

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

Silvane Santos da Silva

**MICROESTRUTURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À
PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM CONCRETOS COM
SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND POR ALTOS TEORES DE
FÍLER CALCÁRIO E CINZA VOLANTE**

Santa Maria, RS
2023

Silvane Santos da Silva

**MICROESTRUTURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO
DE CLORETOS EM CONCRETOS COM SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO
PORTLAND POR ALTOS TEORES DE FÍLER CALCÁRIO E CINZA VOLANTE**

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

Orientador: Prof. Dr. Andre Lübeck
Coorientador: Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia

Santa Maria, RS
2023

Silva, Silvane
MICROESTRUTURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À
PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM CONCRETOS COM SUBSTITUIÇÃO DO
CIMENTO PORTLAND POR ALTOS TEORES DE FÍLER CALCÁRIO E
CINZA VOLANTE / Silvane Silva.- 2023.
215 p.; 30 cm

Orientador: Andre Lübeck
Coorientador: Geraldo Cechella Isaia
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2023

1. Adições minerais 2. Absorção de água 3. Penetração de
cloretos 4. Microestrutura 5. Limestone filler I.
Lübeck, Andre II. Cechella Isaia, Geraldo III. 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.

© 2023

Todos os direitos autorais reservados a **Silvane Santos da Silva**. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: silvaneengciv@hotmail.com

Declaro, SILVANE SILVA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Silvane Santos da Silva

**MICROESTRUTURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO
DE CLORETOS EM CONCRETOS COM SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO
PORTLAND POR ALTOS TEORES DE FÍLER CALCÁRIO E CINZA VOLANTE**

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

Aprovado em 29 de maio de 2023:

Andre Lübeck, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

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

Rodrigo Goettens da Silveira, Dr. (UFSM)

Cristiane Carine dos Santos, Dra. (UFSM)

Bóris Casanova Sokolovicz, Dr. (URI)

Juarez Hoppe Filho, Dr. (UFOB)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Seria impossível concretizar este trabalho sem a ajuda de muitas pessoas e instituições com muito trabalho prático e intelectual envolvidos. Agradeço de coração a todos que de uma forma direta ou indireta fizeram parte deste processo, em especial:

- Á Deus o dono da vida, por me proporcionar viver este desafio;
- Ao amor da minha vida, meu esposo, que foi o amigo mais certo nas horas incertas, principalmente durante o desenvolvimento do programa experimental no laboratório, mas muito mais que isso estar ao meu lado ao longo da jornada com paciência, entusiasmo, companheirismo e muito amor, sempre muito disposto a auxiliar mesmo não sendo a sua área de atuação, sempre deu um jeito para poder servir. Junto a nós, acompanhando todo este processo nosso querido e estimado pet, Puffynho que por vezes suportou a solidão;
- Aos meus familiares, meus pais Joaquim e Jussara da Silva, meus sogros Carlos e Eli Roza que em todo o tempo foram a base forte, sempre muito presentes em tudo;
- Ao meu orientador, professor, amigo, Doutor Andre Lübeck, gratidão, gratidão por tudo. Posso dizer que foste o meu porto seguro dentro do laboratório. Qualquer coisa que me incorria era o primeiro nome que me vinha a memória para me socorrer. Sempre muito atento, sábio e dinâmico em auxiliar no que estava ao seu alcance.
- Ao meu estimado coorientador, professor, Doutor Geraldo Cechella Isaia, pela oportunidade, dedicação e sabedoria compartilhada. Sempre muito presente, disposto e empenhado a apresentar a comunidade acadêmica um trabalho de relevância e impacto positivo para a sociedade. Gratidão por ser também além de orientador, este paizão que nos impulsiona a voar alto nos ares do conhecimento.
- Aos meus colegas, hoje mestres e doutores do GEPECON, pois foram indispensáveis na troca de conhecimento. Em especial ao hoje Doutor Gustavo Isaia, um amigo indescritível que o mestrado me agraciou e persiste até momento. Gratidão por todas as trocas vividas e por estar sempre presente e disposto em auxiliar. Aos colegas, doutores Cristina Feltrin e Rodrigo Silveira por todo o suporte no compartilhamento de materiais e ideias. Ao meu estimado amigo, Doutor Bóris Casanova, pelas infinitas conversas e dúvidas sanadas... Se hoje realizo este sonho, sou imensamente grata por ter me apresentado a tudo isso desde a minha graduação. Além da gratidão que tenho a todos os meus colegas do grupo, quero deixar claro, vocês defenderam e seguiram seus rumos, e como fui a última a defender do grupo, me senti por vezes solitária na rotina diária de pesquisas, fizeram muita falta de forma presencial!

- Aos meus queridos bolsistas e voluntários, que foram muitos durante este período, sendo indispensáveis na execução de todo o trabalho. Muito obrigada queridos, levo cada um de vocês eternamente guardados em meu coração.
- Aos meus amigos e colegas de profissão, Sérgio Petry e Henrique Kramer, parceiros para qualquer aventura no laboratório.
- À minha amiga maravilhosa, mestra Marina Copetti. Foi como um anjo no início de tudo lá no mestrado e atualmente segue presente sempre me impulsionando a alçar voos mais altos.
- Aos amigos abençoados que este período me presenteou: Cleene e Reinaldo, Vera, Juciele, Rodrigo e André, dentre tantos outros que só tive a honra de conviver por vivenciar esta experiência.
- Aos professores do PPGEC por todo o conhecimento transmitido;
- Aos membros da Banca Examinadora de Qualificação e de Defesa Final da Tese (Prof. Dr. Juarez Hoppe, Prof. Dr. Rodrigo Silveira, Prof. Dr. Cristiane Santos e Prof. Dr. Bóris Casanova), por terem aceitado o convite e engrandecer a pesquisa. Foi uma grande satisfação poder contar com a participação de vocês;
- À minha universidade do coração, URI – Santo Ângelo, na pessoa Prof. Mestre Gustavo Cantarelli e Técnico do LMCC, especialmente os técnicos Eduardo Chavez e o Pablo Mello, por disponibilizarem os seus laboratórios para a realização de parte do programa experimental;
- Ao meu mentor dos primeiros passos na vida acadêmica, e que me fez despertar o apressado pela pesquisa, professor e mestre na URI – Santo Ângelo, Nelson Seidler. Gratidão imensa pela sua sensibilidade e incentivo transmitido.
- Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) por ceder local e equipamentos bem como todo o suporte do corpo técnico disponível para auxiliar no que fosse necessário;
- À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) Luciane Iop, querida “Lu” que sempre foi muito competente e atenciosa;
- À Mariana Bassaco e a todos os seus colegas do LAPAN, pela simpatia, competência e disponibilidade nos laboratórios da Engenharia Química;
- À CAPES, CNPq e FAPERGS pelos recursos e bolsas disponibilizados;
- À UFSM por ter me proporcionado o Mestrado e Doutorado. Foi uma honra ter estudado nessa magnífica instituição.

DEDICATÓRIA

E lá se foram 42 meses de muito trabalho, dedicação, esforço, noites praticamente sem dormir, muito estudo, pesquisa, descobertas, frustrações, alegrias, tristezas, angústias, choro e mais choro, enfim, um misto de muitos sentimentos envolvidos para definir o que foi o tão temido e sonhado doutorado, que chega ao fim do seu ciclo, deixando a mim muito aprendizado.

Sozinha, dificilmente alcançaria grandes objetivos, mas com o auxílio daqueles que amamos e nos amam, se torna mais fácil.

Todo o empenho teve o propósito de adquirir conhecimento e compartilhar as descobertas, contribuindo para uma sociedade melhor. Mas dedico, de todo o meu coração, ao meu amado esposo Luis Carlos, deixando aqui registrado a minha grande satisfação em compartilhar a vida contigo e vivermos muitas aventuras. Gratidão, gratidão por toda a paciência e até mesmo suprimir os teus objetivos de vida do momento para viver os meus. Que após o término deste trabalho eu possa dar-te toda a atenção merecida até porque o débito está gigante.

Te amo!

