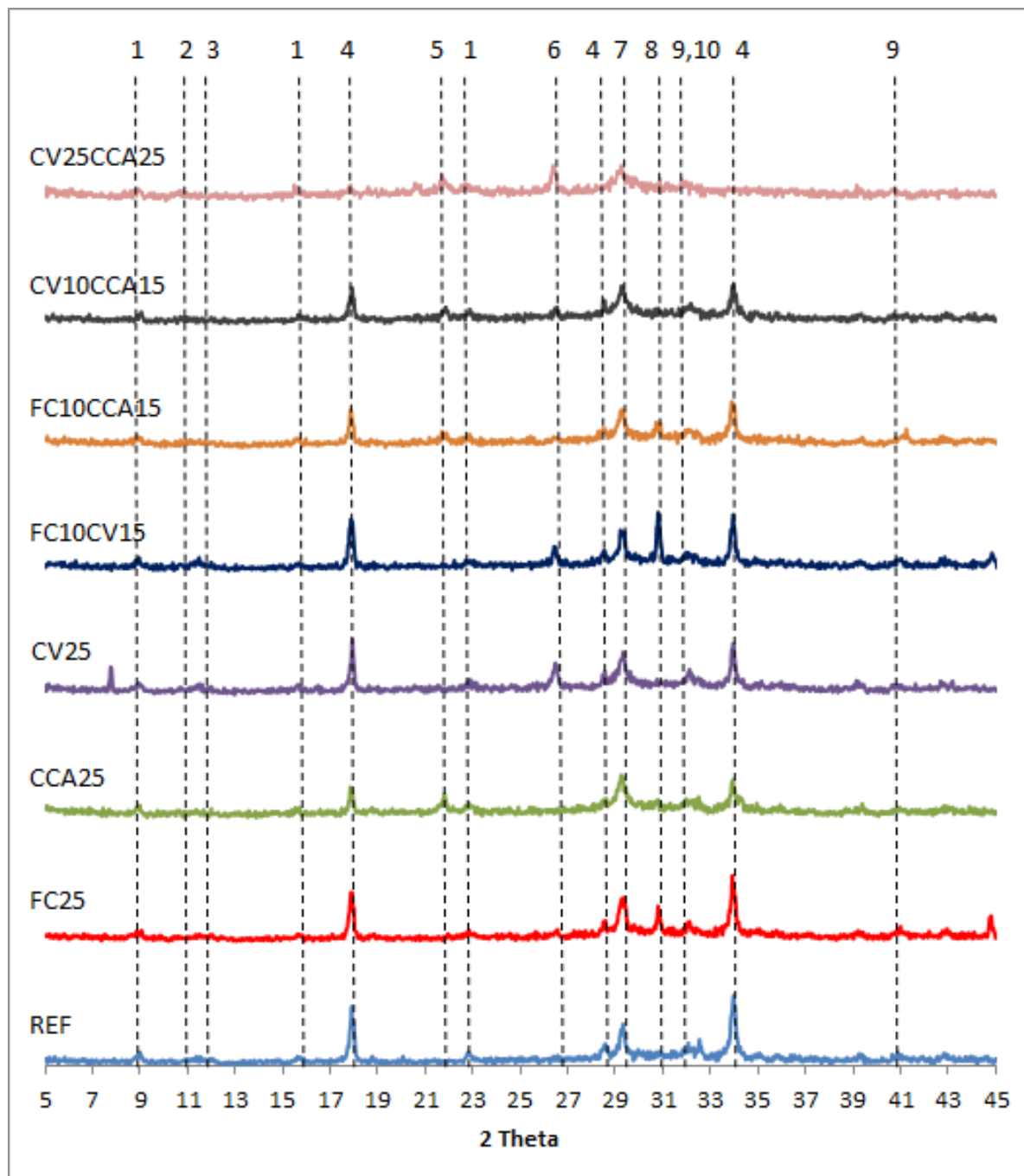
De 28 para 91 dias, os picos de CH diminuíram com a idade para a maioria das misturas, sendo que para as de REF e FC25 os picos de portlandita foram maiores aos 91 dias, principalmente para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65, devido ao maior espaço para alojar os compostos hidratados, igualmente ao verificado nas análises de termogravimetria. Aos 91 dias, os picos relativos ao CH foram praticamente invisíveis nas amostras com maiores teores de substituição de cimento (CV25CCA25), para as três relações ag/agl estudadas.

Nos casos investigados, o pico relativo ao monocarboaluminato em torno de $11,63^\circ 2\theta$ foram mais pronunciados nas misturas com FC e CV. A presença de calcário calcítico leva a maior formação de hemi e monocarbonatos ao invés de monossulfato nas misturas cimentícias (LOTHENBACH et al., 2008). Contudo, como o FC utilizado é do tipo dolomítico essas fases não foram modificadas significativamente comparando-se com as modificações notadas nos trabalhos de Deschner et al. (2012) e Schöler et al. (2015). A única modificação significativa foi a maior formação da fase dolomita nos traços com o FC.

De um modo geral, com base na revisão da literatura, em sistemas contendo FC em conjunto com CV nas combinações ternárias ocorre aumento da resistência à compressão, mesmo sem maior consumo de CH, devido à maior formação de carboaluminatos e etringita (SCHÖLER et al., 2015). No trabalho de Yilmaz e Olgun (2008) os autores compararam o desempenho de sistemas ternários de FC dolomítico com CV e FC calcítico com CV em substituição ao cimento, e as misturas de CV com

FC calcítico obtiveram ligeiramente maiores resistências à compressão axial do que as com o calcário dolomítico.

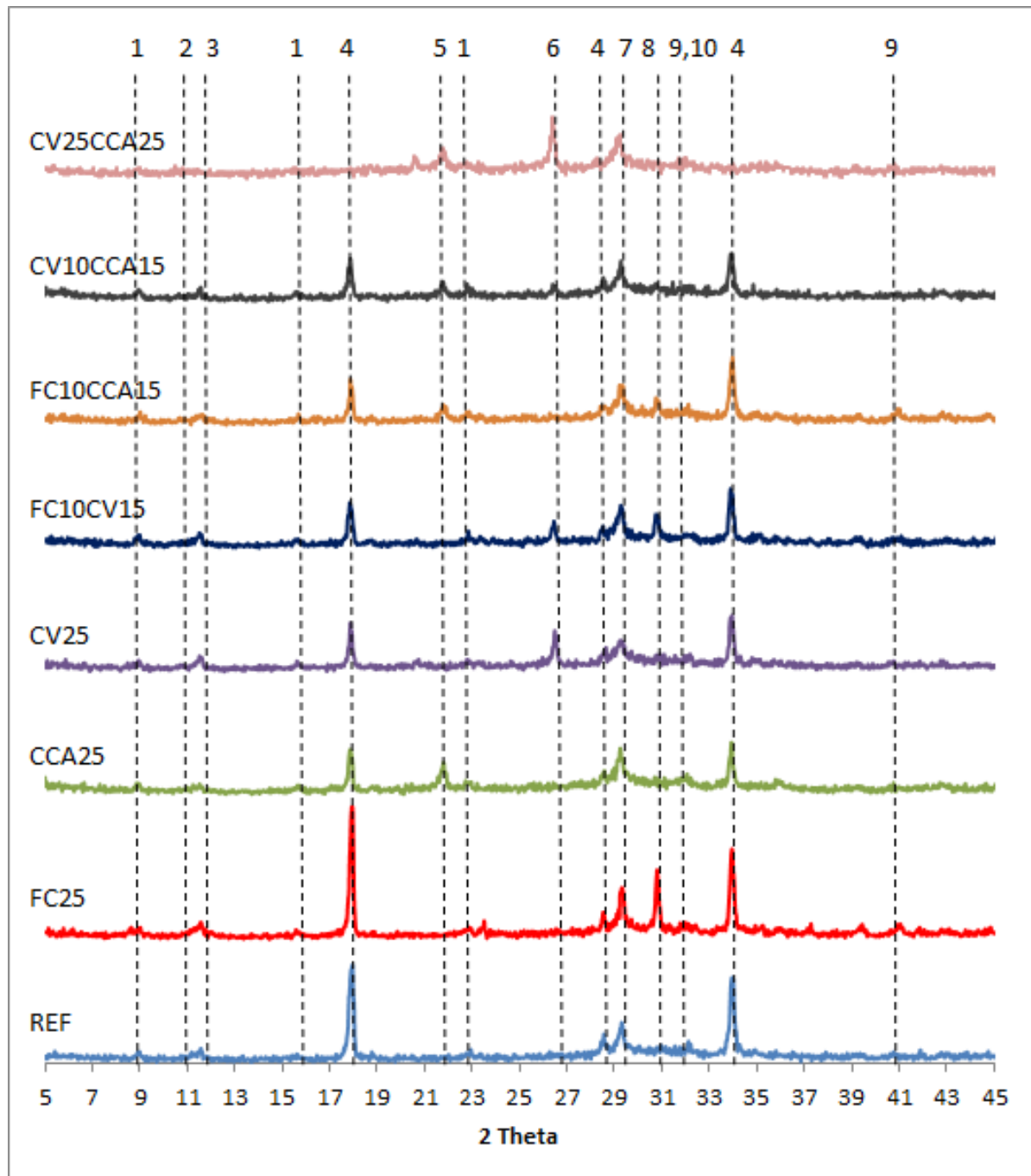
Figura 80 – Difratomogramas das amostras com relação ag/agl de 0,35 aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A.C_{s3}.H_{32}$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3Ac.C.H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo, (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

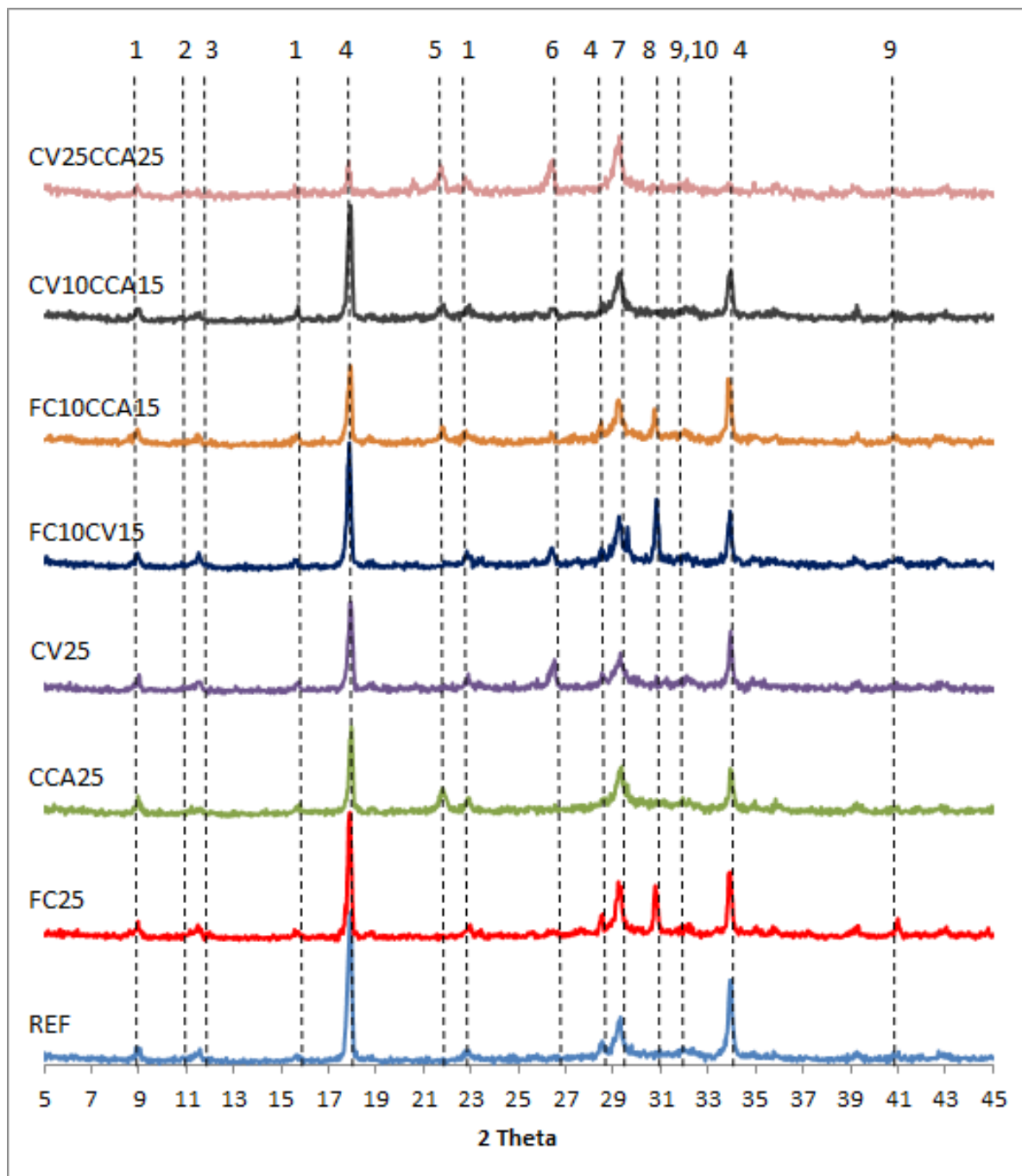
Figura 81 – Difratoogramas das amostras com relação ag/agl de 0,50 aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A \cdot C_s3 \cdot H_{32}$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3A_{cc} \cdot H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo, (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

Figura 82 – Difratomogramas das amostras com relação ag/agl de 0,65 aos 91 dias



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: (1) Etringita ($C_3A \cdot C_3S \cdot H_32$), (2) Hemicarbonato (Hc), (3) Carboaluminato ($A_3Ac \cdot H_{12}$), (4) Portlandita (CH), (5) Cristobalita, (6) Quartzo, (7) Tobermorita (C-S-H), (8) Dolomita, (9) Belita (C_2S), (10) Alita (C_3S).

Esses resultados sugerem que o efeito sinérgico entre FC e CV ocorre em maior grau para os calcários com altos teores de calcita, ou seja, o calcário dolomítico (com baixo teor de carbonato de cálcio) não interage com os aluminatos para formar mono ou hemicarbonatos ao invés de monosulfoaluminatos, e portanto, a mistura de

CV com FC dolomítico não provoca modificações significativas nas quantidades de fases AFm. Os resultados de resistência à compressão nas Figuras 57 e 58 só reforçam essa afirmação já que as misturas com CV25 obtiveram resistências maiores do que as ternárias de FC10CV15.

Aos 91 dias, na comparação entre a mistura ternária FC10CCA15 com as respectivas binárias, percebe-se que essas tiveram maiores picos de CH do que a CCA25, por exemplo, para a relação ag/agl intermediária (0,50) no ângulo 2θ de $33,90^\circ$ a FC10CCA15 obteve pico de intensidade 236 em comparação com intensidade de 198 da CCA25. Nesse mesmo ângulo, os picos apresentaram intensidades de 42, 236, 294 e 268 para as misturas CV25CCA25, CV10CCA15, FC10CV15 e CV25, respectivamente. Sendo assim, percebem-se menores picos para a CV25CCA25 e CV10CCA15 do que para a binária com CV, sendo que o pico referente ao CH para a mistura CCA25 foi menor do que CV10CCA15. Esses resultados vão ao encontro dos observados em relação ao teor calculado de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que foram levemente menores nas misturas ternárias de CV com CCA do que as respectivas binárias, especialmente para a relação ag/agl de 0,50 (ver Figura 73).

Os maiores picos de etringita ocorreram nas ternárias em relação às binárias. Comparando-se o pico no ângulo $22,90^\circ$ as intensidades dos picos foram de 88, 76, 70, 64 e 46 para as misturas FC10CV15, CV10CCA15, CV25CCA25, CCA25 e CV25.

Na comparação das combinações ternárias no ângulo 2θ de $29,30^\circ$ relativo ao C-S-H (tobermorita – distância interplanar de 3,04) com as respectivas binárias aos 91 dias, observou-se levemente maior pico na mistura FC25 (248), seguida da mistura de REF e FC10CV15 com intensidades iguais de 198, as demais pastas CCA25, CV25CCA25, CV10CCA15, CV25 e FC10CCA15 obtiveram intensidades de 176, 156, 150, 144 e 142.

O pico de dolomita no ângulo 2θ de $30,80^\circ$ (distância interplanar de 2,90) foi maior para a mistura FC25 (intensidade 340). Para FC10CCA15 a intensidade foi menor do que o da FC10CV15, de 112 em relação à 168, parecendo ter ocorrido uma interação sinérgica entre FC e CCA, que levou à maiores resistências à compressão nessa combinação ternária do que entre FC e CV, como observado no cálculo do ES nas Tabelas 25 e 26 em que os teores foram maiores nas misturas de FC mais CCA.

A seguir são apresentadas as análises de FTIR colhidas das amostras principais do estudo, visando buscar elementos suficientes para determinar os

produtos da hidratação do cimento com as adições minerais comparando-se as misturas binárias com as ternárias de concreto.

4.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

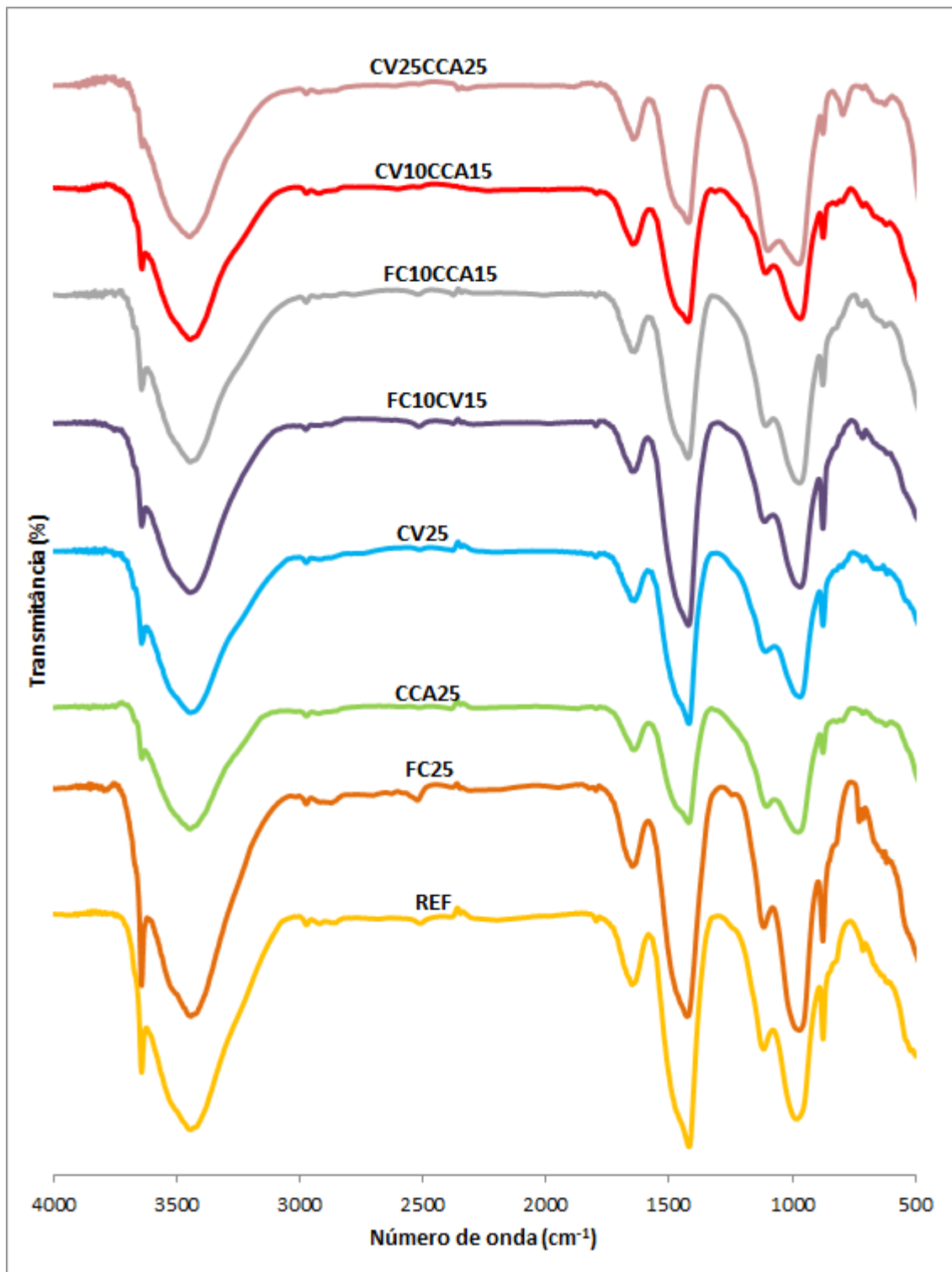
Os espectros de infravermelho (FTIR) das amostras em pasta de cimento hidratado contêm uma série de picos que mostram a concentração das moléculas presentes nas amostras (SMITH, 2011). Os espectros relativos aos 28 dias são mostrados nas Figuras 83, 84 e 85, e dos 91 dias nas Figuras 86, 87 e 88.

A primeira grande vibração com picos por volta de 970 cm^{-1} são característicos das ligações Si-O e Si-O-Al ligados aos silicatos (quartzo, sílica amorfa e fases vítreas) e aluminosilicatos (mulita) (NAMPI et al., 2010; PULIGILLA; MONDAL, 2015). Esses picos estão associados ao C-S-H gel (MEDINA et al., 2018), e apresentam maior intensidade aos 91 dias do que aos 28 dias. Comparando-se as amostras entre si aos 28 dias na relação ag/agl intermediária de 0,50, percebe-se que as misturas REF, CCA25, CV25 e CV10CCA15 possuem os picos de maior intensidade nesta faixa de tamanho de onda (970 cm^{-1}). Aos 91 dias as curvaturas são modificadas fortemente, mostrando uma intensidade ainda maior nas misturas de REF e CCA25 em relação às demais.

O pico ligeiramente acentuado entre 1090 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} está associado à presença de quartzo (CRIADO et al., 2007) e está presente em praticamente todas as misturas tanto aos 28 como aos 91 dias. Os picos por volta de 874 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} são característicos das ligações O-C-O dos carbonatos (GAO; YU; BROUWERS, 2015; YILMAZ; OLGUN, 2008). Essas bandas correspondem ao alongamento assimétrico do CO_3^{2-} (YU, 1999a). No geral, essas curvaturas relacionadas aos carbonatos foram mais acentuadas nas misturas REF, FC25 e ternárias de fíler calcário mais pozolanas.

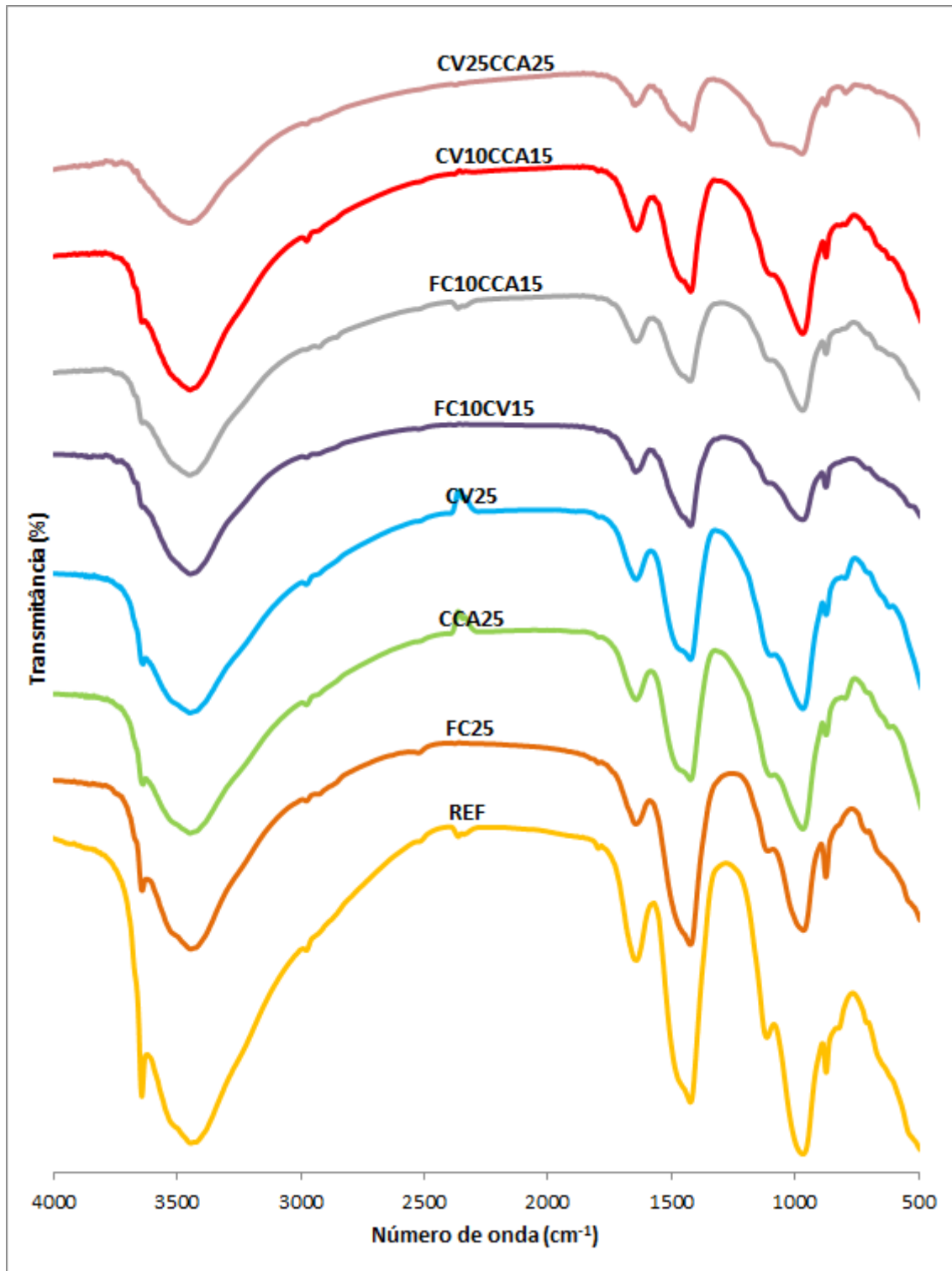
As curvaturas com picos em torno de 1640 e 3445 cm^{-1} revelam a presença de água quimicamente combinada (YU, 1999a). Aos 28 dias essas curvaturas foram muito próximas para os traços com adições minerais, percebendo-se curvaturas maiores para as misturas FC25 e REF, tal como visto nos resultados de termogravimetria (ver item 4.2.2). Aos 91 dias, comparando-se apenas os traços com adições minerais é possível identificar curvaturas maiores nas misturas CCA25 e CV10CCA15 para a relação ag/agl de 0,50.

Figura 83 – Espectros de FTIR para as oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl de 0,35



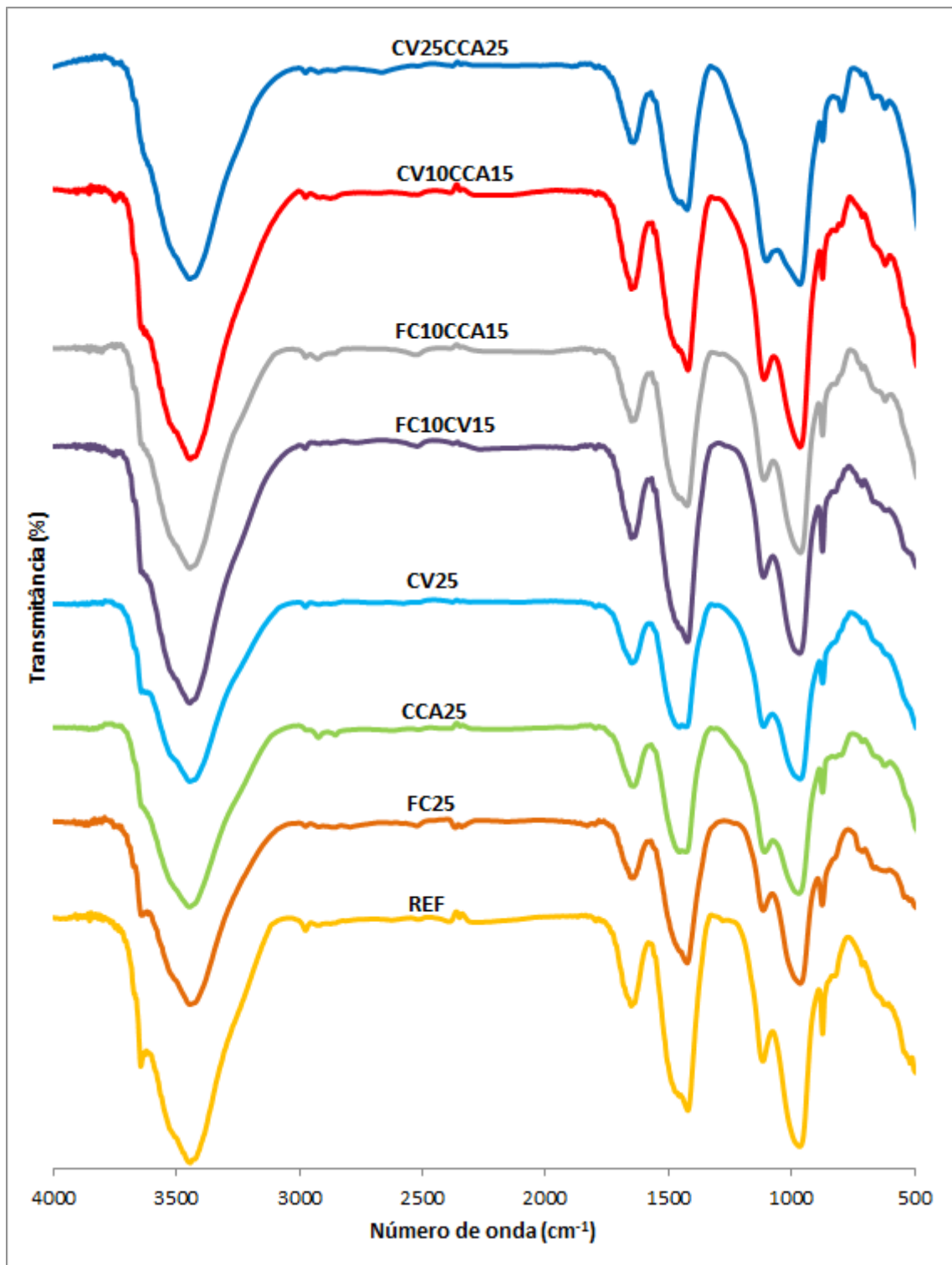
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 84 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl de 0,50



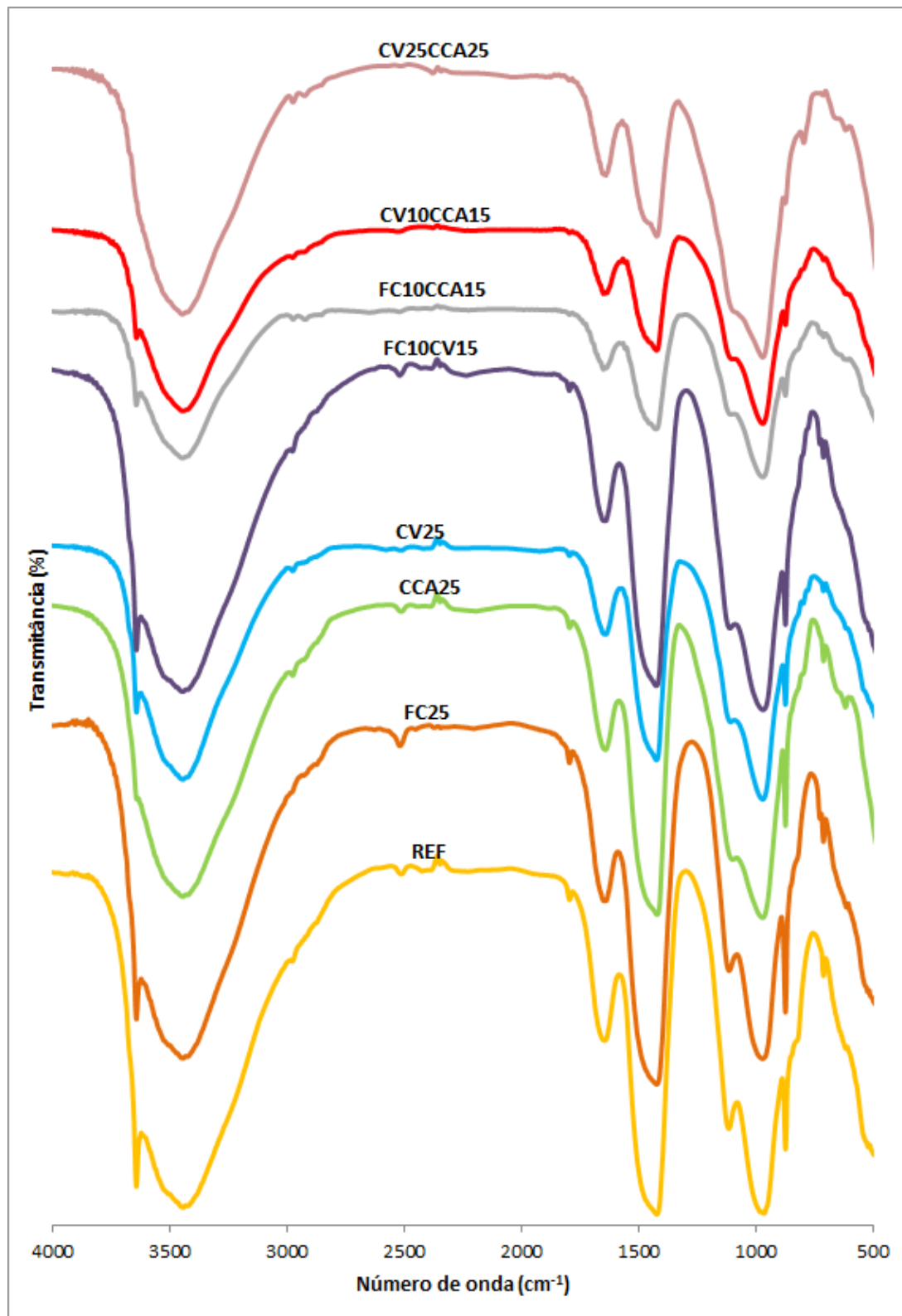
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 85 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 28 dias e relação ag/agl 0,65