“Precisamos ser pacientes, mas não ao ponto de perder o desejo; devemos ser ansiosos, mas não ao ponto de não sabermos esperar.” Max Lucado

RESUMO

MICROESTRUTURA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM CONCRETOS COM SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND POR ALTOS TEORES DE FÍLER CALCÁRIO E CINZA VOLANTE

AUTORA: Silvane Santos da Silva
ORIENTADOR: Andre Lübeck
COORIENTADOR: Geraldo Cechella Isaia

A utilização de materiais alternativos como as adições minerais (AM) está sendo estudada, evidenciada e ampliada dentro da indústria cimenteira, e na formulação de concretos. Essa demanda se dá em virtude dos impactos ambientais causados pela fabricação do clínquer, responsável por boa parte das emissões de CO₂. O setor vem se adaptando as novas exigências com a utilização de AM quimicamente inertes, ou ativas. Dentro deste âmbito, a presente tese teve por objetivo desenvolver concretos com altos teores de substituição de cimento Portland (CP), em misturas binárias de fíler calcário (FC) e ternárias de FC e cinza volante (CV), em teores de até 80% em massa. Visando produzir concretos com reduzido impacto ambiental, mas que, de igual modo, apresentem um desempenho adequado, foi realizado o estudo do empacotamento das partículas constituintes das misturas e através dessas, foi avaliado o desempenho mecânico em relação à compressão axial, nas idades de 28 e 91 dias, as propriedades microestruturais em pastas por meio de análises de DRX, TG/DTG, PIM e MEV, aos 91 dias de idade, ainda, algumas das principais propriedades referentes a durabilidade do concreto foram examinadas, como a absorção por capilaridade aos 91 dias de idade e a penetração de cloretos por imersão (EPCI) nas idades de 7, 14, 28, 91, 180 e 360 dias de idade. Foram desenvolvidas quatro misturas, com teores de FC de até 70% e CV de 10% em massa, com a utilização de aditivo superplastificante, o que propiciou a utilização de um fator água/ligante (a/al) de 0,25, com uma consistência na faixa de 100±20 mm, resultando em resistências à compressão axial da ordem de 52,0 a 88,5 MPa aos 91 dias de idade, destacando-se o desempenho da mistura 70FC10CV, pois apresentou uma resistência à compressão axial de 52,0 MPa, aos 91 dias, tendo em sua composição apenas 20% de CP. Já em relação as duas propriedades de durabilidade avaliadas (absorção de água e penetração de cloretos) observou-se acentuado aumento conforme o teor de substituição. Diante do exposto, as análises evidenciaram a possibilidade de elaboração de concretos com altos teores de FC iguais ou acima de 50%, desde que medidas cabíveis sejam utilizadas, como um rigoroso controle de produção e meio a qual estará inserido destacando ainda o indispensável uso de aditivo superplastificante.

Palavras-chave: Adições minerais. Absorção de água. Penetração de cloretos. Microestrutura. Fíler Calcário. Cinza volante.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE, WATER ABSORPTION AND RESISTANCE TO CHLORIDE PENETRATION IN CONCRETE WITH REPLACEMENT OF PORTLAND CEMENT WITH HIGH CONTENT OF LIMESTONE FILLER AND FLY ASH

AUTHOR: Silvane Santos da Silva

ADVISOR: Andre Lübeck

CO-ADVISOR: Geraldo Cechella Isaia

The use of alternative materials such as mineral additions (AM) is being studied, evidenced and expanded within the cement industry, and in the formulation of concrete. This demand is due to the environmental impacts caused by the manufacture of clinker, responsible for a large part of CO₂ emissions. The sector has been adapting to new requirements with the use of chemically inert or active AM. Within this scope, the present thesis aimed to develop concretes with high levels of replacement of Portland cement (PC), in binary mixtures of limestone filler (FC) and ternary mixtures of FC and fly ash (CV), in contents of up to 80% by mass. Aiming to produce concretes with reduced environmental impact, but which, at the same time, present an adequate performance, the study of the packing of the constituent particles of the mixtures was carried out and through these, the mechanical performance was evaluated in relation to the axial compression, at the ages of 28 and 91 days, the microstructural properties in pastes through analyzes of XRD, TG/DTG, PIM and SEM, at 91 days of age, still, some of the main properties referring to the durability of the concrete were examined, such as the absorption by capillarity at 91 days of age and chloride penetration by immersion (EPCI) at 7, 14, 28, 91, 180 and 360 days of age. Four mixtures were developed, with FC contents of up to 70% and CV of 10% by mass, with the use of a superplasticizer additive, which allowed the use of a water/binder (w/al) factor of 0.25, with a consistency in the range of 100±20 mm, resulting in resistances to axial compression of the order of 52.0 to 88.5 MPa at 91 days of age, highlighting the performance of the 70FC1 mixture 0CV, as it presented a resistance to axial compression of 52.0 MPa, at 91 days, having only 20% CP in its composition. In relation to the two evaluated durability properties (water absorption and chloride penetration) a sharp increase was observed according to the replacement content. In view of the above, the analyzes showed the possibility of making concrete with high FC levels equal to or above 50%, provided that appropriate measures are used, such as strict production control and the means to which it will be inserted, highlighting the indispensable use of superplasticizer additive.

Keywords: Mineral additions. Water absorption. Chloride penetration. Microstructure. Limestone filler. Fly gray.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1	Efeito do FC na resistência à compressão axial.	41
Figura 2.2	Efeito na resistência à compressão axial do FC na faixa de 15% a 45%.	42
Figura 2.3	Esquema da distribuição de partículas de um sistema contendo 100% de CP (a) e o sistema com 40% do CP substituído por uma AM (b)	44
Figura 2.4	Representação esquemática da hipótese sobre a majoração da hidratação do CP nas primeiras idades: (a) com AM inerte; (b) sem AM inerte.	45
Figura 2.5	Formação de compostos pela hidratação de CP com e sem substituição de FC.	46
Figura 2.6	Difratometria de raios-X para avaliação dos compostos formados a partir da hidratação de CP com e sem substituição de FC.	47
Figura 2.7	Principais polos geradores de cinzas na região sul do Brasil.	53
Figura 2.8	Modelagem das mudanças na hidratação do CP com o aumento da mistura de CV.	54
Figura 2.9	Resistência à compressão de concretos em função do teor de CV e idade.	55
Figura 2.10	Resistência unitária dada em função do fator a/al para as idades de 28 e 91 dias.	58
Figura 2.11	Resultados termogravimétricos.	63
Figura 2.12	Geometria da difração de raios X	64
Figura 2.13	Padrões de difração de raios X em baixo ângulo de difração	65
Figura 2.14	Difração de raio X nas pastas de cimento	66
Figura 2.15	DRX obtido para as diferentes composições após 28 dias de cura	67
Figura 2.16	Porosidade e intrusão total de mercúrio em argamassas extraídas de concreto.	68
Figura 2.17	Visão geral dos dados de PIM.	70
Figura 2.18	Efeito do teor de calcário sobre: (a) porosidade, e (b): diâmetro médio dos poros.	71
Figura 2.19	Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria e os sinais gerados.	72

Figura 2.20	Superfície de um grão de cimento após 4 horas de hidratação.	73
Figura 2.21	Micrografias das misturas com 100% de cimento Portland, 30% de FC e 70% de FC.	74
Figura 2.22	Micrografias. a) 50% de CP + 50% CV; b) 50% CP + 45% CV + 5% FC e c) 50% CP + 30% CV + 20%FC.	75
Figura 2.23	Efeito do FC e da CV na penetração de cloreto em concreto.	80
Figura 2.24	Empacotamento de partículas.	84
Figura 2.25	Espaço entre partículas da pasta – Inter Particle Spacing (IPS).	86
Figura 2.26	Distância entre os agregados - Maximum Paste Thickness (MPT).	86
Figura 2.27	Distribuição do tamanho de partículas no programa EMMA.	89

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Micrografia dos aglomerantes; a) CP, b) FC e c) CV.	98
Figura 3.2	Difratograma do CP.	99
Figura 3.3	Difratograma do FC.	100
Figura 3.4	Difratograma da CV.	100
Figura 3.5	Curva termogravimétrica do CPV-ARI.	102
Figura 3.6	Curva termogravimétrica do FC.	102
Figura 3.7	Curva termogravimétrica do CV.	103
Figura 3.8	Curvas granulométricas do CP, FC e CV	104
Figura 3.9	Distribuição do tamanho das partículas dos agregados miúdos.	106
Figura 3.10	Distribuição do tamanho das partículas do agregado graúdo.	106
Figura 3.11	Compatibilidade do CPV-ARI com o aditivo superplastificante MasterGlenium.	108
Figura 3.12	Curva de empacotamento mistura REF.	109
Figura 3.13	Curva de empacotamento mistura com 50% de cimento e 50% de fíler calcário (50FC).	110
Figura 3.14	Curva de empacotamento mistura com 40% de cimento e 60% de fíler calcário (60FC).	110
Figura 3.15	Curva de empacotamento mistura com 20% de cimento e 70% de fíler calcário e 10%CV (70FC10CV).	111
Figura 3.16	Intensidade de ligante (IL) versus a resistência à compressão aos 28 dias para dados internacionais, brasileiros e de mercado. As linhas	115

representam concretos com o mesmo teor total de ligantes, em kg.m^{-3} .

Figura 3.17	Amostras após o corte.	119
Figura 3.18	Etapas e períodos do pré-condicionamento.	119
Figura 3.19	Amostras em espaço com temperatura e umidade controladas.	120
Figura 3.20	Selagem amostras para a etapa de redistribuição da umidade.	121
Figura 3.21	Amostra preparada para o ensaio de absorção de água.	121
Figura 3.22	Ensaio de absorção de água em execução.	122

CAPÍTULO 4

Figura 4.1	Difratogramas das amostras aos 91 dias.	131
Figura 4.2	Gráficos TG/DTG da mistura REF aos 91 dias.	133
Figura 4.3	Gráficos TG/DTG da mistura 50FC aos 91 dias.	134
Figura 4.4	Gráficos TG/DTG da mistura 60FC aos 91 dias.	134
Figura 4.5	Gráficos TG/DTG da mistura 70FC10CV aos 91 dias.	135
Figura 4.6	Teor de água quimicamente combinada, Portlandita e carbonatos aos 91 dias.	136
Figura 4.7	MEV com EDS da mistura REF aos 91 dias.	141
Figura 4.8	MEV com EDS da mistura 50FC aos 91 dias.	142
Figura 4.9	MEV com EDS da mistura 60FC aos 91 dias.	143
Figura 4.10	MEV com EDS da mistura 70FC10CV aos 91 dias.	144
Figura 4.11	Porosidade (%).	149
Figura 4.12	Volume de intrusão (mL/g).	149
Figura 4.13	Área total de poros (m^2/g).	150
Figura 4.14	Diâmetro Crítico (μm).	151
Figura 4.15	Diâmetro Médio (μm).	151
Figura 4.16	Distribuição dos tamanhos de poros (μm).	152
Figura 4.17	Volume intrudido pelas faixas: A, B, C e D.	153
Figura 4.18	Resultados resistência à compressão axial aos 28 dias.	158
Figura 4.19	Resultados de resistência à compressão axial aos 91 dias.	160
Figura 4.20	Relação entre a absorção e a resistência à compressão aos 91 dias.	171
Figura 4.21	Penetração de Cloretos para a mistura REF dos 7 aos 360 dias.	172

Figura 4.22	Penetração de Cloretos para a mistura 50FC dos 7 aos 360 dias.	173
Figura 4.23	Penetração de Cloretos para a mistura 60FC dos 7 aos 360 dias.	173
Figura 4.24	Penetração de Cloretos para a mistura 70FC10CV dos 7 aos 360 dias.	174
Figura 4.25	Penetração de Cloretos aos 180 dias.	174
Figura 4.26	Relação entre Absorção de água e a Profundidade de Penetração de Cloretos aos 91 dias: a) REF+Misturas Binárias e b) REF+Misturas Ternárias.	176

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Siglas adotadas para as misturas estudadas.	91
Tabela 3.2	Ensaio/análise para caracterização do CP.	92
Tabela 3.3	Ensaio/análise para caracterização do FC.	93
Tabela 3.4	Ensaio/análise para caracterização do CV.	93
Tabela 3.5	Especificação das esferas metálicas do moinho.	95
Tabela 3.6	Composição química dos aglomerantes.	96
Tabela 3.7	Composição física dos aglomerantes.	97
Tabela 3.8	Caracterização por análise termodiferencial e termogravimétrica do CP.	101
Tabela 3.9	Perdas de massa e teores de Portlandita no CP.	101
Tabela 3.10	Tamanho das partículas do CP, FC e CV.	103
Tabela 3.11	Características físicas dos agregados.	105
Tabela 3.12	Características físicas e químicas do aditivo superplastificante.	107
Tabela 3.13	Traços unitários definitivos em massa.	113
Tabela 3.14	Consumo de materiais em kg por m ³ , aditivo em L.m-3.	113

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	Comparativo de teores de CaCO ₃ , CH, H ₂ O Combinada e Resistência à Compressão Axial aos 91 dias.	137
Tabela 4.2	Resistência média à compressão axial aos 28 e 91 dias.	155
Tabela 4.3	Análise estatística (ANOVA), 28 e 91 dias.	155
Tabela 4.4	Teste Tukey 28 e 91 dias.	156
Tabela 4.5	Comparações – idades (28 e 91 dias).	156
Tabela 4.6	Comparações – Misturas X Idade.	156
Tabela 4.7	Evolução da resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias.	162
Tabela 4.8	Intensidade de clínquer aos 28 e 91 dias.	163
Tabela 4.9	Intensidade de ligante (IL) aos 28 e 91 dias.	164
Tabela 4.10	Concretos convencionais.	165
Tabela 4.11	Resistência a compressão axial unitária (fcunit) aos 28 e 91 dias.	166

Tabela 4.12	Absorção de água aos 91 dias.	169
Tabela 4.13	ANOVA Absorção de água aos 91 dias.	169
Tabela 4.14	Teste Tukey Absorção de água aos 91 dias.	169
Tabela 4.15	Matriz de correlações para os dados de penetração de cloretos aos 360 dias.	177

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
1.1 OBJETIVOS.....	32
1.1.1 Objetivo geral	32
1.1.2 Objetivos específicos	32
1.2 JUSTIFICATIVA.....	32
1.3 ORIGINALIDADE DA PESQUISA.....	34
1.4 HIPÓTESE.....	36
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	36
2 AS INTERAÇÕES DO FILER CALCÁRIO E A CINZA VOLANTE NAS MISTURAS CIMENTÍCIAS	38
2.1 APRESENTAÇÃO.....	38
2.2 FILER CALCÁRIO.....	38
2.2.1 As atividades físico-químicas do filer calcário	42
2.2.1.1 <i>O efeito físico</i>	42
2.2.1.2 <i>O efeito de diluição</i>	43
2.2.1.3 <i>O efeito da nucleação heterogênea</i>	43
2.2.1.4 <i>O efeito nas reações de hidratação</i>	45
2.2.1.5 <i>O efeito da granulometria</i>	48
2.2.3 O filer calcário e os altos teores de substituição	49
2.3 CINZA VOLANTE.....	52
2.3.1 Misturas ternárias de filer calcário e cinza volante	57
2.4 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DO CONCRETO COM FC E CV.....	59
2.4.1 Análises térmicas	61
2.4.2 Difração de raios X	63
2.4.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio	67
2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	71
2.5 DURABILIDADE DO CONCRETO COM FC E CV.....	76
2.5.1 Absorção de água	76
2.5.2 Resistência à cloretos	78
2.5.3 Carbonatação do concreto	80
2.6 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS.....	83

2.6.1 Teorias de empacotamento	85
2.6.2 Software de empacotamento	88
3 METODOLOGIA	91
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	92
3.2 VARIÁVEIS DA PESQUISA.....	94
3.2.1 Variáveis qualitativas nominais independentes	94
3.2.2 Variáveis qualitativas ordinais	94
3.2.3 Variáveis quantitativas	94
3.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	95
3.3.1 Aglomerantes	95
3.3.1.1 <i>Composição química dos aglomerantes</i>	93
3.3.1.2 <i>Composição física dos aglomerantes</i>	97
3.3.1.3 <i>Difração de raios-X dos aglomerantes</i>	98
3.3.1.4 <i>Análise termogravimétrica dos aglomerantes</i>	100
3.3.1.5 <i>Composição granulométrica dos aglomerantes</i>	103
3.3.2 Agregados	105
3.3.3 Aditivo químico	107
3.3.3.1 <i>Verificação da otimização entre cimento e aditivo pelo método Marsh</i>	108
3.4 ESTUDO DO EMPACOTAMENTO E DOSAGEM.....	108
3.4.1 Empacotamento de partículas	108
3.4.2 Dosagem	112
3.5 ENSAIOS REALIZADOS EM CONCRETOS.....	114
3.5.1 Resistência à compressão axial	114
3.5.1.1 <i>Intensidade de clínquer</i>	114
3.5.1.2 <i>Resistência à compressão unitária</i>	116
3.5.2 Ensaio de penetração de cloretos por imersão (EPCI)	117
3.5.3 Absorção por capilaridade	118
3.5.4 Análise estatística e tratamento de dados	123
3.6 ANÁLISES REALIZADAS EM PASTA.....	124
3.6.1 Propriedades microestruturais	124
3.6.1.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	124
3.6.1.2 <i>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</i>	125
3.6.1.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	127
3.6.1.4 <i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)</i>	128