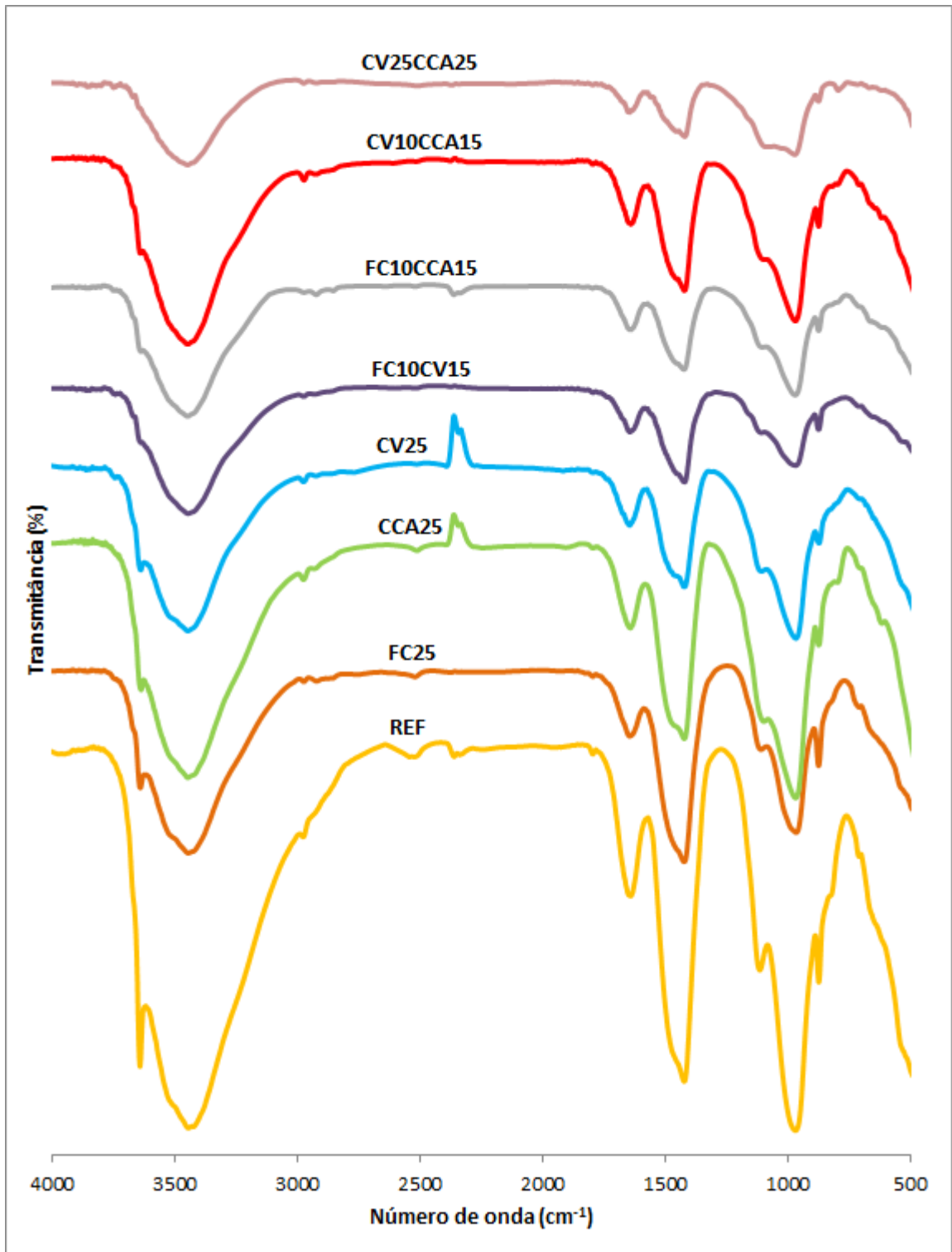
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 86 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e relação ag/agl de 0,35



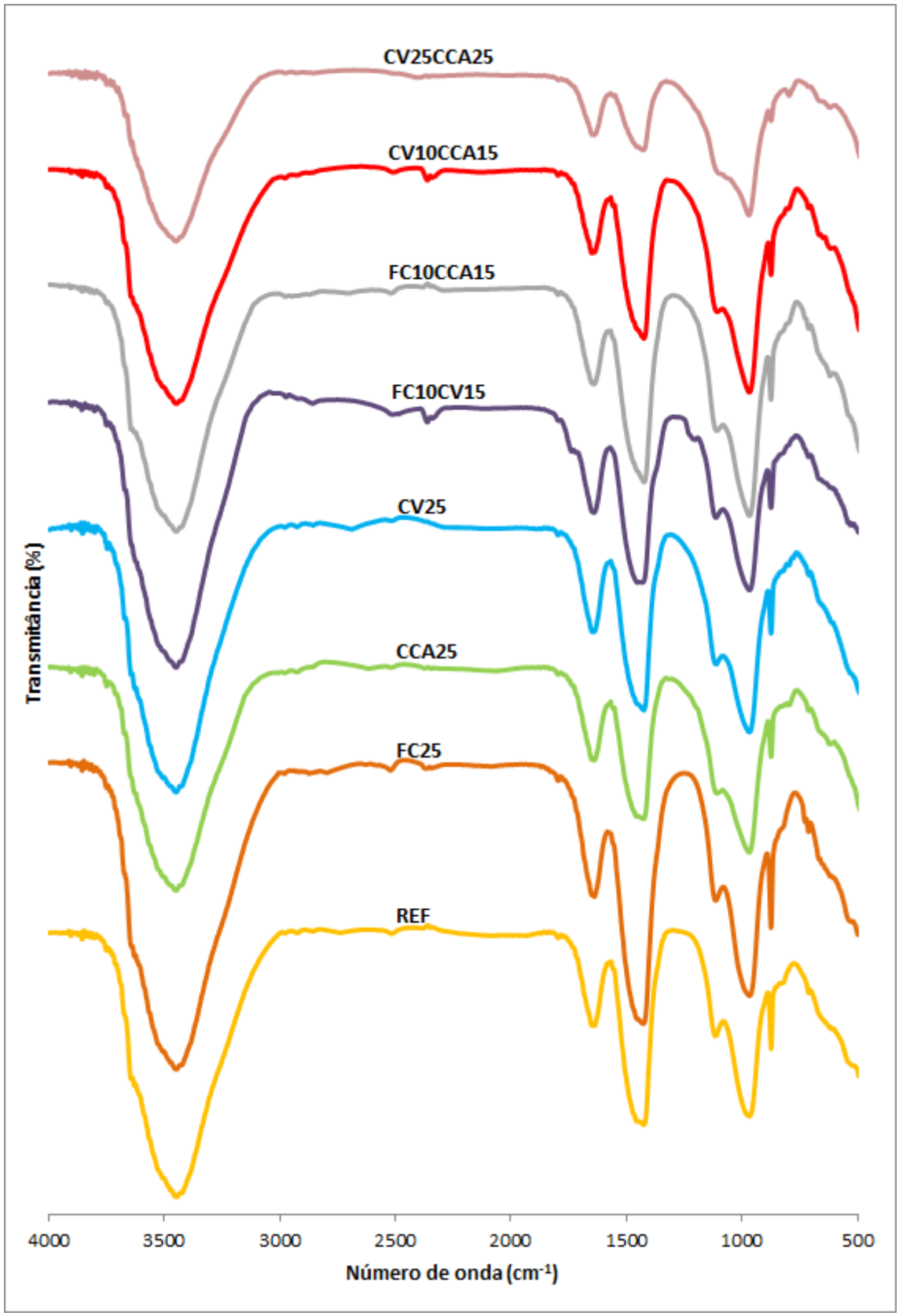
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 87 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e relação ag/agl de 0,50



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 88 – Espectros de FTIR das oito misturas principais aos 91 dias e ag/agl 0,65



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Algumas misturas apresentaram pico pequeno, mas ainda assim definido por volta de 3640 cm^{-1} , correspondente à banda O-H do hidróxido de cálcio (YILMAZ; OLGUN, 2008). Esses pequenos picos foram mais acentuados para as misturas de REF e FC25, e quase imperceptíveis nos traços com pozolanas, sobretudo aos 91 dias.

Como observado na análise DRX, os picos relativos aos teores de água quimicamente combinada e hidróxido de cálcio foram mais intensos aos 91 dias do que aos 28 dias, e aumentaram com o aumento da relação ag/agl, devido ao maior espaço e água disponível para a formação dos compostos hidratados.

4.3 ANÁLISE INTEGRADA DOS RESULTADOS EM IGUALDADE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

Para a análise dos resultados em igualdade de resistência adotou-se os níveis de 35 e 65 MPa aos 28 e 91 dias para acessar tanto o comportamento dos concretos convencionais como os de alta resistência e realizar uma análise integrada dos resultados. Essa análise permitirá um melhor entendimento sobre o comportamento das misturas em termos de índice de desempenho relativo à amostra de referência para cada um dos parâmetros principais estudados: resistência à compressão, teor de água quimicamente combinada e teor de hidróxido de cálcio, sendo que esses índices serão tratados como efeitos físicos e pozolânicos no caso das misturas binárias e sinérgicos no caso das ternárias. Como base para os cálculos foram utilizados os teores unitários, ou seja, os resultados foram analisados em igualdade de teor de clínquer.

Para cada mistura do estudo obteve-se as relações ag/agl com base na curva de Abrams (Figuras 45 a 52) para as resistências especificadas (35 e 65 MPa). Logo a seguir foram calculados os valores de consumo de aglomerante e de cimento para cada idade das sete primeiras misturas principais do estudo. Os resultados são apresentados nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29 – Ag/agl e consumos para resistências de projeto de 35 MPa e 65 MPa 28 dias

Mistura	35 MPa				65 MPa			
	ag/agl (kg/kg)	Consumo aglom. (kg/m ³)	Consumo cimento (kg/m ³)	Consumo clínquer (kg/m ³)	ag/agl (kg/kg)	Consumo aglom. (kg/m ³)	Consumo cimento (kg/m ³)	Consumo clínquer (kg/m ³)
1	0,466	365,65	365,65	330,19	0,267	643,69	643,69	581,25
2	0,410	415,82	311,86	281,61	0,217	700,15	525,11	474,18
3	0,529	322,82	242,11	218,63	0,355	481,73	361,30	326,25
4	0,498	340,23	255,17	230,42	0,291	577,67	433,26	391,23
5	0,460	367,69	275,77	249,02	0,274	613,67	460,25	415,61
6	0,510	333,17	249,88	225,64	0,306	554,66	415,99	375,64
7	0,506	334,67	251,00	226,65	0,296	563,27	422,45	381,47

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Legenda: 1 – REF; 2 – FC25; 3 – CCA25; 4 – CV25; 5 – FC10CV15; 6 – FC10CCA15; 7 – CV10CCA15.

Tabela 30 – Ag/agl e consumos para resistências de projeto de 35 MPa e 65 MPa 91 dias

Mistura	35 MPa				65 MPa			
	ag/agl (kg/kg)	Consumo aglom. (kg/m ³)	Consumo cimento (kg/m ³)	Consumo clínquer (kg/m ³)	ag/agl (kg/kg)	Consumo aglom. (kg/m ³)	Consumo cimento (kg/m ³)	Consumo clínquer (kg/m ³)
1	0,524	331,52	331,52	299,36	0,309	569,00	569,00	513,80
2	0,466	373,58	280,18	253,01	0,248	634,14	475,60	429,47
3	0,581	298,49	223,87	202,15	0,404	432,19	324,15	292,70
4	0,573	302,72	227,04	205,02	0,370	472,89	354,66	320,26
5	0,538	322,74	242,06	218,58	0,351	499,15	374,36	338,05
6	0,577	300,59	225,44	203,57	0,369	474,20	355,65	321,15
7	0,583	297,45	223,09	201,45	0,390	448,07	336,05	303,46

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

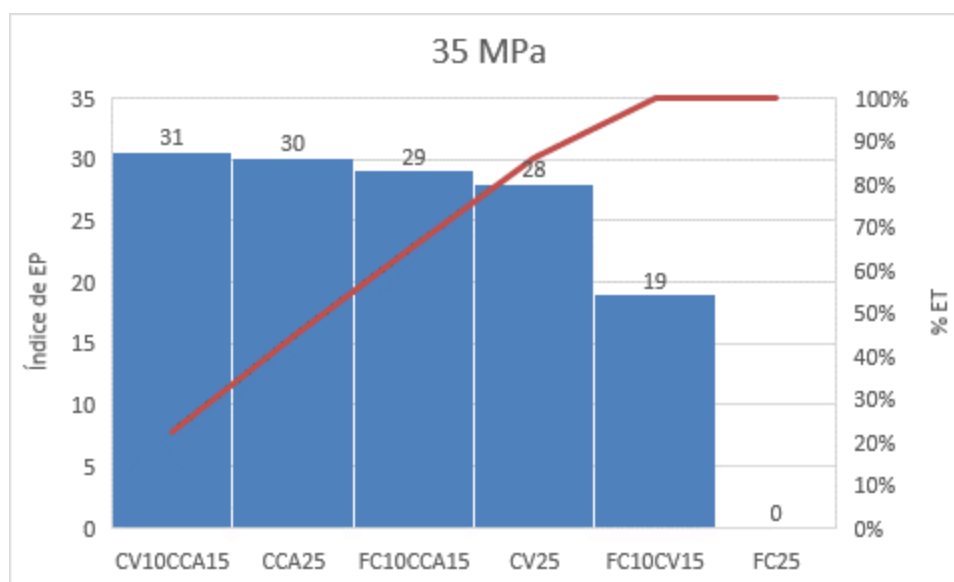
Legenda: 1 – REF; 2 – FC25; 3 – CCA25; 4 – CV25; 5 – FC10CV15; 6 – FC10CCA15; 7 – CV10CCA15.

Tendo, as reações pozolânicas, ocorrido em velocidades diferentes em função da sua composição, reatividade e granulometria, os cálculos dos efeitos foram realizados apenas para os 91 dias, quando as potencialidades reativas das pozolanas estavam realizadas em maior grau de desempenho, principalmente quanto às resistências à compressão axial unitária. Posteriormente, para a análise dos parâmetros em conjunto, resistência à compressão mais teor de água quimicamente combinada e resistência à compressão mais teor de hidróxido de cálcio os resultados relativos aos 28 dias também foram considerados.

Com base nos dados de consumo de clínquer aos 91 dias, foi possível calcular as resistências unitárias para os níveis de 35 e 65 MPa, conforme exposto na Tabela 8A do Anexo A. Para melhor visualização dos resultados, as Figuras 89 e 90 mostram o comportamento do efeito pozolânico (EP) para os patamares de 35 e 65 MPa quando comparados ao concreto de referência (índice=100) por meio de um diagrama de Pareto.

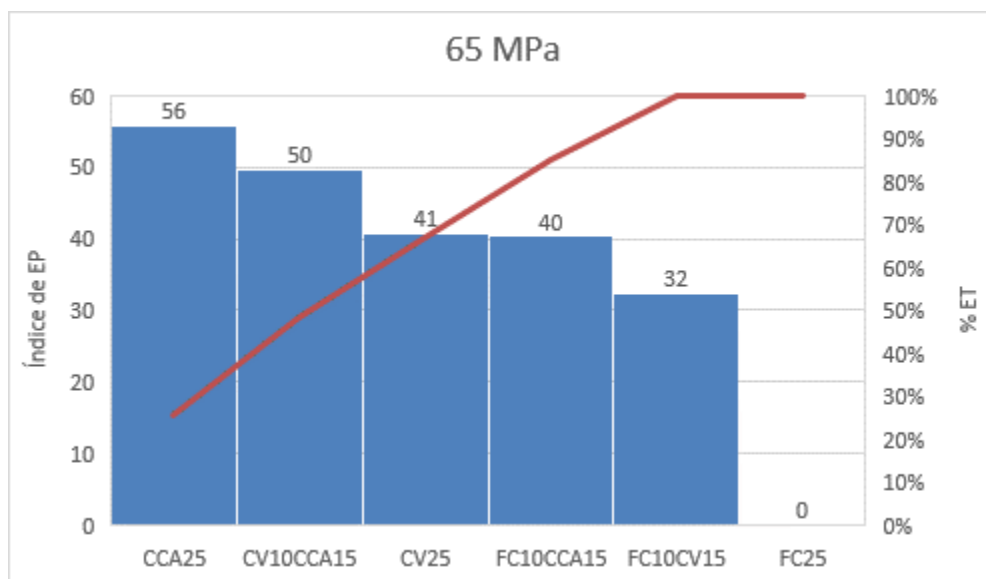
Nos casos em estudo, considera-se efeito pozolânico a diferença entre o efeito total, menos o efeito de hidratação (índice=100), e o efeito físico tomado em relação à mistura com FC para o mesmo teor de substituição de 25% e patamar de resistência. Como já relatado na metodologia, o efeito químico do FC na mistura binária foi desprezado para fins de cálculo dos efeitos. Nessa análise, o efeito pozolânico nas ternárias pode ser considerado como um efeito sinérgico, sobretudo quando analisadas as combinações de material carbonático mais pozolana e entre as pozolanas.

Figura 89 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre a resistência à compressão unitária (H_{unit}) 91 dias para nível 35 MPa



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 90 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre a resistência à compressão unitária (H_{unit}) 91 dias para nível 65 MPa



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como verificado na Tabela 8A do Anexo A, o efeito físico obteve índice igual a 118 para a resistência de 35 MPa e 120 (+2%) para a resistência de 65 MPa.

Em igualdade de resistência (35 e 65 MPa) o efeito pozolânico (sinérgico) foi sempre maior do que o efeito físico para as misturas com pozolanas, tanto nas binárias como nas ternárias. Em média, o índice do EP foi de 27 para a resistência de 35 MPa e de 44 para a resistência à compressão de 65 MPa. Isso quer dizer que o efeito pozolânico aumentou com a redução da relação ag/agl, assim como o EF. Assim, é possível concluir que, para um mesmo nível de substituição de cimento, o grau de resistência à compressão devido à reação pozolânica (EP) e efeito físico (EF) aumenta com a redução da relação ag/agl.

Comparando-se as misturas entre si no patamar de 35 MPa (Figura 89), nota-se que os efeitos foram muito próximos para CV10CCA15, CCA25, FC10CCA15 e CV25, sendo que a combinação FC10CV15 apresentou significativamente um menor EP e/ou ES (de 19) em relação às demais. Esses resultados sugerem que para menores resistências características (maiores relações ag/agl) as resistências à compressão, devido ao efeito pozolânico, são semelhantes nas diversas misturas binárias e ternárias para um mesmo teor de substituição de cimento. Esse

comportamento é devido ao maior distanciamento das partículas finas (IPS) e dos agregados (MPT).