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	130
4.1 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS.....	130
4.1.1 Difração de Raios-X	130
4.1.2 Termogravimetria Analítica e Diferencial (DT/DTG)	132
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	140
4.1.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	147
4.2 ANÁLISES MECÂNICAS E DE DURABILIDADE.....	154
4.2.1 Resistência à compressão axial	154
4.2.1.1 <i>Análise estatística da resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias</i>	155
4.2.1.2 <i>Análise e discussão dos dados de resistência à compressão axial aos 28 dias</i>	157
4.2.1.3 <i>Análise e discussão dos dados de resistência à compressão axial aos 91 dias</i>	159
4.2.1.4 <i>Evolução da resistência à compressão axial</i>	161
4.2.1.5 <i>Intensidade de clínquer</i>	163
4.2.1.6 <i>Intensidade de ligante</i>	164
4.2.1.7 <i>Resistência à compressão axial unitária</i>	166
4.2.2 Absorção de Água	168
4.2.3 Resistência à Cloretos	172
5 CONCLUSÕES	179
5.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CONCRETOS.....	179
5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	180
5.3 RESISTÊNCIA À CLORETOS.....	180
5.4 MICROESTRUTURA.....	180
5.4.1 Difração de Raios-X	180
5.4.2 Termogravimetria Analítica e Diferencial (DT/DTG)	181
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	181
5.4.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	181
5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	182
5.6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	182
REFERÊNCIAS	185

1 INTRODUÇÃO

É impossível transitar pelas cidades sem ver o material concreto de alguma forma. Quando um material se torna tão integrado ao cotidiano, é importante analisar seus impactos ambientais para concluir se o mesmo é tão sustentável quanto é predominante (RAMEZANIANPOUR, 2014).

Em nível de sociedade, existe conscientização, se não plena bastante ampla, sobre a necessidade de cada setor contribuir para a sustentabilidade local ou regional, sob a ótica do Relatório da Comissão Brundtland que definiu os conceitos e as necessidades para uma sociedade sustentável, no documento *Our Common Future*, organizado pela ONU (ONU, 1987). Entretanto, o aumento da população mundial, que hoje atinge 7,8 bilhões de habitantes (WORLDMETERS, 2020), o elevado padrão de consumo da sociedade moderna, os avanços tecnológicos atuais, o declínio na disponibilidade de recursos naturais e seu impacto sobre os ecossistemas, tornam pequena a margem de ação dos agentes envolvidos na solução do desenvolvimento sustentável.

A manutenção e o aumento do padrão de vida da população têm demandado quantidades cada vez mais altas de matérias-primas, da ordem de 10 ton/hab-ano, podendo chegar até a 80 ton./hab-ano em algumas sociedades mais avançadas. Certamente que esta taxa não pode ser mantida por muito tempo porque a humanidade vive em um sistema fechado: a Terra. Algumas matérias-primas já são escassas, devendo ser exploradas em jazidas cada vez mais distantes ou menos nobres (AGOPYAN, V.; JOHN, V. M., 2011).

O setor de cimento conta com 91 fábricas no Brasil, e a produção anual no ano de 2021 foi de 65 milhões de toneladas estando o Brasil como 6º produtor mundial de cimento (PENNA, 2021; ALBUQUERQUE, 2022).

O consumo per capita brasileiro encontra-se em 260 kg/habitante-ano, menos da metade da média mundial (553 kg/habitante/ano) e bem abaixo de países em franco desenvolvimento ou já desenvolvidos. O elevado déficit habitacional e a precária base de infraestrutura exigem do Brasil a implementação de importantes programas de investimentos. Considerando o aumento populacional, em trajetória crescente prevista até meados de 2040, e sendo o cimento a base indispensável para a construção dessa infraestrutura, espera-se um aumento de produção do insumo nas próximas décadas. Conciliar esse crescimento com a redução das suas emissões de carbono é prioritário para o setor (ROADMAP, 2019).

Aproximadamente 90% das emissões de CO₂ provenientes da fabricação de cimento ocorrem durante a produção do clínquer, seja na descarbonatação da matéria-prima, seja com a

queima de combustíveis no interior do forno. Os esforços atuais são muitos, na tentativa de reduzir as emissões de gases de efeito estufa – (GEE) (MATOS, 2015).

Efetivamente, a indústria do cimento reconheceu a sua fragilidade por ser emissora de CO₂. A indústria mundial de cimento respondeu, em 2018, por 7% das emissões globais de gás carbônico, enquanto as indústrias cimenteiças do Brasil geraram 2,6% (ROADMAP, 2019). Destaca-se os bons resultados do Brasil, obtidos com a implantação de novos conceitos de sustentabilidade, com a percepção da necessidade de reduzir a vulnerabilidade do setor, de 564 kg de CO₂ por tonelada de cimento produzido, volume abaixo da média europeia, que é de 625 kg de CO₂, e da América do Norte, onde são gerados 734 kg de CO₂ por tonelada de cimento. A média mundial é de 633 kg de CO₂ para cada tonelada de cimento (PENNA, 2019).

Com a revisão da norma NBR 16697 (2018) do cimento Portland, ampliou-se a possibilidade de adições minerais ao clínquer. Passou-se a trabalhar com a possibilidade de uso de fíler calcário, saindo de teores até 15% para 25% na nova norma.

Para o período de 2030 e 2050, o volume de adições deverá aumentar, reduzindo o fator clínquer, ou seja, a quantidade de clínquer no conteúdo total de cimento, dos níveis atuais (em torno de 67%) para 59% em 2030 e para 52% em 2050. Assim, o fíler calcário encontra-se como uma das adições com potencial de mitigação de CO₂, pelos benefícios que pode trazer através da sua utilização como, a melhora da trabalhabilidade e efeito sinérgico quando utilizado com adições minerais ativas. Projeta-se um consumo de 16,4 Mt em 2030 e 33,5 Mt em 2050 de fíler calcário na produção do cimento (VISED, G.; PECHIO, M; BATTAGIN, 2019).

De acordo com John (2019), dados comprovam que é viável fazer concretos estruturais com 60-70% de fíler e 30-40% de clínquer e gipsita, usando tecnologia diferente da atual, que faz moagem conjunta de clínquer e fíler, que não controla granulometria, que não garante dispersão. Em 10-15 anos deverá haver no mercado cimentos do tipo LEAP (*Low Emission Advanced Performance* - tecnologia que combina fíler, projeto de distribuição de partículas e dispersão), com 50% de fíler, visando aproveitar melhor os recursos, com menos energia e menor pegada de CO₂.

Levando em consideração o exposto, o presente trabalho busca estudar a inclusão de níveis elevados de fíler calcário (FC), em substituições binárias com o cimento Portland (CP) e ternárias com cinza volante (CV), produtos regionais disponíveis em escala industrial para aproveitamento junto com o clínquer Portland. Pretende-se investigar algumas características microestruturais, propriedades mecânicas e durabilidade relacionadas a resistência à penetração

de cloretos e absorção de água, avaliando as transformações ocorridas quando são empregados altos teores de FC e CV.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi formular misturas de concretos com teores elevados de substituição de clínquer de CP, iguais ou superiores a 50% em massa, em misturas binárias (FC) e ternárias (FC e CV), avaliando o comportamento mecânico em relação a resistência à compressão axial, a microestrutura e as propriedades de durabilidade (absorção de água e resistência à penetração de cloretos).

1.1.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo geral deste trabalho, divide-se o mesmo nos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Formular misturas através de métodos de empacotamentos de partículas, para obtenção da máxima compacidade, com o emprego de FC em substituição ao clínquer de CP, em teores de pelo menos o dobro (50%) permitido pela norma brasileira;
- ✓ Avaliar o efeito da substituição parcial de cimento Portland por FC e FC+CV na evolução da resistência à compressão axial até a idade de X dias;
- ✓ Investigar a microestrutura das matrizes cimentícias binárias e ternárias, com ênfase nos compostos hidratados formados, teor de água quimicamente combinada, teor remanescente de portlandita e distribuição do tamanho dos poros;
- ✓ Identificar dentre as misturas formuladas qual proporcionou menor absorção capilar e investigar a durabilidade por meio do ensaio de penetração de cloretos, para observar os efeitos físicos.