Mudanças maiores em relação aos efeitos pozolânicos e sinérgicos dos traços de concreto ocorreram para o patamar de 65 MPa, ou seja, para menores relações ag/agl. Para o patamar de 65 MPa, para um mesmo teor de substituição de 25%, a CCA25 foi a que obteve o maior EP de 156, seguido da mistura CV10CCA15 com 150. As demais misturas apresentaram EP de 141, 140 e 132, para CV25, FC10CCA15 e FC10CV15. Novamente as misturas que se sobressaíram em termos de EP foram a CV10CCA15 e CCA25, devido ao efeito sinérgico da primeira e ao alto efeito pozolânico da segunda.

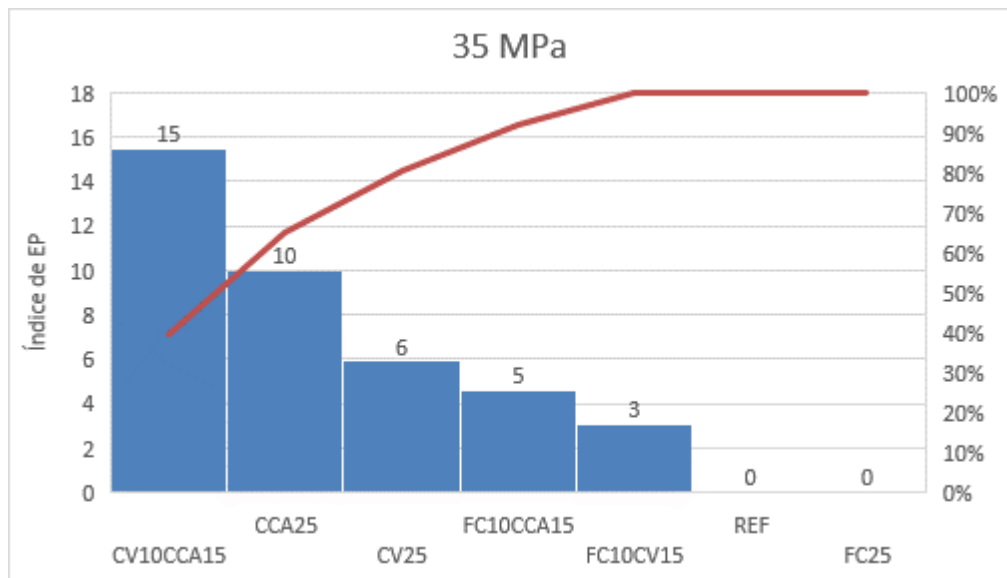
Nos dois patamares de resistência estudados (35 e 65 MPa) as misturas CV25 e FC10CCA15 apresentaram índices de EP em relação à resistência compressiva próximos, de 28 e 29 para a resistência de 35 MPa e 41 e 40 para resistência de 65 MPa, mostrando que essas misturas apresentam desempenhos muito semelhantes apesar das diferenças químicas e físicas entre as adições.

Os resultados de teor unitário de água quimicamente combinada (H_{unit}) também foram analisados em igualdade de resistência para os níveis de 35 e 65 MPa. Assim, nas Figuras 91 e 92, bem como nos dados constantes na Tabela 9A do Anexo A, o comportamento das misturas foram comparados, considerando os resultados de 91 dias.

Conforme a Tabela 9A, o índice relativo ao efeito físico (EF), considerando-se os resultados de H_{unit} do traço FC25, foi igual a 113 para a resistência de 35 MPa e 125 para a resistência de 65 MPa, um aumento de 12%. O EF aumentou com a redução da relação ag/agl, como observado no índice de EF relativo à resistência à compressão. Contudo, a magnitude do aumento foi bem superior na análise do teor de H_{unit} (+12%) do que do $f_{c_{unit}}$ (+2%), a diferença reside, possivelmente, no fato de que a análise da resistência foi realizada nos concretos e a análise do teor de água combinada em pastas. Em outras palavras, pode-se afirmar que, para um mesmo nível de substituição de cimento, o grau de água combinada da pasta devido ao efeito físico amplia-se com o aumento da relação ag/agl.

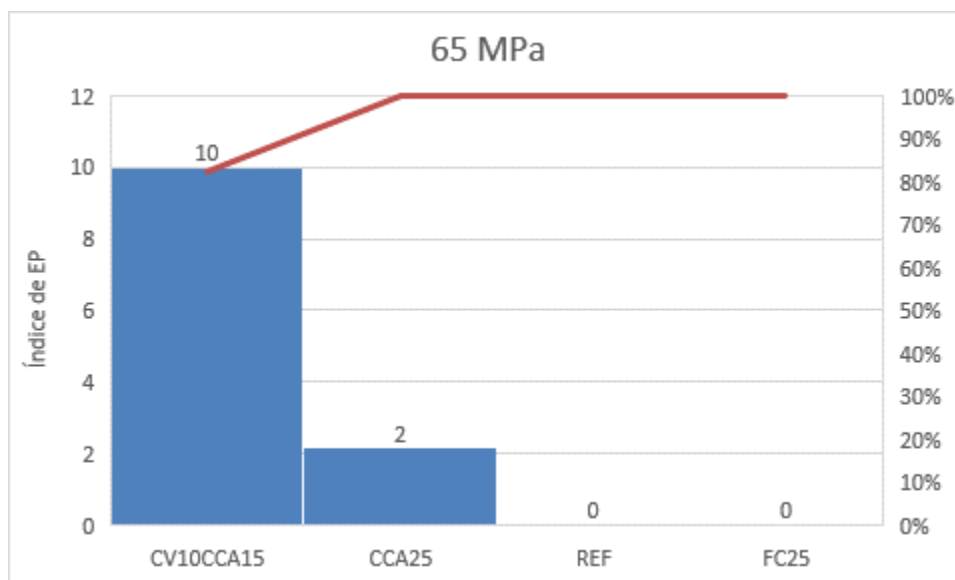
Esses resultados reforçam o verificado por Bonavetti et al. (2003), Isaia, Gastaldini e Moraes (2003) e Feltrin e Isaia (2018), de que o EF é mais pronunciado para menores relações ag/agl, devido à aproximação entre as partículas.

Figura 91 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de água quimicamente combinada unitária aos 91 dias para nível 35MPa.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 92 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de água quimicamente combinada unitária aos 91 dias para nível de 65 MPa.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Comparando-se as Figuras 91 e 92, o índice do teor de água quimicamente combinada unitária devido à reação pozolânica (EP) reduziu para maiores resistências características (65 MPa) em detrimento do EF, que majorou com o aumento da

resistência. Isso significa que houve uma maior formação de compostos hidratados, correspondente ao EF, com a redução da relação ag/agl , do que em razão do EP. Esse comportamento deve-se ao maior espaço para a formação de compostos hidratados e ao maior teor de água para o progresso das reações de hidratação do cimento e pozolânica de formação do C-S-H secundário.

Na análise da distribuição normal de frequência no diagrama de Pareto, a mistura ternária CV10CCA15 obteve o maior índice de EP devido a H_{unit} , nos dois casos estudados (35 e 65 MPa), de 15 e 10, respectivamente. Tanto para 35 como 65 MPa a CCA25, ficou em segundo lugar em termos de índice de EP para o parâmetro de água quimicamente combinada unitária, mostrando o maior poder de formação de compostos hidratados nas misturas ternárias de CV com CCA em relação às demais binárias com o mesmo teor de substituição de cimento, ou seja, reforçando a ocorrência do ES.

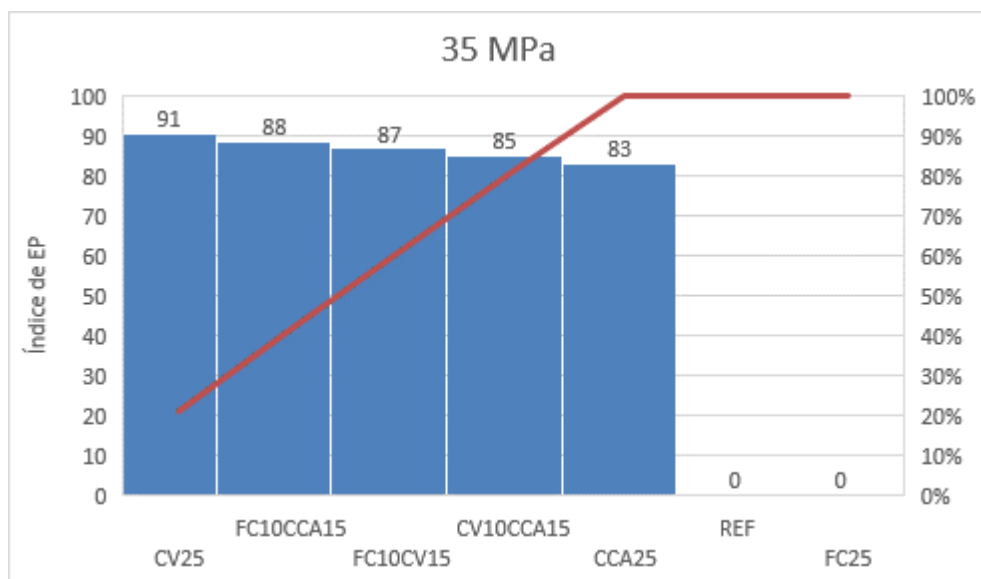
Para o nível de 65 Mpa, os traços CV25, FC10CV15 e FC10CCA15 obtiveram índices negativos de EP e, por isso, não aparecem no Diagrama de Pareto (Figura 92), mostrando uma menor reatividade pozolânica dessas adições para baixas relações ag/agl , sendo que o EF foi predominante para as misturas com menor teor de água.

As Figuras 93 e 94 mostram a análise dos índices de EP em igualdade de resistência característica (35 e 65 MPa) relativos ao teor de hidróxido de cálcio unitário (CH_{unit}), conforme os dados expostos na Tabela 10A do Anexo A. Para entender melhor os gráficos apresentados, os índices de EP devido ao CH_{unit} foram revertidos de negativos para positivos, descontando-se os valores de 100.

Como os valores foram invertidos nas Figuras 93 e 94, as misturas com menor índice (maior consumo) são as que apresentaram maior reatividade pozolânica e, portanto, maior EP.

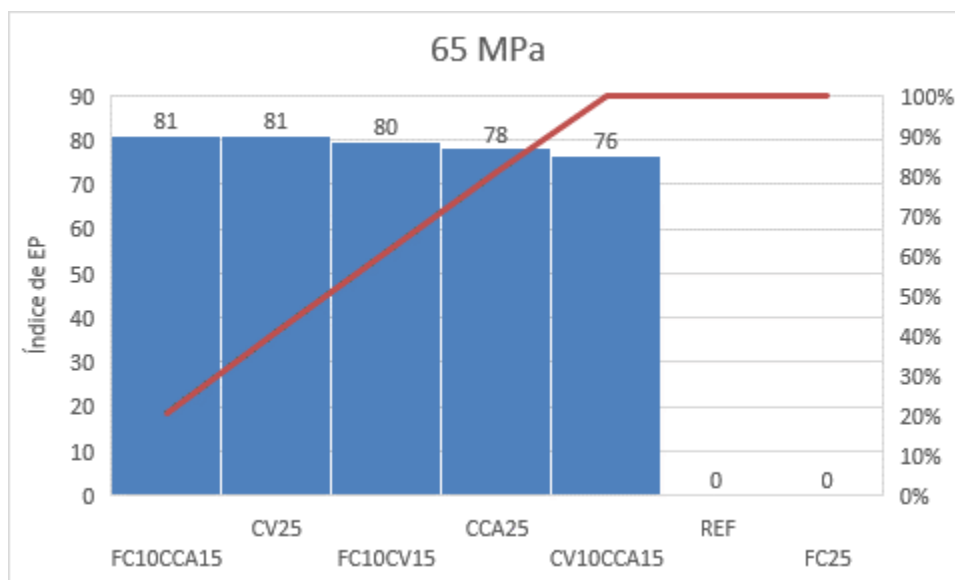
Sendo assim, em igualdade de teor de substituição de 25%, os traços CCA25 para o nível de resistência de 35 MPa e a CV10CCA15 para o nível de resistência de 65 MPa, se sobressaíram em relação às demais, com resultados de 83 e 76 respectivamente, reportando levemente maior consumo devido ao EP nessas misturas. Esses resultados vão ao encontro do verificado nos índices de EP relativos à resistência à compressão e água quimicamente combinada, que foram maiores para as misturas CV10CCA15 e CCA25.

Figura 93 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de hidróxido de cálcio unitário aos 91 dias para nível 35MPa



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 94 – Efeito pozolânico/sinérgico sobre o teor de hidróxido de cálcio unitário aos 91 dias para nível 65MPa



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Essas conclusões reforçam os argumentos anteriores, que reportam a maior reatividade pozolânica da CCA queimada sem controle de temperatura, que, quando

utilizada com outra adição menos reativa, como a CV, pode alcançar patamares iguais ou ainda maiores do que se utilizada isoladamente.

Do mesmo modo que o observado nas análises anteriores, relativas ao EF na resistência à compressão e água quimicamente combinada unitária, o grau de EF aumentou com o aumento da resistência característica, de -5 para 4 (ver Tabela 10A) considerando o teor de H_{unit} , sendo negativo na relação ag/agl mais baixa. Esses resultados mostram que a formação de CH devido ao EF foi menor nas misturas com menos água, como observado na Figura 73, devido ao menor espaço para armazenar a Portlandita.

Na comparação entre os gráficos de 35 MPa e 65 MPa (Figuras 93 e 94) em igualdade de teor de substituição de cimento de 25%, os índices ficaram muito próximos, mostrando que o consumo de hidróxido de cálcio não está tão ligado à relação a/c e, sim, predominantemente, ao tipo de adição mineral utilizado.

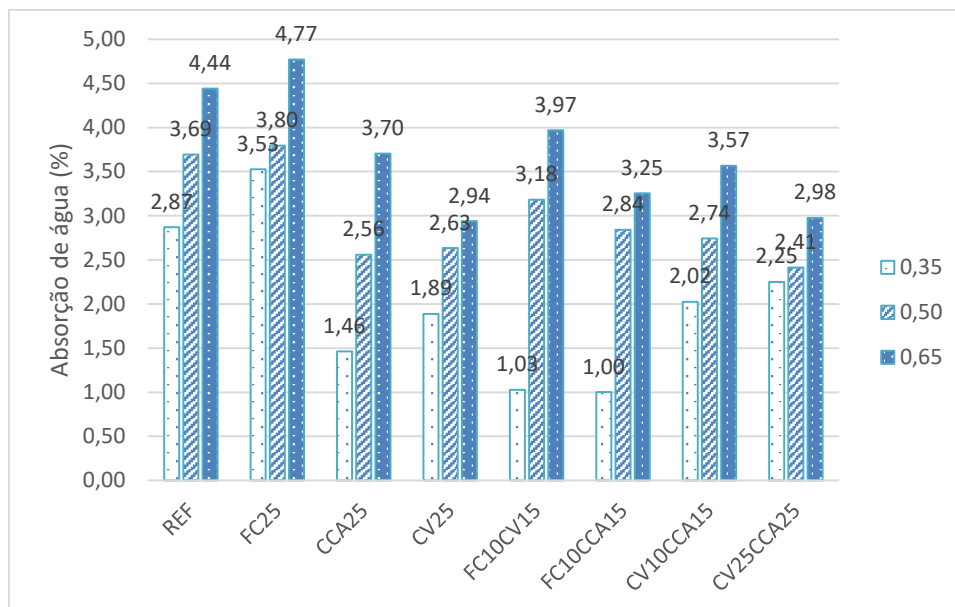
4.4 ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA DOS CONCRETOS

Como visto, o emprego de adições minerais aos concretos binários e ternários provocam efeitos físicos, químicos e sinérgicos que induzem a uma diminuição da porosidade e densificação da zona de transição pasta-agregado. Todavia, esse comportamento nem sempre é o mesmo com a presença de adições, principalmente comparando-se binárias com ternárias, ou seja, os comportamentos são distintos. Por isso, são necessários estudos mais aprofundados sobre a relação entre a utilização de adições minerais e o impacto na porosidade do concreto, principalmente no que se refere ao uso de adições minerais em combinações ternárias.

A absorção de água por imersão e demais índices foram calculados a partir da média dos valores obtidos em três determinações (3 corpos de prova cilíndricos de 10 x 20 cm), ensaiados após 91 dias de cura úmida. A Tabela 11A do Anexo A expõe os resultados obtidos de absorção de água por imersão (A), índice de vazios (Iv), massa específica da amostra seca (ρ_s), massa específica da amostra saturada (ρ_{sat}) e massa específica real (ρ_r).