1.2 JUSTIFICATIVA

É evidente que a mitigação dos gases do efeito estufa causados pela fabricação do cimento é proporcional à redução do teor de clínquer e aumento das adições minerais, sejam de qualquer fonte mineral ativa ou inerte, convencional ou não convencional, experimentalmente

comprovada (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A escolha das adições a serem incorporadas ao cimento ou em substituição ao mesmo, devem atender a critérios de disponibilidade e economicidade e, de preferência serem resíduos, subprodutos ou coprodutos de outros processos industriais, que apresentem baixa emissão de gases do efeito estufa (GEE), de preferência que tenham o menor balanço de emissão de CO₂.

Nas últimas décadas muitos esforços estão sendo realizados para que as emissões provenientes da fabricação do CP apresentem uma redução de valores acima de uma tonelada de CO₂ por tonelada de clínquer produzido, para valores médios de 0,8 ton. Para diminuir, ainda mais, essa relação restam duas grandes áreas de pesquisas que podem ser desenvolvidas para reduções adicionais nas emissões totais de CO₂: aumento do uso de AM de baixa emissão de CO₂ como substitutos parciais do clínquer Portland e o uso mais eficiente do clínquer Portland em argamassas e concretos, bem como a otimização na dosagem dos materiais utilizados, (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

As principais substituições são realizadas com adições minerais ativas como a escória de alto forno e a cinza volante em proporção entre 15-25%, enquanto as adições inertes como os FC não ultrapassam, em média, a 6%, quando existe possibilidade de aumentar o seu uso em teores iguais ou acima de 50%, em algumas aplicações. Se o nível de substituição de clínquer por adições minerais alcançasse o teor de 40%, poderiam ser evitadas 400 milhões de toneladas de emissões anuais de CO₂ (EDWARDS, 2015).

O emprego de métodos de empacotamento de partículas entre as frações finas dos materiais cimentícios com as mais grossas dos agregados, com uso de superplastificantes adequados, fíler calcário e reduzido conteúdo de água, podem diminuir o teor de clínquer com a manutenção do mesmo desempenho requerido para o concreto. Outra modalidade complementar é aumentar o nível de resistência característica à compressão do projeto estrutural com a correspondente redução do consumo total de concreto oportunizando maior sustentabilidade global para as estruturas.

Existem vários resíduos e subprodutos agrícolas e industriais que podem ser considerados adições minerais ativas ou inertes. Por exemplo, existem fíleres dos mais diversos tipos de acordo com a rocha matriz da qual provém (calcita, dolomita e aragonita), assim como pozolanas provenientes de biomassa (cinza de casca de arroz, cinza de óleo de palma, cinza de folha de bambu, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e cinza dos resíduos do milho), conforme é extensamente citado por Calmon (2017).

São poucos os trabalhos publicados nos últimos 10 anos sobre misturas binárias com fíler calcário em altos teores, bem como misturas ternárias de fíler calcário com pozolana

(PALM, et al., 2016; SILVA, P. R; BRITO, 2016; GITHACHURI E ALEXANDRE, 2013; ANTONI et al., 2012).

Em um estudo desenvolvido e publicado recentemente por Isaia e Rizzatti, (2020), avaliando concretos de alta resistência (CAR) com elevados teores de fíler calcário em misturas binárias e ternárias com cinza volante, em proporções de 50 a 80%, com reduzido fator a/al (0,25), obtiveram resistências à compressão variando de 51,8 a 87,8 MPa aos 91 dias de idade, bem como evidenciaram a possibilidade de elaborar um CAR, onde 80% do CP foi substituído por FC e CV através de baixos teores de clínquer (87 kg.m^{-3}) e água (104 L. m^{-3}).

Silva e Brito (2016) constataram o bom desempenho à durabilidade em misturas binárias com substituição de até 70% (em volume) de clínquer por fíler calcário e ternárias de 40% de cinza volante com 20% de fíler calcário, com exceção para as misturas com 60% e 70% de fíler calcário e cinza volante em misturas binárias e ternárias, que apresentaram maior carbonatação devido ao consumo da reserva alcalina.

Estudo similar foi realizado por Githachuri e Alexandre (2013) com três tipos distintos de cimento com fíler, em misturas binárias com escória de alto forno e cinza volante; em que as misturas com escória não apresentaram efeito adverso nas propriedades estudadas como permeabilidade a gases e resistência mecânica, entretanto com a cinza volante reduziu essa última devido a sua menor atividade pozolânica.

Já através das análises realizadas por Antoni et al., (2012), a utilização de misturas de fíler calcário e metacaulim em misturas ternárias com substituição de 45% do cimento, proporcionou aumento da resistência à compressão axial, e mesmo para as misturas com 60% de substituição do CP pelas AM, obtiveram 93% da resistência a compressão axial da mistura de controle.

Tendo em vista o exposto, na presente pesquisa será empregado fíler calcário e cinza volante, por serem adições minerais presentes no RS e, principalmente na região central do Estado, com grande disponibilidade, baixo custo e distâncias de transporte aceitáveis. Assim sendo, virá colaborar com a redução do impacto ambiental causado pela produção de CP, através da utilização de materiais alternativos.

1.3 ORIGINALIDADE DA PESQUISA

Entre as adições minerais inertes, as mais empregadas nas fábricas de cimento Portland são os fíleres calcários moídos juntamente com o clínquer, porque são encontrados em quase todos os lugares do mundo, tendo em vista que conferem boas características reológicas aos

concretos frescos e, principalmente, diminuem o custo por serem produtos baratos e de emissão de carbono relativamente baixa.

Na produção do cimento Portland, normas internacionais limitam o uso do fíler calcário entre 5% e 35%, dependendo do continente e da cultura tecnológica, com adições minerais inerte em moagem conjunta com o clínquer. Com o advento do concreto autoadensável os fíleres calcários foram incorporados ao concreto como adição ao clínquer e não em substituição, por causa da quantidade mínima de finos necessários para promover a coesão e espalhamento do concreto sem a ocorrência de segregação ou de exsudação.

Estudos atuais direcionam para o aumento do uso de fíler calcário em substituição ou adição ao cimento Portland em teores maiores que os previstos em normas, inclusive em misturas ternárias com pozolanas, no intuito de se obter concretos, com menor impacto ambiental e de custo unitário mais barato, sem perda de suas características de durabilidade.

O teor de FC no CP comum é bastante variável de acordo com a normalização de cada país ou região, conforme o nível ou cultura tecnológica. Assim, existem permissões para emprego do teor máximo, de 5% na Índia, de 25% no Brasil, de 15% no Canadá, Estados Unidos e China, de 20% na Austrália, de 25% na Argentina e de 35% na Europa e África do Sul. Observa-se que esses limites são elásticos, fazendo que, na média global de todos os tipos de CP internacionais, o teor seja de, apenas, 7% em média (WBCSD, 2007), mostrando muitas disparidades entre países e continentes, devido as suas visões distintas de pensar o CP do ponto de vista técnico ou sociocultural.

Levando em consideração a redução do impacto ambiental, a disponibilidade do FC e as informações evidenciadas em pesquisas como de Silva e Brito (2016), entre outros autores citados no item 1.1, desperta-se o interesse em analisar e evidenciar tais benefícios.

Assim, o presente projeto sobre o uso do fíler calcário juntamente com a CV em misturas binárias e ternárias, em níveis de substituição de até 80%, adquire caráter de relevância e originalidade pelos poucos estudos existentes, com a finalidade de melhor conhecer as características macro e microestruturais das pastas cimentícias, quando se utiliza teores elevados de FC para o uso em concreto estrutural. A relevância é sobrevalorizada porque se trata do uso de dois produtos regionais, com ampla utilização não só na construção civil como em outras áreas industriais.

1.4 HIPÓTESE

A fabricação de CP ocasiona considerável impacto ambiental através do processo de produção da principal matéria prima do CP, o clínquer, responsável por parcela considerável de gases como o CO₂ para a atmosfera. A utilização de materiais alternativos em sua substituição parcial, apresentam-se como uma solução viável. As adições minerais quimicamente inertes (FC) ou ativas (CV) tem se mostrado uma alternativa promissora a auxiliar na redução dos impactos ambientais.

A utilização de FC em altos teores tende a proporcionar além do efeito benéfico para a sustentabilidade, colaborar com as propriedades físico-químicas na produção de concretos com reduzido impacto ambiental e duráveis. Atua de maneira inerte, através do preenchimento (efeito fíler) e quimicamente com a formação de compostos nas fases AFm e AFt. Através do refinamento dos poros irá proporcionar o desenvolvimento de materiais mais duráveis (maior vida útil), ainda através da nucleação heterogênea contribuir na formação de produtos de hidratação.