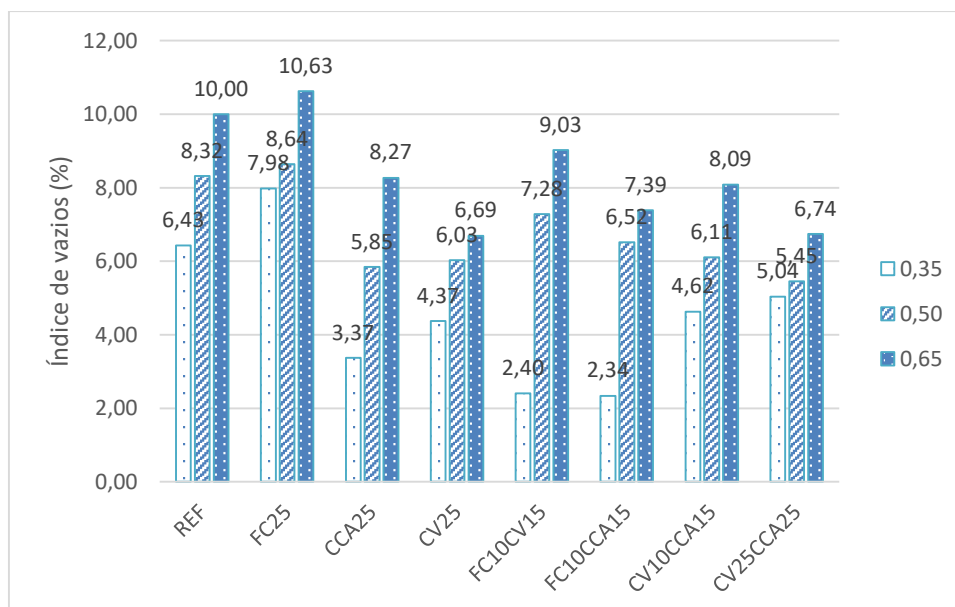
As Figuras 95 e 96 mostram os resultados de Absorção (A) e Índice de Vazios (Iv), respectivamente, das misturas de concreto para as três relações ag/agl.

Figura 95 – Absorção de água (A) das misturas principais do estudo



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 96 – Índice de vazios das misturas principais do estudo



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A partir dos resultados apresentados, observa-se que os teores de absorção de água e vazios ampliaram-se com o aumento da relação ag/agl, como esperado. Para as três relações ag/agl, o concreto FC25 foi o que atingiu o maior teor de absorção de

água e vazios em relação aos demais. Isso significa que nas misturas com filer há um volume maior de vazios permeáveis, em virtude do efeito de diluição do cimento, explicado pelos menores teores de H nesta mistura em relação às demais na análise de microestrutura.

Em relação ao concreto de referência, todas as demais combinações binárias e ternárias com pozolanas e ternárias de filer mais pozolana obtiveram teores de vazios permeáveis menores do que o REF, devido aos efeitos físicos, químicos e sinérgicos, que levaram a um refinamento dos poros, tanto na pasta de cimento hidratado como na zona de transição pasta-agregado.

Para a relação ag/agl de 0,35, a mistura que obteve os menores teores de absorção de água e índice de vazios foi a FC10CCA15 com A=1,00%, seguida da FC10CV15, com A=1,03%, e índices de vazios de 2,34% e 2,40%, respectivamente, mostrando a sinergia entre essas duas adições, possivelmente devido ao maior efeito físico, que levou a uma redução expressiva da porosidade do material.

Para a relação ag/agl de 0,50, as misturas que apresentaram os menores teores de absorção e teor de vazios permeáveis foram: a mistura ternária CV25CCA25 com A=2,41% e Iv=5,45% e CCA25 com A=2,56% e Iv=5,85%. Os concretos CV25 e CV10CCA15 também obtiveram bons resultados em relação aos índices de absorção e teor de vazios.

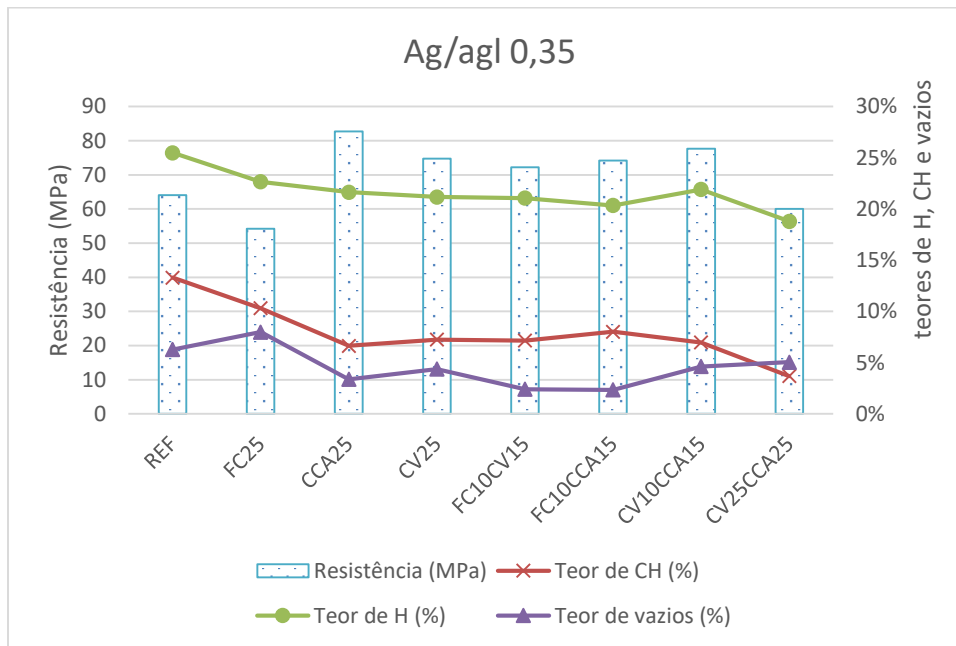
Já para a relação ag/agl de 0,65, os menores teores de absorção e teor de vazios ocorreram para os traços CV25 e CV25CCA25 com índices de absorção iguais a 2,94% e 2,98%, respectivamente. O menor teor de vazios permeáveis na CV25 mostra o alto poder de preenchimento (físico) e pozolânico dos traços com CV, que leva a uma redução do teor de vazios permeáveis na mistura cimentícia (MCCARTHY; DHIR, 2005; POON et al., 2001).

Para que seja possível explicar os resultados de absorção e teor de vazios observados e comparar com as análises de microestrutura e resistência, realizou-se uma análise integrada dos resultados para cada uma das três relações ag/agl do estudo.

Para a relação ag/agl de 0,35 após 91 dias de cura, a Figura 97 mostra a correlação entre os resultados. Em termos de microestrutura não foi percebida maior formação de compostos hidratados (teor de H) e/ou maior consumo de CH nas misturas FC10CCA15 e FC10CV15, embora tenham sido essas as com menores teores de vazios permeáveis. Apesar disso, essas duas combinações ternárias

mostraram a ocorrência de efeito sinérgico na análise pelas metodologias de Isaia (1995) e Antiohos et al. (2007) modificado, principalmente para baixas relações ag/agl, como pode ser observado nas Tabelas 21 e 22.

Figura 97 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,35

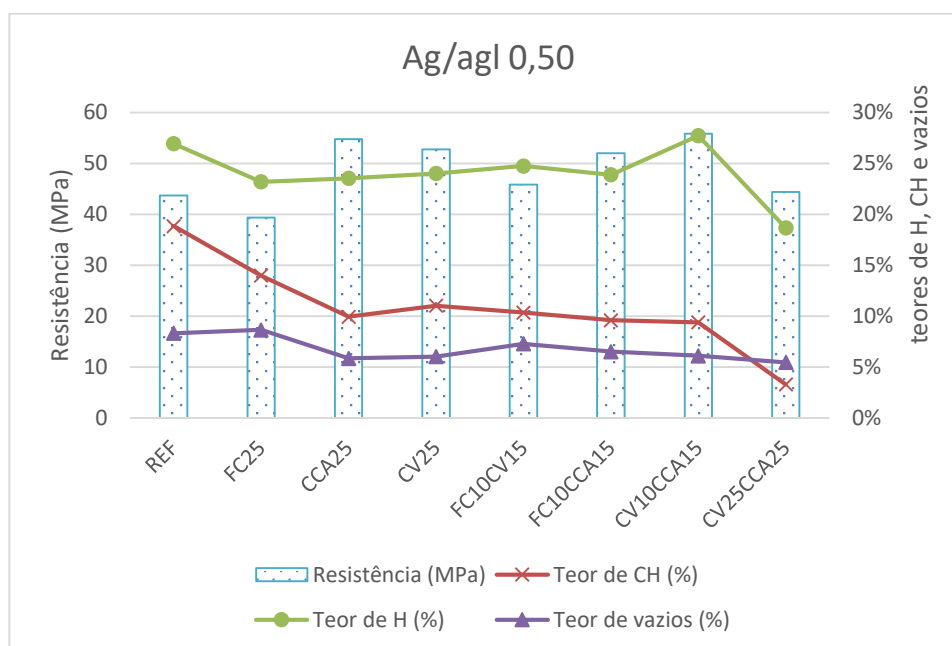


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

O maior refinamento dos poros nas misturas de FC com pozolanas está relacionado a uma sobreposição de efeitos físicos e pozolânicos, sobretudo o físico de empacotamento de partículas e de nucleação, que é mais pronunciado para baixas relações ag/agl. Jung et al. (2018) também observaram redução dos vazios permeáveis em misturas ternárias de FC mais CCA, comparativamente àquelas com apenas CV.

Para a relação ag/agl de 0,50, os resultados foram diferentes. Desse modo, para melhor entendimento do que ocorreu na matriz do cimento, é apresentada a Figura 98 com a correlação entre os resultados de resistência à compressão, teor de vazios e teores de H e CH.

Figura 98 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,50



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

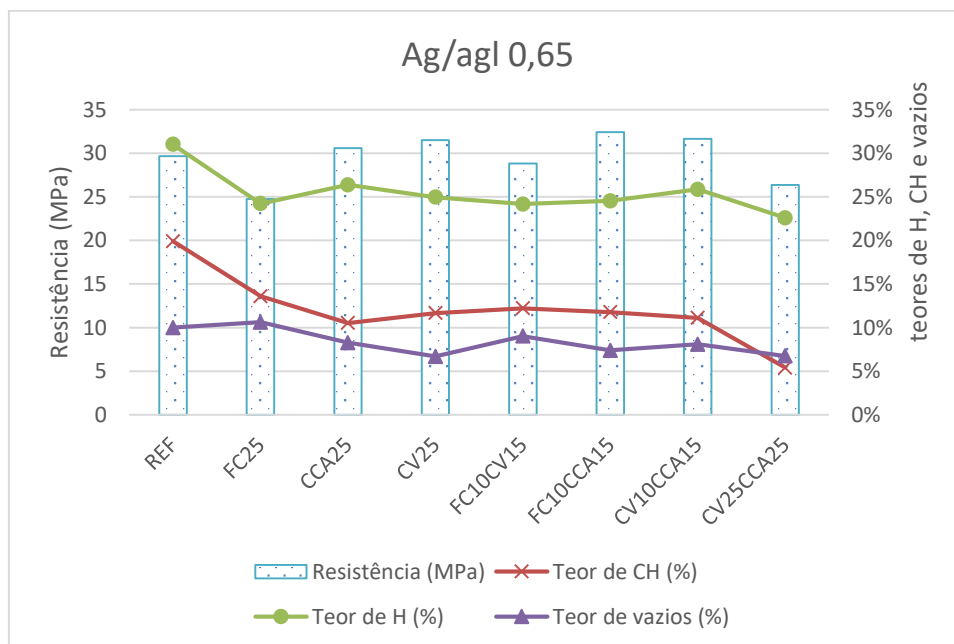
Para a relação ag/agl de 0,50, a mistura que apresentou menor absorção de água (Figura 5.1) e conseqüentemente menor teor de vazios permeáveis foi a CV25CCA25, indo ao encontro do observado em relação o teor de hidróxido de cálcio remanescente. Como apresentado na Figura 4.19, o menor teor de CH_{unit} ocorreu no traço CV25CCA25 para a relação ag/agl de 0,50. Esses resultados denotam um maior efeito pozolânico e sinérgico nas combinações ternárias com alto teor de substituição de cimento (50%), basicamente para relações ag/agl intermediárias, relacionada a uma quantidade de cimento e água suficientes para um maior progresso da reação pozolânica. A redução no teor de H no traço CV25CCA25 está relacionada ao menor teor de cimento da mistura. De fato, na análise unitária (por unidade de cimento), a CV25CCA25 foi a que apresentou os maiores teores de H_{unit} .

Ainda, para a relação ag/agl de 0,50, as misturas binárias de CCA (CCA25) e CV (CV25), e ternária, de CV10CCA15, foram as que apresentaram os menores teores de vazios. Pela análise do gráfico da Figura 4.49 percebe-se um sutil aumento de água combinada e redução do teor de hidróxido de cálcio, traduzido em leve aumento da resistência à compressão e redução dos vazios permeáveis nos traços com CV mais CCA, confirmando o efeito sinérgico que ocorre na combinação ternária

entre CV e CCA. Esse efeito sinérgico entre CV e CCA deve-se tanto ao consumo de CH na reação pozolânica, como explicado no item 4.2.4, como em virtude da presença de alumina da CV, a qual interage com o CaCO_3 presente no cimento para formar maiores teores de compostos hidratados, em especial os carboaluminatos menos estáveis e visualizados entre as temperaturas de 50 e 75°C da curva DTG (ver Figura 64).

A Figura 99 mostra a correlação entre os resultados de índice de vazios com os de microestrutura para a relação ag/agl 0,65 após 91 dias de cura úmida.

Figura 99 – Correlação entre resultados de resistência à compressão, índice de vazios, H e CH após 91 dias de cura úmida para relação ag/agl 0,65



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Da mesma forma, a CV25CCA25 demonstrou forte redução do índice de vazios em relação ao concreto de referência, apontando que é possível obter concretos com bom desempenho mesmo para altas relações ag/agl e altos teores de substituição de cimento. Apesar da redução da resistência à compressão para esse traço ternário com alto teor de substituição de 50% em relação ao concreto de referência, a mistura de referência apresentou absorção de água superior, ou seja, maior teor de vazios capilares do que a mistura com adições minerais. Folagbade (2012) igualmente verificou ótimo desempenho em relação à sortividade (absorção capilar) de misturas

ternárias de CV mais metacaulim, mesmo para altos teores de substituição de até 55% em massa.

Esses resultados mostram que as misturas ternárias, especialmente os de CV mais CCA, constituem opções adequadas para reduzir o fator clínquer dos cimentos, maximizando a eficiência das adições minerais para produzir concretos de elevado desempenho, com menor porosidade e maior resistência, frutos do efeito combinado entre as cinzas. A união desses dois efeitos das adições minerais (físico e químico) nas misturas ternárias gera efeito global somatório, denominado de efeito sinérgico, que influencia positivamente nas características técnicas e mecânicas nos concretos.

4.5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Nesse capítulo procurou-se investigar a influência da substituição de cimento por adições minerais em misturas ternárias em comparação com binárias de concreto em termos de efeitos na resistência e microestrutura e, em proximidade de curvas granulométricas, já que o tamanho das partículas das adições tem forte influência sobre o desempenho do concreto.

A análise de variância dos resultados de resistência à compressão axial mostrou que, para relação ag/agl 0,35, todas as misturas de concreto com 25% de teor de substituição, tanto binárias quanto ternárias, obtiveram resistências significativamente maiores do que a do concreto de referência, sendo que a resistência da mistura ternária CV10CCA15 foi significativamente maior aos 91 dias do que a resistência das misturas FC10CV15 e FC10CCA15. Ocorreram também significativos aumentos de resistência para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65 nas misturas com adições minerais em relação ao concreto de referência, porém em menor grau do que para a relação ag/agl mais baixa (0,35). De fato, na análise dos efeitos totais, esses foram sempre maiores do que o efeito de hidratação e, ainda, aumentaram com o incremento do teor de substituição de cimento e com a redução da relação ag/agl.

Na análise unitária por kg de clínquer, ficou muito evidente a maior reatividade da CCA em relação a CV, sobretudo aos 28 dias, devido ao maior teor de sílica amorfa e elevada área específica, que potencializam a fixação de CH na reação pozolânica. A CCA impulsionou os ganhos de resistências nas misturas ternárias, especialmente

quando unida com a CV, e esse ganho cresceu com o aumento do teor de substituição de cimento.

Como observado no cálculo do ES com base na metodologia proposta por Isaia (1995), ocorre um efeito sinérgico de aumento do desempenho relativo ao concreto de referência, principalmente para baixas relações ag/agl, possivelmente pelo fato de que, neste caso, o efeito físico é mais pronunciado. Assim, a soma dos efeitos físicos e pozolânicos nas misturas ternárias promoveu o aumento superior se comparado à amostra de referência. Na metodologia de Antiohos modificado, a mistura com maior teor de substituição CV25CCA25 foi a que obteve os maiores índices de ES aos 91 dias, sendo que, para 25% de substituição, a mistura CV10CCA15 obteve maior ES, seguido das FC10CCA15 e FC10CV15.

Esse efeito sinérgico entre a CV e CCA amplificou o índice de desempenho médio relativo ao teor de água quimicamente combinada (H_{unit}) em relação às demais misturas com 25% de substituição e referência, sendo que o aumento do teor de substituição de 25% para 50% (CV25CCA25) potencializou ainda mais a formação de compostos hidratados na pasta cimentícia. Por outro lado, em termos de índice médio relativo ao teor de hidróxido de cálcio (CH_{unit}), a mistura CV10CCA15 obteve desempenho muito próximo ao da CCA25. Portanto, conclui-se que houve um aumento do teor de compostos hidratados (C-S-H) na pasta de cimento da mistura CV10CCA15, mesmo sem maior (ou levemente maior) consumo de CH (sem maior efeito pozolânico). Como verificado na análise dos teores de carbonatos ($CaCO_3$), as misturas binárias e ternárias com CV apresentaram menores teores de $CaCO_3$, potencialmente devido à incorporação do $CaCO_3$ nas fases Aft para formar carbo-silicatos e etringita adicionais na pasta cimentícia, reduzindo a porosidade do sistema.