Quando o FC é utilizado em conjunto com outras adições minerais como a CV irá proporcionar o efeito sinérgico, ambas atuando na estrutura cimentícia, melhorando sua estrutura, através do refinamento dos poros do concreto, formação de novos compostos resistentes (Carboaluminato Mono ou Hemi) que influenciarão na resistência mecânica e conseqüentemente na durabilidade das estruturas de concreto.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Tendo como premissa alcançar os objetivos propostos, o presente trabalho de pesquisa foi estruturado em 5 capítulos, apresentados a seguir:

O Capítulo 1 constitui, uma breve introdução ao tema, justificando os motivos do estudo e apresentando os objetivos, tanto gerais como específicos, originalidade da pesquisa e estrutura do trabalho;

No Capítulo 2 constitui-se a partir da pesquisa bibliográfica, uma abordagem dos aspectos relacionados ao fíler calcário em substituição ao cimento em níveis altos, a fim de produzir concretos com menor impacto ambiental, bem como apresentar os aspectos voltados a microestrutura e durabilidade deles.

No Capítulo 3 serão apresentados os materiais e métodos relacionados ao programa experimental do presente trabalho, descrevendo os procedimentos experimentais para a

execução da caracterização dos materiais e métodos técnicos utilizados para a condução das análises propostas.

No Capítulo 4 é apresentada a análise e discussões dos resultados obtidos, como a resistência à compressão, resistência à penetração de cloretos, absorção de água e microestruturais (DRX, TG/DTG, PIM e MEV).

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas a partir da coleta e análise dos dados ensaiados com a pesquisa.

2 INTERAÇÕES DO FÍLER CALCÁRIO E DA CINZA VOLANTE NAS MISTURAS CIMENTÍCIAS

2.1 APRESENTAÇÃO

Este capítulo realiza uma revisão sobre as adições minerais (fíler calcário e cinza volante), expondo sobre as principais modificações que ocorrem nas propriedades microestruturais das pastas cimentícias e de durabilidade como na absorção de água e na resistência à penetração de cloretos, assim como as interações das misturas binárias e ternárias destas duas adições minerais relacionando-as com fatores que influem no desempenho geral do concreto. Assim sendo, serão abordados os conceitos sobre a teoria do empacotamento de partículas, a qual será a base para a escolha da distribuição granulométrica que irá compor os traços de concreto estudados. Será apresentado o software EMMA (*Elkem Materials Mixture Analyzer*), como instrumento para viabilizar a escolha das distribuições granulométricas mais adequadas frente ao conceito de empacotamento de partículas.

2.2 FÍLER CALCÁRIO

Fíler é um material finamente moído, aproximadamente da mesma finura ou até mais fino que o cimento Portland e que graças as suas propriedades físicas, exerce um efeito benéfico em algumas propriedades do concreto como: trabalhabilidade, permeabilidade, capilaridade, exsudação e tendência à fissuração. Os fíleres, em geral, possuem baixíssima reatividade, desta forma são considerados quimicamente inertes, mas isso não é uma desvantagem, caso eles possuam algumas características hidráulicas ou reajam de maneira não prejudicial com os produtos da pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016).

Os fílers calcários encontram-se sob a forma de: a) *calcita*, carbonato de cálcio, com geometria cristalina trigonal-romboédrica, b) *dolomita*, carbonato de cálcio e magnésio, com sistema predominante de cristais romboédricos e; c) *aragonita*, carbonato de cálcio sob a forma de cristais ortorrômbicos metaestáveis sendo os dois primeiros mais utilizados. (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

A produção mundial de fíler calcário no ano de 2020 foi de 420 milhões de toneladas (USGS, 2021). O Brasil, correspondeu no ano de 2021 a produção de 54,52 milhões de toneladas de reservas lavráveis, deste total, o estado do Rio Grande do Sul foi responsável por produzir 4,4 milhões de toneladas, tendo a indústria do cimento e a agricultura como os maiores

destinos deste mineral moído sob a forma de FC (ABRACAL, 2022). Os municípios no RS que possuem maior quantidade de reservas comercializadas são Caçapava do Sul (2,5 milhões de ton), Pinheiro Machado (0,7 milhões de ton) e Candiota (0,4 milhões de ton) (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM), 2019).

As rochas calcárias são, entre as sedimentares, as mais abundantes na crosta terrestre, e ocorrem com mais frequência entre as latitudes 30°N e 30°S, nas Américas, Europa, Índia, Rússia e Japão, entre outras regiões (WORLDATELAS, 2017).

O fíler calcário (FC) é um material carbonático obtido após moagem da rocha calcária. Segundo Sampaio e Almeida (2016) talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto o calcário e o dolomito, usadas para a produção do cimento Portland, cal para argamassas, vários produtos para a construção civil à base de fíleres, concretos autoadensáveis, com fibras, pavimento de asfaltos, corretivo de solos, entre outras aplicações, (USGS, 2021).

Para a obtenção do Cimento Portland, dependendo da cultura tecnológica e do continente, as Adições Minererais inertes são moídas de forma conjunta com o clínquer nas indústrias, com teores de adições conforme normativa de cada local.

Existe a possibilidade da moagem em separado do FC, o que pode resultar em partículas mais finas que as do CP. Caso a substituição seja em igualdade de massa, há pequeno aumento no volume de pasta devido a maior massa específica do CP, melhorando o seu comportamento reológico, o que permite reduzir, em parte, o fator a/al e, por meio do efeito de nucleação, aumentar o teor de hidratação nas idades iniciais (JOHN et al., 2018). Esse comportamento pode proporcionar benefícios ou pequena redução de desempenho, para teores de FC que não superem 20% de substituição do CP (DE WEERDT, 2007).

Estudos apontam para o papel da granulometria do fíler por ocasião da sua substituição no clínquer, indicando que a medida que a finura do fíler aumenta, melhoram as propriedades mecânicas concreto bem como, alterações/modificações nas reações de hidratação, (Kumar et al., 2013; Sun et al., 2013). No entanto outros estudos indicam que este ganho ocorre na faixa de 5% a 10% de adição e em idades precoces (TSIVILIS et al., 1999).

O efeito físico apresenta-se como função da granulometria, ou seja, à medida que a área específica aumenta a contribuição nas propriedades do concreto também aumentam (SOROKA; SETTER, 1977).

Alguns autores como Tsivilis e Asprogerakas (2010) citam um nível de substituição entre 10% e 20% de FC em concretos, relatando que neste intervalo há um desempenho técnico adequado, muito semelhante com as características das misturas elaboradas somente com CP. É relatada um aumento da eficiência do FC na fase de ligação pasta/agregado, devido ao seu

tamanho de partícula mais fino, a esta contribuição denomina-se: “efeito fíler”. Entre os vários benefícios advindos deste efeito pode-se destacar: a redução na demanda de água, da exsudação e, nos concretos endurecidos, o bloqueio dos poros capilares reduzindo a penetração de agentes agressivos (TSIVILIS e ASPROGERAKAS, 2010).

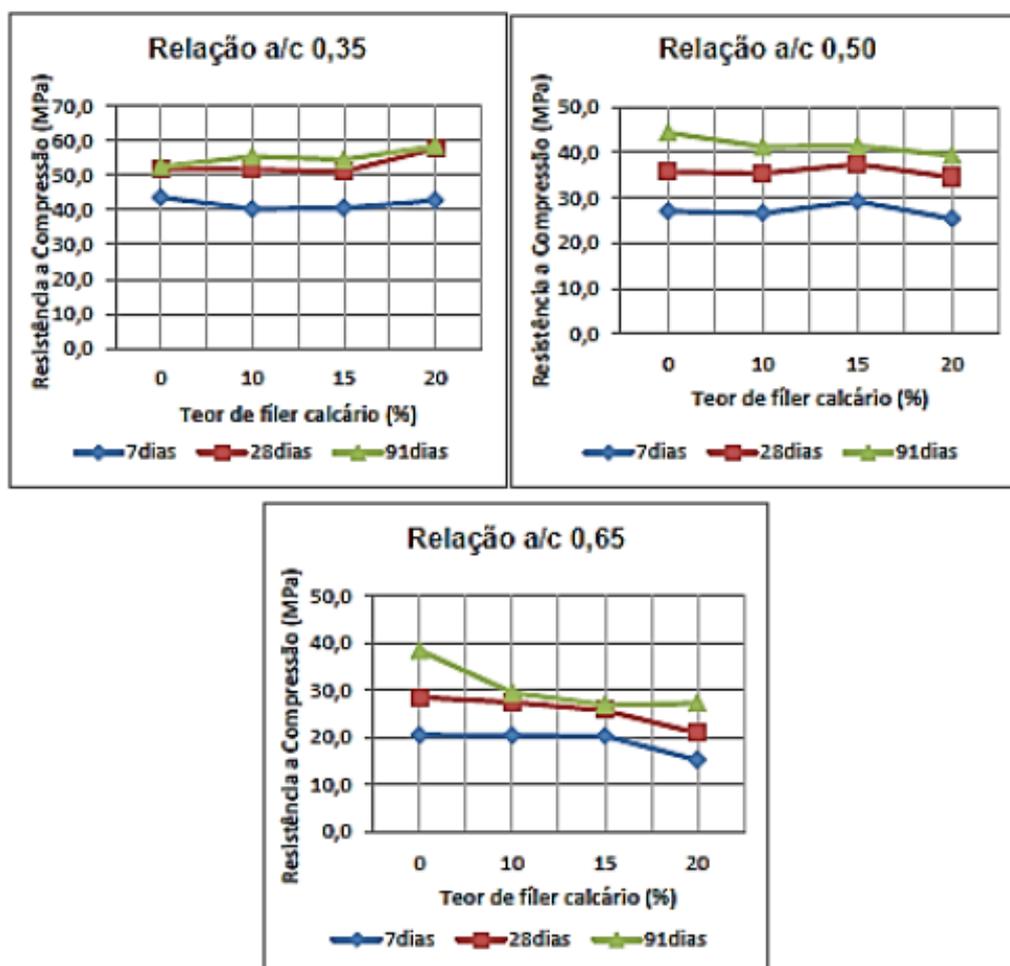
Ensaio de Lothenbach et al. (2008) demonstraram a contribuição do efeito físico/químico do fíler na resistência do concreto através da diminuição da porosidade. Conforme os autores, a presença de calcário (fíler) contribui para a formação de monocarboaluminatos que vem a estabilizar a etringita. Com a estabilização da etringita, na presença de calcário, ocorre um aumento de volume das fases hidratadas levando a redução da porosidade como um todo.

Ainda no campo da contribuição do fíler para a resistência à compressão do concreto, vários estudos apontam nesta direção. Soroka e Setter (1977) em seu estudo apontaram um incremento da resistência à compressão mesmo com o aumento da substituição de fíler na massa de cimento. Os autores indicam que o ganho de resistência ocorreu, preponderantemente, por efeito físico, ou seja, por diminuição das dimensões da estrutura dos poros.

Outra pesquisa que aponta para a contribuição do fíler no aumento da resistência de concretos e argamassas foi realizada por Daminieli (2013). Neste caso foram utilizados 15 tipos diferentes de fíleres com dois tipos de cimentos sem adições, em argamassas para uma mesma relação água/ligante de 0,5. A substituição dos fíleres foi de 50% em relação a massa de cimento. Tendo em vista a importância da granulometria do fíler quanto ao efeito físico, foi levado em conta por Daminieli (2013) o princípio do empacotamento de partículas, sendo estudados diferentes agregados com diversas faixas granulométricas. O estudo chegou à conclusão de que todas as adições de fíler resultaram em resistências superiores as argamassas de referência.

Feltrin (2016) estudou substituições de 10, 15 e 20% de fíler calcário em relações a/al de 0,35, 0,50 e 0,65, mantendo-se a trabalhabilidade constante, como apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Efeito do FC na resistência à compressão axial.

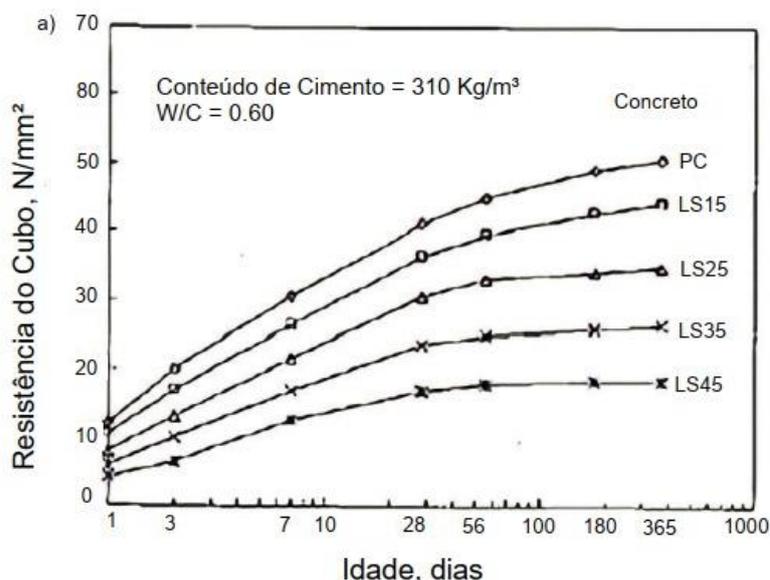


Fonte: Feltrin et al. (2016).

Observa-se que à medida que o fator a/g diminui, a resistência à compressão aumenta, da mesma forma com o aumento do teor de FC. No fator a/al 0,50, existe uma equivalência e para o fator 0,65, ocorre uma diminuição da resistência à compressão com o aumento do teor de FC.

Em contrapartida aos resultados obtidos por Feltrin et al. (2016), autores como Dhir et al. (2007), evidenciaram em sua pesquisa que a resistência à compressão diminui com níveis de substituição do CP por FC na faixa de 15% a 45% em todas as idades como pode ser observado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Efeito na resistência à compressão axial do FC na faixa de 15% a 45%.



Fonte: Dhir et al. (2007).

A adição de fíler calcário desponta como uma importante prática na mitigação do CO₂, no processo de fabricação do cimento já que evita a descarbonatação, reduz a emissão relativa aos combustíveis, ao mesmo tempo que, reduz o consumo de energia elétrica nas operações de moagem. Quando adicionado ao concreto, proporciona mais trabalhabilidade (BATAGGIN, A. F.; SILVA, 2019).

2.2.1 As atividades físico-químicas do fíler calcário

2.2.1.1 O efeito físico

O FC, por ser considerado praticamente inerte e, geralmente, possuir alta superfície específica, exerce baixa interferência sobre as reações de hidratação do clínquer, entretanto, apresenta papel muito importante na microestrutura dos materiais cimentícios, por meio de efeitos físicos, especialmente quando moído conjuntamente na fabricação de CP resultando em um aumento da sua finura. Conforme Courard et al. (2018), o FC pode ser denominado de AM ou material cimentício suplementar quando apresentar superfície específica maior do que 4,00 m²/g.

O efeito físico é considerado quando a mera presença de material cimentício suplementar, ou mesmo uma AM inerte, interfere nas reações de hidratação do clínquer por meio do potencial elétrico superficial (BERODIER e SCRIVENER, 2015; SCRIVENER *et al.*

2015), também denominado potencial zeta. Segundo esses autores, este efeito apresenta dois componentes: a) o efeito diluição, para um mesmo fator a/al, provocando mais espaços para a formação de compostos hidratados e, portanto, maior grau de hidratação do que nas misturas sem substituição; b) maior quantidade de locais de nucleação provocada pela maior superfície específica dos materiais cimentícios, para a formação dos compostos hidratados. Embora este segundo efeito seja menor que o primeiro, para adições minerais muito finas como a sílica ativa, provoca uma aceleração relevante na hidratação do clínquer.

2.2.1.2 O efeito de diluição

A diluição, ocorre por ocasião da substituição de partículas de um material mais reativo, por outras de menor reatividade e/ou inerte, podendo causar efeitos negativos sobre a durabilidade e desempenho mecânico (IRASSAR, 2009) devido à diminuição no teor de CP, aumentando a relação água/cimento efetiva (IRASSAR *et al.* 2015). Como consequência, ocorre a diminuição dos produtos de hidratação, resultando na minoração da resistência à compressão do concreto em todas as idades. Com isso há uma redução das vantagens oriundas das contribuições de natureza física do FC por ocasião de substituições acima dos 5% (AQEL e PANESAR, 2016). A substituição de FC abaixo de 5%, geralmente, não causam diminuição no desempenho do concreto conforme Hawkins *et al.* (2005).

Dentro de certos limites o aumento da finura do clínquer pode compensar o efeito de diluição porque o FC possui densidades entre 2,6 e 2,7 g.cm⁻³ e sua substituição, em igualdade de massa, contribui para o incremento do volume de pasta, bem como para a distância de separação entre partículas. Assim, parcialmente, são explicadas as melhorias no comportamento reológico do concreto, o que contribui para redução do fator a/al para uma trabalhabilidade constante, ajudando a compensar os efeitos negativos da diluição (HAWKINS *et al.* 2005).