Em relação ao efeito sinérgico entre material carbonático e pozolanas, verificou-se que o FC participa da reação química devido à aceleração da hidratação do C_3S e formação adicional de portlandita, como verificado por outros autores na literatura afim. Porém, quando utilizado em conjunto com uma adição pozolânica mais reativa, como a CCA, na mistura ternária, ocorre um efeito sinérgico entre as adições, que provoca a formação de maiores quantidades de compostos hidratados (C-S-H).

Nas misturas binárias e ternárias com pozolanas, caso da CCA25, CV25, CV10CCA15 e CV25CCA25, houve ganhos de resistência devido ao efeito pozolânico nas binárias e sinérgico nas ternárias em relação ao concreto de referência, tanto aos

28 como aos 91 dias. No caso das ternárias FC10CV15 e FC10CCA15 também ocorreu um efeito somatório físico + químico (sinérgico), que levou a um melhor desempenho relativo à mistura de REF e com apenas FC.

Em relação ao concreto de referência, as maiores mudanças nos produtos de hidratação formados na mistura ternária entre as pozolanas CV e CCA ocorreu em razão dos efeitos físicos, químicos e sinérgicos, que amplificaram os teores de H e diminuíram os de CH devido à reação pozolânica. Nas misturas entre CV e CCA foi detectada a presença de quartzo e cristobalita (SiO_2), principalmente na CV25CCA25, o que está intimamente relacionado ao tipo de adição mineral utilizada. Nas misturas com FC verificou-se a presença do mineral dolomita.

Na análise dos efeitos em igualdade de resistência característica, foram novamente observados melhores desempenhos em termos de resistência, formação de compostos hidratados (H) e consumo de CH, em especial para a CV10CCA15, tanto para 35 quanto para 65 MPa. Seguindo dessa mistura, o desempenho relativo ao H foi maior para a mistura CCA25 em relação às demais com mesmo teor de substituição, sendo que os teores de CH ficaram muito próximos para as duas resistências de 35 e 65 MPa estudadas. Tais resultados confirmam a maior reatividade da CCA e a existência de um efeito sinérgico entre CV e CCA, que amplifica a formação de compostos hidratados mesmo sem maior consumo de CH na reação pozolânica.

O EF foi sempre maior do que o EP com o aumento da resistência característica (de 35 para 65 MPa). Isso significa dizer que o EF aumenta com a redução da relação a/c e diminui com o aumento do teor de substituição de cimento pelo FC. O EP, por sua vez, aumenta com o aumento do teor de substituição de cimento pelas pozolanas, principalmente nas misturas ternárias, e aumenta com a idade e com a redução da relação ag/agl para a maioria dos parâmetros estudados.

Os resultados relativos ao estudo da absorção de água revelam que as misturas ternárias com adições minerais de fíler com pozolana favorecem a redução do índice de vazios permeáveis, indicando uma porosidade menor nos concretos com pozolanas do que o concreto sem adições. Essa redução na porosidade é devida ao efeito físico de tamponamento dos poros e ao químico de formação do C-S-H secundário nas misturas binárias. Nas ternárias, ocorre uma sobreposição de efeitos físico e químico, denominado de efeito sinérgico, que se traduz em melhor desempenho em termos de absorção de água.

Os resultados mostram que a união entre as adições minerais em misturas ternárias gerou um efeito somatório (físico + químico), que levou à melhor performance em relação às binárias em termos de permeabilidade. Para as misturas de FC mais CV e FC mais CCA, o efeito sinérgico sobre a absorção de água e índice de vazios permeáveis é mais pronunciada para baixas relações ag/agl.

5 CONCLUSÃO

Em razão do aumento populacional no planeta Terra é de se esperar um grande aumento da produção mundial de cimento, principalmente nos países em desenvolvimento. Com os esforços para frear as mudanças climáticas e limitar o aumento da temperatura média na superfície terrestre em 2°C até 2050, conforme o acordo mundial de Paris, tornam-se necessários esforços ainda maiores da indústria cimenteira para reduzir as emissões de CO₂ por kg de cimento produzido.

Nesse contexto, a redução do consumo de cimento e concreto nas obras de engenharia é inevitável. Deve-se buscar a sustentabilidade, desde a produção do cimento na fábrica até a execução do concreto na obra, lembrando-se que a sustentabilidade possui três eixos principais (econômico, social e ambiental), os quais devem ser trabalhados em conjunto para que as mudanças sejam significativas.

Por isso, o emprego de adições minerais em misturas ternárias de cimento tende a crescer, porque a utilização conjunta minimiza aspectos negativos do uso isolado de altos teores de determinadas adições, como a ocorrência de RAS, por exemplo, em misturas com mais de 25% de CCA, e ainda amplia os aspectos positivos de adições menos reativas nas idades iniciais, como a CV, reduzindo inconvenientes em obras que requeiram altas resistências iniciais. Além disso, o uso das adições em conjunto com o cimento oferece benefícios ecológicos, tanto pela utilização dos resíduos como pela redução do consumo de clínquer e, concomitantemente, melhorando as características dos concretos.

Como visto na presente tese, a substituição de cimento por adições minerais na mistura cimentícia eleva significativamente a resistência à compressão em relação ao concreto de referência, principalmente aos 91 dias, sendo que tal acréscimo é tanto maior quanto maior o teor de substituição de cimento e menor a relação ag/agl (maior resistência característica). Esses resultados denotam que a melhoria do empacotamento entre as macro e micropartículas do concreto é uma solução positiva para aumentar o desempenho das adições minerais em misturas com menos cimento.

Esse incremento de resistência à compressão nos concretos com adições minerais é mais devido ao efeito pozolânico e/ou sinérgico do que ao efeito físico, porém, o efeito físico aumenta com o aumento da resistência característica (menores relações ag/agl). Com base na análise integrada foi possível perceber que para maiores níveis de resistência (65 MPa) do concreto, o conteúdo de água

quimicamente combinada necessário para uma mesma resistência é menor do que o necessário para concretos de resistências mais baixas.

A união entre as adições minerais nas misturas ternárias provoca o efeito sinérgico de maior formação de compostos hidratados (maior água quimicamente combinada) como consequência, em geral, de uma maior reação química, ou seja, maior consumo de CH. Porém, esse consumo de CH na reação pozolânica está intimamente ligado à relação ag/agl. Assim, o efeito sinérgico ocorre mais devido ao efeito físico para menores relações ag/agl e principalmente devido ao efeito pozolânico para maior relações ag/agl.

Esse efeito sinérgico entre as adições minerais propicia benefícios, tanto em relação ao desempenho mecânico como de redução de permeabilidade, amplificando as resistências à compressão e tornando a matriz de cimento mais densa do que as misturas binárias. Esse ganho sinérgico é maior quanto maior o teor de utilização das adições e menor a relação ag/agl.

O estudo demonstrou que a reação entre as adições minerais com as fases hidratadas do cimento Portland propicia a formação do C-S-H adicional principalmente em relação aos carboaluminatos degradados entre 50 e 75°C na curva DTG. A formação de C-S-H adicional proporciona a redução da porosidade da pasta de cimento hidratado e, portanto, tem forte influência sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade dos concretos. Ficou evidente também a incorporação do CaCO_3 na estrutura do C-S-H principalmente nas misturas com CV e nas ternárias de CV mais CCA.

Os resultados de absorção de água mostram que o uso de adições minerais na mistura cimentícia proporcionam a redução do teor de vazios capilares. A mistura que obteve o melhor desempenho em termos de absorção de água foi a com maior teor de substituição de cimento, a CV25CCA25, para as relações ag/agl de 0,50 e 0,65, mostrando o alto poder de refinamento dos poros proporcionado pela melhoria no empacotamento do concreto com as micropartículas de adições minerais.

Por fim, considerando a disponibilidade à nível mundial das adições minerais pesquisadas, o estudo mostra que a melhor alternativa seria o uso combinado destas adições, com a possibilidade de teores maiores do que 25% com boa reatividade e desempenho tanto aos 28 como aos 91 dias, revelando resultados encorajadores para a produção de cimentos ternários na indústria na intenção de reduzir a pegada de carbono do concreto.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo mostrou que a utilização de misturas ternárias de cimento são alternativas interessantes do ponto de vista ambiental tendo em vista a disponibilidade dos materiais e os efeitos benéficos, maiores do que nas respectivas misturas isoladas, que propiciam ao concreto.

A fim de complementar os estudos relativos ao uso de adições minerais em misturas cimentícias ternárias, sugere-se os seguintes temas a serem pesquisados:

- Avaliar o comportamento de misturas ternárias com maiores teores das que foram utilizadas neste trabalho;
- Analisar a porcentagem de efeito físico e químico de misturas cimentícias binárias com fileres inertes em substituição parcial ao cimento Portland;
- Aprofundar as análises das misturas ternárias de concreto avaliando o módulo de elasticidade, retração e RAS;
- Estudar a durabilidade por meio da análise da carbonatação acelerada e natural, bem como a penetração de íons cloreto;
- Investigar a porosidade por meio da análise da permeabilidade dos concretos ao oxigênio e porosimetria BJH;
- Estudar a sustentabilidade e custos por meio de ferramentas de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) e Custo de Ciclo de Vida (CCV).

REFERÊNCIAS

ADORNO, C. DOS S. et al. Effects of the addition of red ceramic , limestone filler and rice husk ash in alkali silica reaction. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 3, n. 1, p. 1-11, 2018.

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, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Fontes renováveis: biomassa**. 2014. Parte II. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>. Acesso em: 4 nov.2018.

AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. **O desafio da sustentabilidade na construção civil**. São Paulo: Blucher, 2011.

AI-KHALAF, M. N.; YOUSIFT, H. A. Use of rice husk ash in concrete. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 6, n. 4, p. 241-248, 1984.

AİTCIN, P. C. **High performance concrete**. London: E&FN SPON, 1998.

ALARCON-RUIZ, L. et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 3, p. 609-613, 2005.

ANTIOHOS, S. K. et al. Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 877-885, 2007.

ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61-62, p. 20-27, 2014.

ANTIOHOS, S.; MAGANARI, K.; TSIMAS, S. Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 349-356, 2005.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579-1589, 2012.

ARYA, C.; BUENFELD, N. R.; NEWMAN, J. B. Factors influencing chloride-binding in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 291-300, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **NBR 7809**: agregado graúdo: determinação do índice de forma pelo método do paquímetro. Rio de Janeiro, 1983.

_____. **NBR 11579**: cimento Portland: determinação da finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro, 1991a.

_____. **NBR 12643**: materiais pozolânicos: requisitos. Rio de Janeiro, 2014a.

_____. **NBR 12653**: materiais pozolânicos: requisitos. Rio de Janeiro, 2014b.

_____. **NBR 12821**: preparação de concreto em laboratório. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR 15575-1**: edificações habitacionais: desempenho parte 1 : Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 15577**: agregados: reatividade álcali-agregado. Rio de Janeiro, 2008.

_____. **NBR 5733**: cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, RJ, 1991b.

_____. **NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR NM 67**: concreto: determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR NM 51**: agregado graúdo: ensaio de abrasão "Los Angeles". Rio de Janeiro, 2001a.

_____. **NBR NM 30**: agregado miúdo: determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001b.

_____. **NBR NM 65**: cimento Portland: determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003a.

_____. **NBR NM 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003b.

_____. **NM 52**: agregado fino: determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2003c.

_____. **NBR NM 45**: agregados: determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM 46**: agregados: determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm , por lavagem. Rio de Janeiro, 2003d.

_____. **NBR 5739**: concreto: ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

_____. **NBR 9778**: argamassa e concreto endurecidos: determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009a.

_____. **NM 53**: agregado graúdo: determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009b.

_____. **NBR 7211**: agregados para concreto: especificação. Rio de Janeiro, 2009c.

_____. **NBR 5752**: materiais pozolânicos: determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014c.

_____. **NBR 5738**: concreto: procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 16697**: cimento Portland: requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO. **NM 23**: cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. 2000.

_____. **NM 43**: cimento Portland: determinação da pasta de consistência normal. 2002.

BAERT, G. et al. Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 2, p. 485-492, 2008.

BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; HAJIBANDEH, E. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 470-477, 2017.

BENTZ, D. P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 2, p. 124-129, 2006.

BENTZ, D. P. et al. Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 1-10, 2015.

BONAVETTI, V. et al. Limestone filler cement in low w/c concrete : a rational use of energy. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 865-871, 2003.

BONAVETTI, V. et al. Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 703-708, 2000.

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, p. 853-859, 2001.

BONDAR, D.; COAKLEY, E. Effect of grinding on early age performance of high volume fly ash ternary blended pastes with CKD & OPC. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 153-163, 2017.

CASTRO, A. L. DE; PANDOLFELLI, V. C. Revisão : Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18-32, 2009.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Banco de dados**. 2019. Disponível em: <www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>. Acesso em: 6 jul. 2018

CELIK, K. et al. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 136-147, 2014a.

CELIK, K. et al. A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 14-19, 2014b.

CELIK, K. et al. Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 59-72, 2015.

CERVO, T. C. **Influência da finura e do teor de pozolana na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. 2001. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2001.

CEZAR, D. de S. **Características de durabilidade de concretos com cinza volante e cinza de casca de arroz com e sem beneficiamento**. 2011. 143p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

CHINDAPRASIRT, P.; JATURAPITAKKUL, C.; SINSIRI, T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 425-428, 2005.

CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 8, p. 1601-1606, 2008.

CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S. Strength and chloride resistance of the blended Portland cement mortar containing rice husk ash and ground river sand. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 11, p. 3771-3777, 2015. Springer Netherlands.

CHOPRA, D.; SIDDIQUE, R.; KUNAL. Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash. **Biosystems Engineering**, v. 130, p. 72-80, 2015.

CHRISTOPHER, F.; BOLATITO, A.; AHMED, S. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 6, n. 2, p. 675-692, 2017.

CIMENTO.ORG. Cimento no Brasil. 2017. Disponível em: <<https://cimento.org/cimento-no-brasil/>>. Acesso em: 20 out. 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra 2018/2019 deve ser de 234 milhões de toneladas de grãos**. Brasília, DF, 2019.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. D. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**, v. 42, n. 7, p. 983-992, 2009.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 180-191, 2007.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 264-277, 2006.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes**: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas. 2016. 237p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

DAVE, N. et al. Experimental analysis of strength and durability properties of quaternary cement binder and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 117-124, 2016.

DE LA VARGA, I. et al. Evaluating the hydration of high volume fly ash mixtures using chemically inert fillers. **Construction and Building Materials**, v. 161, p. 221-228, 2018.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário mineral brasileiro**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2010.

DESCHNER, F. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389-1400, 2012.

DETWILER, R. J.; MEHTA, P. K. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. **ACI Materials Journal**, v. 86, n. 6, p. 609-614, 1989.

DE WEERDT, K. et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279-291, 2011a.

DE WEERDT, K. et al. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 30-38, 2011b.

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, 2011c.

DHIR, R. K.; EL-MOHR, M. A. K.; DYER, T. D. Developing chloride resisting concrete using PFA. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 11, p. 1633-1639, 1997.

DOTTO, J. M. R. **Corrosão do aço induzida por íons cloreto**: uma análise crítica das técnicas eletroquímicas aplicadas ao sistema aço-concreto com ou sem pozolana. 2006. 331p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

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

DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.

ELKEM. **User guide elkem materials mixture analyser – EMMA**. 2015.

FELTRIN, C. S.; ISAIA, G. C. Propriedades do concreto com adição de fíler calcário dolomítico. **Revista de Ciência e Inovação do IF Farroupilha**, v. 1, p. 58-71, 2018.

FENG, Q. et al. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 521-526, 2004.

FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C. Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design. **Heron**, v. 57, n. 2, p. 73-101, 2012.

FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C.; NIJLAND, T. G. Measuring the packing density to lower the cement content in concrete. **Tailor made concrete structures**, p. 419-424, 2008.

FERRARO, R. M.; NANNI, A. Effect of off-white rice husk ash on strength , porosity , conductivity and corrosion resistance of white concrete. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 220-225, 2012.

FOLAGBADE, S. O. Sorptivity of cement combination concretes containing portland cement , fly ash and metakaolin. **International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)**, v. 2, n. 5, p. 1953-1959, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Rice Market Monitor**. 2018.

FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; de HAAN, Y. M. The reaction of fly ash in concrete. a critical examination. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 235-246, 1989.

FRIZZO, B. T. **Influência do teor e da finura de pozolanas na permeabilidade ao oxigênio e na absorção capilar do concreto**. 2001. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2001.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE. **Diretriz técnica nº 002/2011 – DIRTEC**. Porto Alegre, 2011.

FUNK, J.; DINGER, D. Particle packing, part IV: computer modelling of particle packing phenomena. **Interceram**, v. 42, p. 150, 1993.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Particle packing, part III: discrete versus continuous particles sizes. **Interceram**, v. 41, p. 332, 1992.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition. **Cement & Concrete Composites**, v. 59, p. 119-128, 2015.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 126-142, 2015.

GARTNER, E.; MARUYAMA, I.; CHEN, J. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 95-106, 2017.

GASTALDINI, A. L. G. et al. Influence of curing time on the chloride penetration resistance of concrete containing rice husk ash : A technical and economical feasibility study. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 10, p. 783-793, 2010.

GASTALDINI, A. L. G. et al. Total shrinkage, chloride penetration, and compressive strength of concretes that contain clear-colored rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 369-377, 2014.

GHIASVAND, E.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAMEZANIANPOUR, A. M. Influence of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-limestone cements. **Materials and Structures**, v. 48, n. 5, p. 1273-1283, 2015.

GHRICI, M.; KENAI, S.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 542-549, 2007.

GIRÃO, A. V. et al. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55°C. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1350-1359, 2010.

GIVI, A. N. et al. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2145-2150, 2010.

GOLDMAN, A.; BENTUR, A. The influence of microfillers on enhancement of concrete strength. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 4, p. 962-972, 1993.

GONEN, T.; YAZICIOGLU, S. The influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of concrete. **Building and Environment**, v. 42, p. 3080-3085, 2007.

GUILLANTE, P. et al. Synergistic effect of RHA and FCW in alkali- aggregate reaction mitigation. **Ambiente Construído**, v. 19, n. 2, p. 7-20, 2019.

GUPTA, A. I.; WAYAL, A. S. Use of rice husk ash in concrete. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 12, n. 4, p. 29-31, 2015.

GUTTERIDGE, W. A.; DALZIEL, J. A. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 778-782, 1990.

HA, L. T.; SIEWERT, K.; LUDWIG, H. M. Synergistic of rice husk ash and fly ash on properties of self-compacting high performance concrete. In: SCHMIDT, M. et al. (Orgs.). Ultra-high performance concrete and nanotechnology in construction. In: 3^o International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Performance Construction Materials, 3^oed., Kassel. **Anais...** Kassel: Kassel University, 2012. p. 187-195.

HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: Pini Editora, 1992.

HEMALATHA, T.; RAMASWAMY, A. A review on fly ash characteristics: towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 546-559, 2017.

HERMANN, A. et al. Particle packing of cement and silica fume in pastes using an analytical model. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 9, n. 1, p. 48-65, 2016.

HIGHWAY RESEARCH BOARD. **Special Report**. Washington, 1972.

HÔPITAL, E. L. et al. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 111-121, 2016.

HOPPE, A. E. **Carbonatação em concreto com cinza de casca de arroz sem moagem**. 2008. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

HOPPE, T. F. **Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. 2005. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

HORNAIN, H.; MORTUREUX, B.; REGOUD, M. Physico-chemical and mechanical aspects of the cement paste-aggregate bond. In: COLLOQUE INTERNATIONAL, 1982. Toulouse. **Anais...** Toulouse: Liaisons Pates de Cement Matériaux Associes, 1982.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050. **Technology Roadmaps:Cement**, v. 1, p. 1-36, 2009.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Cement technology roadmap plots path to cutting CO₂ emissions 24% by 2050**. 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/newsroom/news/2018/april/cement-technology-roadmap-plots-path-to-cutting-co2-emissions-24-by-2050.html>>. Acesso em: 20 out. 2018.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL DE ESPECIALISTAS EM MUDANÇAS CLIMÁTICAS. **Climate Change 2014**: synthesis report. Geneva, Switzerland, 2014.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. **Boletim de resultados da lavoura de arroz safra 2017/18**. Porto Alegre: Irga, 2018.

INSTITUTO URUGUAYO DE NORMAS TECNICAS. **PU UNIT 20:2015**: Portland cement for general use: definitions and requeriments. Uruguay, 2015.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho**: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. 1995. 280p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ISAIA, G. C. Synergic action of fly ash in ternary mixtures with microsilica and rice husk ash - strength aspects. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT 10, Gothenburg. **Anais...** . Gothenburg: Sweden, 1997. p. 110-115.

ISAIA, G. C. A evolução do concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (Org.). **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: Ibracon, 2011. p. 1-55.

ISAIA, G. C. et al. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte I: propriedades mecânicas e microestrutura. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 1, p. 121-137, 2010.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 69-76, 2003.

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, 2017.

JAWED, I. et al. Hardened mortar and concrete with fly ash. In: WESCHE, K. (ed.). Rilem Report 7. Fly Ash in Concrete. Properties and performance. **Anais...** London: E&FN SPON, 1991. p. 42-159.

JOHN, V. M. et al. Fillers in cementitious materials: experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65-78, 2018.

JUNG, S. et al. Microstructure characteristics of fly ash concrete with rice husk ash and lime stone powder. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, 2018. Springer Singapore.

KAJASTE, R.; HURME, M. Cement industry greenhouse gas emissions e management options and abatement cost. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4041-4052, 2016.

KAKALI, G. et al. Hydration products of C3A , C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1073-1077, 2000.

KOCAK, Y.; NAS, S. The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 25-32, 2014.

KRSTULOVIC, P.; KAMENIC, N.; POPOVIC, K. A new approach in evaluation of filler effect in cement I. Effect on strength and workability of mortar and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 4, p. 721-727, 1994.

KWAN, A. K. H.; WONG, H. H. C. Packing density of cementitious materials : part 2 - packing and flow of OPC + PFA + CSF. **Material and Structures**, v. 41, p. 773-784, 2008.

LARRARD, F.; SEDRAN, T. Optimization of ultra-high-performance concrete by use of a packing model. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 997-1009, 1994.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1939-1947, 2003.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars effect of type , amount and fineness of fine constituents on compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1092-1105, 2005.

LE, H. T.; LUDWIG, H. M. Effect of rice husk ash and other mineral admixtures on properties of self-compacting high performance concrete. **Materials and Design**, v. 89, p. 156-166, 2016.

LE, H. T.; NGUYEN, S. T.; LUDWIG, H.-M. A study on high performance fine-grained concrete containing rice husk ash. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 8, n. 4, p. 301-307, 2014.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Orgs.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2016. p. 177-211.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 848-860, 2008.

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

LUDWIG, H.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 24-37, 2015.

MADANI, H. et al. The influence of ultrafine filler materials on mechanical and durability characteristics of concrete. **Civil Engineering Infrastructure Journal**, v. 49, n. 2, p. 251-262, 2016.

MANGULKAR, M. N.; JAMKAR, S. S. Review of particle packing theories used for concrete mix proportioning. **International Journal Of Scientific & Engineering Research**, v. 4, n. 5, p. 143-148, 2013.

MARSH, H. N. Properties and treatment of rotary mud. **Trans AIME**, v. 92, p. 234-251, 1931.

MARTINELLI JÚNIOR, L. A. **Carbonatação natural de protótipos de concreto com cinza de casca de arroz**. 2010. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, P. (Org.). **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th ed. Butterworth Heinemann: Elsevier, 1998. p. 471-631.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551-558, 2007a.

MATSCHEI, THOMAS; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1379-1410, 2007b.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 13. **Anais...** . 2006. Bauru: Unesp, 2006. p. 1-11.

MAZZA, R. **Carbonatação acelerada de concretos com cinza de casca de arroz sem moagem**, 2015. Universidade Federal de Santa Maria.

MCCARTHY, M. J.; DHIR, R. K. Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction. **Fuel**, v. 84, p. 1423-1432, 2005.

MEDINA, C. et al. Design and characterisation of ternary cements containing rice husk ash and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 65-76, 2018.

MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by-products in concrete: another look. In: MALHOTRA, V. (Org.). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASHS, SILICA FUME, ALG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. 1989, Trondheim. **Anais...** Detroit: American Concrete Institute, 1989. p. 1-44.

MEHTA, P. K. Rice husk ash: a unique supplementary cementing material. In: MALHOTRA, V. M. (Orgs.). **Advances in concrete technology**. 2. ed. Ottawa: Canmet, 1992. p. 407-431.

MEHTA, P. K. High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT & CONCRETE TECHNOLOGY. 2004, Beijing. **Anais...** Beijing: China, 2004. p. 3-14.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014.

MEIRA, L. R. **Propriedades mecânicas e retração do concreto com adição de cinza de casca de arroz natural, sem beneficiamento de moagem**. 2009. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MENDOZA, O.; TOBÓN, J. I. An alternative thermal method for identification of pozzolanic activity in Ca (OH)₂ /pozzolan pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 589-596, 2013.

MICROSOFT OFFICE EXCEL. 2019.

MISSAU, F. **Penetração de cloretos de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. 2004. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

MOHAMMED, M. K.; DAWSON, A. R.; THOM, N. H. Production , microstructure and hydration of sustainable self-compacting concrete with different types of filler. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 84-92, 2013.

MONTEIRO, P. J. M. et al. Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 12, p. 1899-1909, 1997.

MORAES, R. da C. **Efeitos físico e pozolânico das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto**. 2001. 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2001.

MOSTARDEIRO NETO, C. Z. **Absorção capilar e resistividade elétrica de concretos compostos com cinza de casca de arroz de diferentes teores de carbono grafítico**. 2011. 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MYADRABOINA, H.; SETUNGE, S.; PATNAIKUNI, I. Pozzolanic Index and lime requirement of low calcium fly ashes in high volume fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 690-695, 2017.

NAÇÕES UNIDAS. **COP.21**: Convenção Quadro sobre Mudança do Clima. 2015.

NAMPI, P. P. et al. Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: synthesis via a hybrid sol - gel route and structural characterisation. **Dalton Transactions**, v. 39, p. 5101-5107, 2010.

NATH, P.; SARKER, P. Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete. **Procedia Engineering**, v. 14, p. 1149-1156, 2011.

NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement - fly ash - silica fume concrete. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 768-774, 2010.

NUNES, D. G. **Carbonatação acelerada em concretos compostos com cinza de casca de arroz de diferentes teores de carbono grafítico**. 2014. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

OLIVEIRA, C. O. et al. Impacto do conceito de empacotamento de partículas na dosagem de concretos de alto desempenho. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: **Fazendo Arte Editorial**, 2000.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Report of the world comission on environment and development**: our common future. 1987.

PAPADAKIS, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems: part I. Low-calcium fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 11, p. 1727-1736, 1999.

PAPADAKIS, V. G.; ANTIOHOS, S.; TSIMAS, S. Supplementary cementing materials in concrete Part II : A fundamental estimation of the efficiency factor. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1533–1538, 2002.

PARK, K.-B.; KWON, S.-J.; WANG, X.-Y. Analysis of the effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 196–205, 2016.

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

PENG, Y.; HU, S.; DING, Q. Dense packing properties of mineral admixtures in cementitious material. **Particuology**, v. 7, n. 5, p. 399-402, 2009.

PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. High performance refractory castable: particle size design. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 8, n. 5, p. 17-21, 2003.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, n. 1, p. 57-72, 2004.

POON, C. et al. Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1291-1300, 2001.

PULIGILLA, S.; MONDAL, P. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction. **Cement and Concrete Research**, v. 70, p. 39-49, 2015.

RAHHAL, V. et al. Role of the filler on Portland cement hydration at early ages. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 82-90, 2012.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Influence of two different fly ashes on the hydration of Portland cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 191-205, 2004.

RAMACHANDRAN, V. S. Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate. **Thermochemica Acta**, v. 127, p. 385-394, 1988.

RAMJAN, S.; TANGCHIRAPAT, W.; JATURAPITAKKUL, C. Effects of binary and ternary blended cements made from palm oil fuel ash and rice husk ash on alkali-silica reaction of mortar. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 4, p. 1941-1954, 2018.

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

RICHARDSON, I. G. et al. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 5, p. 813-829, 1994.

RONCERO, J. **Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes.** 2000. 189p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2000.

RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P. Strength, porosity, and chloride resistance of mortar using the combination of two kinds of pozzolanic materials. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 20, n. 8, p. 808, 2013.

SAHA, A. K. Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 1, p. 25-31, 2018.

SAKAI, E et al. Hydration of fly ash cement. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1135-1140, 2005.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. A relação entre a corrosão e a microestrutura : a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. March, p. 127-143, 2014.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Orgs.); **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 363-387. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1105>>. Acesso em: 4 mar. 2019

SATHAWANE, S. H.; VAIRAGADE, V. S.; KENE, K. S. Combine effect of rice husk ash and fly ash on concrete by 30% cement replacement. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 35-44, 2013.

SCHNEIDER, M. et al. Sustainable cement production: present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642-650, 2011.

SCHÖLER, A. et al. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag , siliceous fly ash and limestone powder. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 374-382, 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, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011.

SENSALE, D. Strength development of concrete with rice-husk ash. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 158-160, 2006.

SENSALE, G. R. DE; VIACAVAL, I. R. A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 873-888, 2018.

SIDDIQUE, R. Performance characteristics of high-volume Class F fly ash concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 487-493, 2004.

SILVA, E. J.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L. Study of expansive reactions in mortar made of Portland cement with rice husk ash (RHA). **Holos Environment**, v. 7, n. 1, p. 72-86, 2007.

SILVA, M. P. da. **Retração total e penetração de cloretos de concretos compostos com CCA de diferentes teores de carbono grafítico**. 2012. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

SILVA, N. D. et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184-187, 1999.

SILVEIRA, A. A. **Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado**. 2007. 226p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA. **Biomassa e bioenergia**. Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://minasenergia.rs.gov.br/upload/arquivos/201603/17083210-13-sme-biomassa-e-bioenergia.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

SMITH, B. C. Introduction to infrared spectroscopy. In: SMITH, B. C. **fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2011. p. 1-17.

SOKOLOVICZ, B. C. **Microestrutura e durabilidade a cloretos de protótipos de concreto com cinza de casca de arroz com e sem moagem prévia**. 2013. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

SOROKA, I.; SETTER, N. The effect of fillers on strength of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 7, p. 449-456, 1977.

SOROKA, I.; STERN, N. Calcareous Fillers and the compressive Strength of Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 6, p. 367-376, 1976.

SUA-IAM, G.; MAKUL, N. Utilization of high volumes of unprocessed lignite-coal fly ash and rice husk ash in self-consolidating concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 184-194, 2014.

SUN, J.; CHEN, Z. Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack. **Powder Technology**, v. 338, p. 725-733, 2018.

SURANENI, P.; WEISS, J. Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 273-278, 2017.

TANGPAGASIT, J. et al. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1145-1151, 2005.

TASCA, M. **Estudo da carbonatação natural de concretos com pozolanas: monitorament em longo prazo e análise da microestrutura.** 2012. 178p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

THOMAS, M. D. A.; BAMFORTH, P. B. Modelling chloride diffusion in concrete: effect of fly ash and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 487-495, 1999.

THONGSANITGARN, P. et al. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder : Effect of limestone particle size. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 410-417, 2014.

TOBÓN, J. I. et al. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 736-742, 2012.

TOPÇU, I. B.; UGURLU, A. Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1071-1075, 2003.

TRINDADE, F. M. de O. de. **Propriedades mecânicas de concretos com diferentes cimentos Portland e com cinza de casca de arroz natural e moída.** 2012. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

TRINDADE, G. H. **Durabilidade do concreto com cinza de casca de arroz natural sem moagem: mitigação da reação álcali-silica e penetração de cloretos.** 2011. 198p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

TRINDADE, G. H. **Influência da incorporação de cinza de casca de arroz e de sílica ativa no cimento Portland frente à reação álcali-silica.** 2015. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

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

TYDLITÁT, V.; MATAS, T.; ROBERT, C. Effect of w/c and temperature on the early-stage hydration heat development in Portland-limestone cement. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 140-147, 2014.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Lime 1.** 2017. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lime/mcs-2017-lime.pdf>>. Acesso em: 9 ago. 2019.

UBBRÌACO, P.; CALABRESE, D. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste. **Thermochimica Acta**, v. 321, p. 143-150, 1998.

VAGHETTI, M. A. O. **Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland**. 1999. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.

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

VANCE, K. et al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement & Concrete Composites**, v. 39, p. 93-103, 2013.

VAZQUEZ, F. T. Identificación de los compuestos anhidros e hidratados del cemento. **Materiales de Construcción**, v. 21, n. 142, p. 49-58, 1971.

VENKATANARAYANAN, H. K.; RANGARAJU, P. R. Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties of blended cement concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 348-363, 2015.

VESSALAS, K. et al. Pozzolanic Reactivity of the Supplementary Cementitious Material Pitchstone Fines by Thermogravimetric Analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 71-76, 2009.

VOGT, C. **Ultrafine particles in concrete Influence of ultrafine particles on concrete properties and application to concrete mix design**. 2010. 177p. Tese (Doutorado em Engenharia) - School of Architecture and the Built Environment, Stockholm, Sweden, 2010.

WANG, D. et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials : Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659-672, 2018.

WONG, H. H. C.; KWAN, A. K. H. Packing density of cementitious materials: Part 1- measurement using a wet packing method. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 4, p. 689-701, 2008.

YILMAZ, B.; OLGUN, A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 194-201, 2008.

YU, P. et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. **Journal American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 742-748, 1999a.

YU, Q. et al. The reaction between rice husk ash and Ca (OH)₂ solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 37-43, 1999b.

ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 6, p. 963-977, 1996.

ZUNINO, F.; LOPEZ, M. Decoupling the physical and chemical effects of supplementary cementitious materials on strength and permeability: a multi-level approach. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 19-28, 2016.

ANEXO A – TABELAS DE RESULTADOS

Tabela 1A – Resistências à compressão médias e unitárias aos 28 e 91 dias
MPa.(kg_{cq}m³)⁻¹

Traço	ag/agl nominal (kg/kg)	fc28 dias (MPa)	fc91 dias (MPa)	Consumo de clínquer (kg/m ³)	fc28 unitária (MPa/kg)	fc91 unitária (MPa/kg)
REF	0,35	57,75	64,69	452	0,128	0,143
	0,50	35,94	43,71	333	0,108	0,131
	0,65	24,68	29,66	263	0,094	0,113
FC25	0,35	49,01	54,59	339	0,145	0,161
	0,50	32,42	39,60	250	0,130	0,158
	0,65	19,73	24,90	197	0,100	0,126
CCA25	0,35	71,95	82,75	339	0,213	0,244
	0,50	47,36	55,38	250	0,189	0,221
	0,65	25,18	31,51	197	0,128	0,160
CV25	0,35	61,02	74,71	339	0,180	0,221
	0,50	40,04	52,78	250	0,160	0,211
	0,65	25,18	31,91	197	0,128	0,162
FC10CV15	0,35	57,70	72,22	339	0,170	0,213
	0,50	36,00	45,83	250	0,144	0,183
	0,65	21,86	28,84	197	0,111	0,146
FC10CCA15	0,35	63,28	74,62	339	0,187	0,220
	0,50	40,67	52,30	250	0,163	0,209
	0,65	30,25	33,08	197	0,153	0,168
CV10CCA15	0,35	61,65	78,51	339	0,182	0,232
	0,50	43,69	55,86	250	0,175	0,223
	0,65	26,77	31,94	197	0,136	0,162
CV25CCA25	0,35	47,96	60,05	225	0,213	0,267
	0,50	33,39	44,42	166	0,201	0,267
	0,65	18,86	26,44	131	0,144	0,202
FC10	0,35	56,66	70,92	406	0,139	0,174
	0,50	44,83	51,92	299	0,150	0,173
	0,65	27,30	30,64	237	0,115	0,129
CCA15	0,35	61,10	73,71	383	0,159	0,192
	0,50	43,30	49,09	283	0,153	0,174
	0,65	29,85	33,23	223	0,134	0,149
CV10	0,35	57,87	78,09	406	0,142	0,192
	0,50	42,70	54,06	299	0,143	0,181
	0,65	28,33	37,87	237	0,119	0,160
CV15	0,35	59,08	72,68	384	0,154	0,189
	0,50	44,42	52,14	283	0,157	0,184
	0,65			224	0,123	0,160
		27,50	35,87			

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 2A – Resistências à compressão axial unitárias médias aos 28 e 91 dias

Traço	ag/ag (kg/kg)	fc ₂₈ unit. (MPa/kg)	fc ₂₈ unit. média (MPa/kg)	Índice 28d	I _{médio}	fc ₉₁ unit. (MPa/kg)	fc ₉₁ unit. média (MPa/kg)	Índice 91d	I _{médio}
REF	0,35	0,128		100		0,143		100	
	0,50	0,108	0,110	100	100	0,131	0,129	100	100
	0,65	0,094		100		0,113		100	
FC25	0,35	0,145		113		0,161		113	
	0,50	0,130	0,125	120	113	0,158	0,149	121	115
	0,65	0,100		107		0,126		112	
CCA25	0,35	0,213		166		0,244		171	
	0,50	0,190	0,177	176	160	0,222	0,209	169	161
	0,65	0,128		136		0,160		142	
CV25	0,35	0,180		141		0,221		154	
	0,50	0,161	0,156	149	142	0,212	0,198	161	153
	0,65	0,128		136		0,162		144	
FC10CV15	0,35	0,170		133		0,213		149	
	0,50	0,144	0,142	134	128	0,184	0,181	140	140
	0,65	0,111		118		0,146		130	
FC10CCA15	0,35	0,187		146		0,220		154	
	0,50	0,163	0,168	151	153	0,209	0,199	159	154
	0,65	0,153		164		0,168		149	
CV10CCA15	0,35	0,182		143		0,232		162	
	0,50	0,175	0,164	162	150	0,223	0,206	170	159
	0,65	0,136		145		0,162		144	
CV25CCA25	0,35	0,213		167		0,267		187	
	0,50	0,201	0,186	186	169	0,267	0,245	203	190
	0,65	0,144		154		0,202		179	
FC10	0,35	0,139		109		0,174		122	
	0,50	0,150	0,135	139	124	0,173	0,159	132	123
	0,65	0,115		123		0,129		115	
CCA15	0,35	0,159		125		0,192		134	
	0,50	0,153	0,149	142	136	0,174	0,172	132	133
	0,65	0,134		143		0,149		132	
CV10	0,35	0,142		111		0,192		134	
	0,50	0,143	0,135	132	124	0,181	0,177	138	138
	0,65	0,119		127		0,160		142	
CV15	0,35	0,154		120		0,189		132	
	0,50	0,157	0,145	146	132	0,184	0,178	140	138
	0,65	0,123		131		0,160		142	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3A – Teores de H e H_{unit} após 28 e 91 dias de hidratação para as misturas principais do estudo

Traço	ag/agl (kg/kg)	H (%)		H unitária (%/kg)	
		28 dias	91 dias	28 dias	91 dias
REF	0,35	24,66	25,49	27,31	28,22
	0,50	25,17	26,95	27,88	29,84
	0,65	27,98	31,02	30,98	34,35
FC25	0,35	20,47	22,65	31,35	34,69
	0,50	21,35	23,21	32,69	35,54
	0,65	22,57	24,23	34,56	37,10
CCA25	0,35	20,88	21,63	31,98	33,13
	0,50	22,38	23,56	34,28	36,08
	0,65	24,79	26,38	37,96	40,39
CV25	0,35	20,42	21,17	31,28	32,42
	0,50	21,72	24,02	33,27	36,78
	0,65	23,00	24,96	35,23	38,22
FC10CV15	0,35	19,71	21,07	30,19	32,27
	0,50	22,20	24,76	33,99	37,91
	0,65	23,59	24,17	36,13	37,01
FC10CCA15	0,35	20,28	20,35	31,05	31,92
	0,50	22,58	23,90	34,57	36,60
	0,65	22,91	24,53	35,09	37,57
CV10CCA15	0,35	20,34	21,90	31,14	33,54
	0,50	23,72	27,74	36,33	42,48
	0,65	24,75	25,85	37,91	39,58
CV25CCA25	0,35	16,62	18,80	41,23	46,64
	0,50	14,93	18,67	37,04	46,32
	0,65	17,50	22,59	43,42	56,06

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 4A – Índices e índices médios de água quimicamente combinada unitária (H_{unit}) após 28 e 91 dias de cura para as misturas principais do estudo

Traço	ag/agl (kg/kg)	H unitária (%/kg)		Hunit. Média 28d (%/kg)	Índice (28 dias)	Imédio	Hunit. Média 91d (%/kg)	Índice (91 dias)	Imédio
		28 dias	91 dias						
REF	0,35	27,31	28,22		100			100	
	0,50	27,88	29,84	28,72	100	100	30,81	100	100
	0,65	30,98	34,35		100			100	
FC25	0,35	31,35	34,69		115			123	
	0,50	32,69	35,54	32,87	120	120	35,78	126	127
	0,65	34,56	37,10		127			131	
CCA25	0,35	31,98	33,13		117			117	
	0,50	34,28	36,08	34,74	126	127	36,53	128	129
	0,65	37,96	40,39		139			143	
CV25	0,35	31,28	32,42		115			115	
	0,50	33,27	36,78	33,26	122	122	35,81	130	127
	0,65	35,23	38,22		129			135	
FC10CV15	0,35	30,19	32,27		111			114	
	0,50	33,99	37,91	33,44	124	122	35,73	134	127
	0,65	36,13	37,01		132			131	
FC10CCA15	0,35	31,05	31,92		114			113	
	0,50	34,57	36,60	33,57	127	123	35,36	130	125
	0,65	35,09	37,57		129			133	
CV10CCA15	0,35	31,14	33,54		114			119	
	0,50	36,33	42,48	35,13	133	129	38,53	150	137
	0,65	37,91	39,58		139			140	
CV25CCA25	0,35	41,23	46,64		151			165	
	0,50	37,04	46,32	40,57	136	149	49,67	164	176
	0,65	43,42	56,06		159			199	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 5A – Teores de CH e CH_{unit} após 28 e 91 dias de cura para as misturas principais do estudo

Traço	ag/agl (kg/kg)	CH (%)		CH unitário (%/kg)	
		28 dias	91 dias	28 dias	91 dias
REF	0,35	12,05	13,30	13,35	14,72
	0,50	15,51	18,84	17,18	20,87
	0,65	18,55	19,91	20,54	22,04
FC25	0,35	9,22	10,32	14,12	15,80
	0,50	11,93	13,99	18,27	21,42
	0,65	14,22	13,59	21,77	20,82
CCA25	0,35	6,77	6,65	10,37	10,18
	0,50	10,34	9,94	15,83	15,22
	0,65	12,09	10,53	18,52	16,13
CV25	0,35	8,20	7,26	12,56	11,11
	0,50	11,16	11,03	17,10	16,89
	0,65	13,68	11,66	20,95	17,86
FC10CV15	0,35	7,57	7,15	11,59	10,95
	0,50	11,54	10,35	17,67	15,84
	0,65	13,50	12,22	20,68	18,71
FC10CCA15	0,35	8,65	8,02	13,25	12,29
	0,50	10,72	9,60	16,41	14,70
	0,65	13,58	11,78	20,79	18,03
CV10CCA15	0,35	7,92	6,97	12,13	10,68
	0,50	10,02	9,39	15,34	14,38
	0,65	14,24	11,12	21,81	17,03
CV25CCA25	0,35	4,49	3,69	11,14	9,16
	0,50	3,74	3,29	9,27	8,17
	0,65	5,98	5,40	14,85	13,40

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 6A – Índices e índices médios de hidróxido de cálcio unitário (CH_{unit.}) após 28 e 91 dias de cura para as misturas principais do estudo

Traço	ag/agl (kg/kg)	CH unitário (%/kg)		CH _{unit} Médio 28d (%/kg)	Índice (28 dias)	Imédio	CH _{unit} Médio 91d (%/kg)	Índice (91 dias)	Imédio
		28 dias	91 dias						
REF	0,35	13,35	14,72		100			100	
	0,50	17,18	20,87	17,02	100	100	19,21	100	100
	0,65	20,54	22,04		100			100	
FC25	0,35	14,12	15,80		106			107	
	0,50	18,27	21,42	18,06	137	135	19,35	145	131
	0,65	21,77	20,82		163			141	
CCA25	0,35	10,37	10,18		78			69	
	0,50	15,83	15,22	14,91	119	112	13,84	103	94
	0,65	18,52	16,13		139			110	
CV25	0,35	12,56	11,11		94			75	
	0,50	17,10	16,89	16,87	128	126	15,29	115	104
	0,65	20,95	17,86		157			121	
FC10CV15	0,35	11,59	10,95		87			74	
	0,50	17,67	15,84	16,65	132	125	15,17	108	103
	0,65	20,68	18,71		155			127	
FC10CCA15	0,35	13,25	12,29		99			83	
	0,50	16,41	14,70	16,82	123	126	15,01	100	102
	0,65	20,79	18,03		156			122	
CV10CCA15	0,35	12,13	10,68		91			73	
	0,50	15,34	14,38	16,43	115	123	14,03	98	95
	0,65	21,81	17,03		163			116	
CV25CCA25	0,35	11,14	9,16		83			62	
	0,50	9,27	8,17	11,75	69	88	10,24	55	70
	0,65	14,85	13,40		111			91	

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 7A – Teores de carbonato de cálcio e carboaluminatos após 28 e 91 dias de cura para as misturas principais do estudo

Traço	ag/agl (kg/kg)	CaCO ₃ (%)		Carboaluminatos (%)	
		28 dias	91 dias	28 dias	91 dias
REF	0,35	8,61	10,22	7,21	7,40
	0,50	9,92	10,17	7,65	7,31
	0,65	9,93	11,16	7,74	7,79
FC25	0,35	27,51	21,50	7,22	7,21
	0,50	28,81	28,89	7,63	7,33
	0,65	29,57	31,38	7,28	7,41
CCA25	0,35	11,66	17,10	7,52	7,81
	0,50	12,42	12,60	7,47	7,43
	0,65	14,12	15,44	7,50	7,64
CV25	0,35	6,96	8,39	7,11	7,44
	0,50	8,02	9,48	7,62	7,23
	0,65	8,24	9,60	7,31	7,68
FC10CV15	0,35	17,15	15,13	7,28	7,29
	0,50	16,16	16,18	7,48	7,74
	0,65	16,48	17,97	7,49	7,75
FC10CCA15	0,35	20,24	20,59	7,46	7,53
	0,50	20,08	19,82	7,32	7,40
	0,65	20,57	22,85	7,31	7,61
CV10CCA15	0,35	11,10	10,44	7,50	7,30
	0,50	10,77	10,95	7,59	7,97
	0,65	10,57	11,58	7,52	7,77
CV25CCA25	0,35	9,38	7,69	7,53	7,43
	0,50	6,80	6,25	7,28	7,52
	0,65	10,45	9,60	7,43	7,91

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 8A – Efeitos sobre a resistência à compressão unitária para as resistências de 35 e 65 MPa aos 91 dias

Traço	fc (MPa)	ag/agl (kg/kg)	Con- sumo clínquer (kg/m ³)	fcunit (MPa/kg)	Efeito total	Efeito hi- dratação	Efeito físico	Efeito pozolâ- nico
					Índice	Índice	Índice	Índice
REF	35	0,524	299,36	0,117	100	100	-	-
	65	0,309	513,80	0,127	100	100	-	-
FC25	35	0,466	253,01	0,138	118	100	18	-
	65	0,248	429,47	0,151	120	100	20	-
CCA25	35	0,581	202,15	0,173	148	100	18	30
	65	0,404	292,70	0,222	176	100	20	56
CV25	35	0,573	205,02	0,171	146	100	18	28
	65	0,370	320,26	0,203	160	100	20	41
FC10CV15	35	0,538	218,58	0,160	137	100	18	19
	65	0,346	338,05	0,192	152	100	20	32
FC10CCA15	35	0,577	203,57	0,172	147	100	18	29
	65	0,363	321,15	0,202	160	100	20	40
CV10CCA15	35	0,583	201,45	0,174	149	100	18	31
	65	0,390	303,46	0,214	169	100	20	50
CV25CCA25	35	0,503	156,04	0,224	192	100	18	74
	65	0,288	276,23	0,235	186	100	20	66

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 9A – Efeitos sobre o teor de água quimicamente combinada em igualdade de resistências características (35 e 65 MPa) aos 91 dias

Traço	fc (MPa)	ag/agl (kg/kg)	Hunit (%/kg)	Efeito to- tal	Efeito hi- dratação	Efeito fí- sico	Efeito pozolâ- nico
				Índice	Índice	Índice	Índice
REF	35	0,524	31,30	100	100	-	-
	65	0,309	26,90	100	100	-	-
FC25	35	0,466	35,50	113	100	13	-
	65	0,248	33,75	125	100	25	-
CCA25	35	0,581	38,49	123	100	13	10
	65	0,404	34,21	127	100	25	2
CV25	35	0,573	37,22	119	100	13	6
	65	0,370	33,29	124	100	25	-1
FC10CV15	35	0,538	36,33	116	100	13	3
	65	0,346	33,30	124	100	25	-1
FC10CCA15	35	0,577	36,81	118	100	13	5
	65	0,363	32,78	122	100	25	-3
CV10CCA15	35	0,583	40,20	128	100	13	15
	65	0,390	36,31	135	100	25	10
CV25CCA25	35	0,503	49,77	159	100	13	46
	65	0,288	43,02	160	100	25	35

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 10A – Efeitos sobre o teor de hidróxido de cálcio em igualdade de resistências características (35 e 65 MPa) aos 91 dias

Traço	fc (MPa)	ag/agl (kg/kg)	CHunit (%/kg)	Efeito to- tal	Efeito hi- dratação	Efeito fí- sico	Efeito pozolâ- nico
				Índice	Índice	Índice	Índice
REF	35	0,524	19,80	100	100	-	-
	65	0,309	14,55	100	100	-	-
FC25	35	0,466	18,78	95	100	-5	-
	65	0,248	15,13	104	100	4	-
CCA25	35	0,581	15,45	78	100	-5	-17
	65	0,404	11,94	82	100	4	-22
CV25	35	0,573	16,93	86	100	-5	-9
	65	0,370	12,37	85	100	4	-19
FC10CV15	35	0,538	16,15	82	100	-5	-13
	65	0,346	12,18	84	100	4	-20
FC10CCA15	35	0,577	16,48	83	100	-5	-12
	65	0,363	12,39	85	100	4	-19
CV10CCA15	35	0,583	15,78	80	100	-5	-15
	65	0,390	11,70	80	100	4	-24
CV25CCA25	35	0,503	10,28	52	100	-5	-43
	65	0,288	7,24	50	100	4	-54

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 11A – Resultados de Absorção de água por imersão (A), índice de vazios (Iv), massa específica da amostra seca (ρ_s), massa específica da amostra saturada (ρ_{sat}) e massa específica real (ρ_r) das oito amostras principais do estudo após 91 dias de cura

Id.	Ag/agl	A (%)	Iv (%)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{sat} (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)
REF	0,35	2,87%	6,43%	2,25	2,31	2,40
	0,50	3,69%	8,32%	2,25	2,33	2,46
	0,65	4,44%	10,00%	2,25	2,35	2,50
FC25	0,35	3,53%	7,98%	2,26	2,35	2,46
	0,50	3,80%	8,64%	2,28	2,36	2,49
	0,65	4,77%	10,63%	2,23	2,33	2,49
CCA25	0,35	1,46%	3,37%	2,31	2,33	2,38
	0,50	2,56%	5,85%	2,28	2,35	2,43
	0,65	3,70%	8,27%	2,23	2,32	2,43
CV25	0,35	1,89%	4,37%	2,32	2,36	2,42
	0,50	2,63%	6,03%	2,29	2,35	2,43
	0,65	2,94%	6,69%	2,27	2,35	2,44
FC10CV15	0,35	1,03%	2,40%	2,34	2,36	2,40
	0,50	3,18%	7,28%	2,29	2,36	2,47
	0,65	3,97%	9,03%	2,27	2,37	2,50
FC10CCA15	0,35	1,00%	2,34%	2,33	2,36	2,39
	0,50	2,84%	6,52%	2,29	2,36	2,45
	0,65	3,25%	7,39%	2,27	2,34	2,46
CV10CCA15	0,35	2,02%	4,62%	2,30	2,35	2,41
	0,50	2,74%	6,11%	2,29	2,35	2,44
	0,65	3,57%	8,09%	2,26	2,34	2,48
CV25CCA25	0,35	2,25%	5,04%	2,24	2,29	2,36
	0,50	2,41%	5,45%	2,26	2,31	2,39
	0,65	2,98%	6,74%	2,27	2,33	2,43

Fonte: Elaborada pela autora (2019).