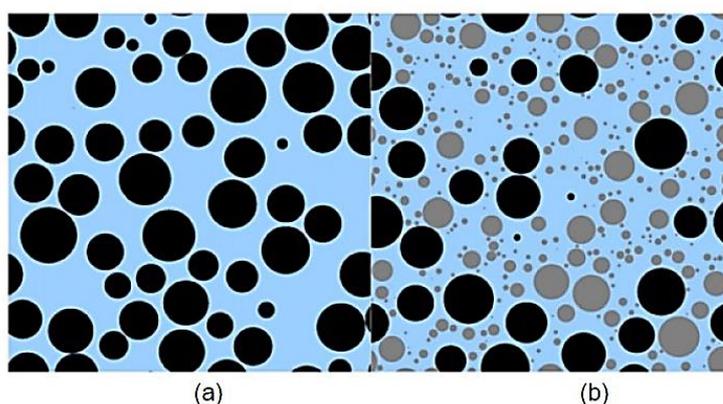
2.2.1.3 O efeito da nucleação heterogênea

A presença do FC modifica a cinética das reações dos grãos de CP, contribuindo para o grau de hidratação nas primeiras idades (KADRI e DUVAL, 2002). Assim sendo, a nucleação heterogênea ocorre pela presença do FC, causada pelo menor tamanho das partículas que, ao preencherem os vazios, tendem a aumentar a densidade da mistura e contribuir para formação de pontos de nucleação para os produtos de hidratação. Desta forma o crescimento dos cristais ocorre não somente a partir da superfície dos grãos de CP, mas, também, na superfície do FC,

resultando em um aumento nas reações e modificação na tipologia dos produtos de hidratação formados. A partir da diminuição dos espaços, ocorre a formação de cristais menores ao invés de um reduzido número de cristais de tamanho grande (HEMALATHA e SANTHANAM, 2018; MEHDIPOUR et al. 2017).

A Figura 2.3, exemplifica a nucleação heterogênea baseada em dois fatores principais: a) maior espaço para alojar a formação de produtos de hidratação oriundos da troca dos grãos de CP por FC que possuem tamanhos menores de partículas; b) disponibilização da superfície dos grãos de FC como local onde há a precipitação e crescimento dos hidratos (Scrivener et al. 2015).

Figura 2.3 - Esquema da distribuição de partículas de um sistema contendo 100% de CP (a) e o sistema com 40% do CP substituído por uma AM (b)

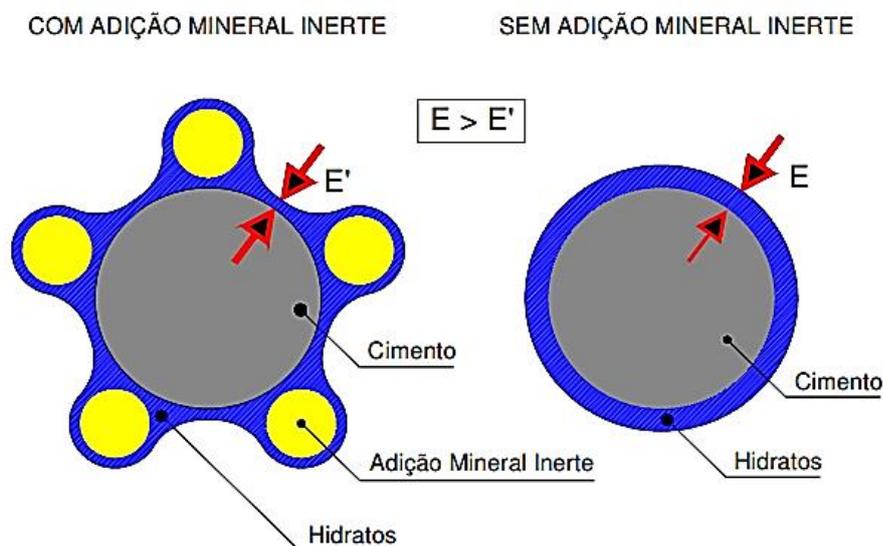


Fonte: Scrivener et al. (2015).

A nucleação heterogênea constitui-se em um processo basicamente físico que conduz a ativação química da hidratação do CP, que ocorre pela precipitação dos hidratos sob as partículas de adição, catalisando assim o processo de hidratação (*nucleação*), pois reduz a barreira energética necessária para a ocorrência das reações químicas (LAWRENCE et al. 2003).

O mecanismo da nucleação heterogênea, avaliado por Lawrence et al. (2003) é visualizado na Figura 2.4, onde a menor espessura das películas formadas ao redor dos grãos de CP na presença de AM inerte, facilita a hidratação da camada subjacente (*anidra*). Desta forma, devido à menor espessura da camada de hidratos formados, bem como a proximidade das partículas de AM inerte com as partículas de CP, resulta no aumento na taxa de hidratação.

Figura 2.4 - Representação esquemática da hipótese sobre a majoração da hidratação do CP nas primeiras idades: (a) com AM inerte; (b) sem AM inerte.



Fonte: Lawrence et al. (2003).

O estudo de Lawrence et al. (2003), apesar de coerente, constitui-se em um modelo que simplifica o fenômeno, visto que não considera, entre outros aspectos, a maior ou menor afinidade entre os grãos de CP e as partículas de FC. Além do aspecto relacionado com afinidade química e cristalográfica entre os dois tipos de partículas, o modelo não considera a tensão superficial inicial gerada na interface dos grãos de CP que se relacionam com as características do meio aquoso como densidade, pH, teor de álcalis, entre outros.

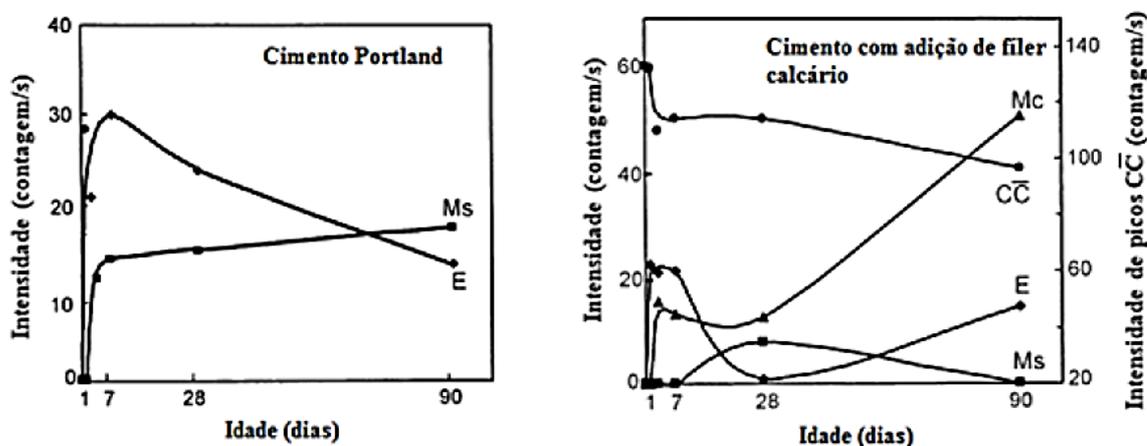
2.2.1.4 O efeito nas reações de hidratação

No caso do FC, diferente das pozolanas, o efeito químico não decorre de atividade pozolânica, mas sim pela interação entre o FC ($CaCO_3$) e a alumina presente no CP, principalmente, no C_3A . Desta interação decorre a formação de uma nova fase denominada de monocarboaluminato hidratado. Battagin (2017) e Bonavetti et al. (2003) reforçam esta afirmação lembrando que, apesar do FC ser um material que interage de maneira física com o CP, apresenta, também, certa reatividade química ao participar da reação para a formação de monocarboaluminatos. Bentz (2006) cita que esta formação ocorre pela diminuição na formação do monosulfoaluminato (*fase AFm*) que se constitui na fase normalmente formada na hidratação do CP. Logo, o FC tendo a estabilizar a etringita.

Nos demais aspectos, as reações de hidratação do CP ocorrem de maneira normal, ou seja, a hidratação dos silicatos para formação do C-S-H e da portlandita. Contudo há uma aceleração na formação da etringita por ocasião da presença do FC, sendo que a formação da fase AFm (*monosulfoaluminato*) passa a ser adiada ou não ocorre, tendo em vista a grande concentração de carbonato de cálcio no sistema cimentício (BONAVETTI et al. 2001). A cinética desta mudança em relação aos CPs sem adição ocorre em função da troca de alguns íons sulfato por íons carbonato quando da hidratação do C₃A de acordo com Vernet e Noworyta (1992).

Para melhor entendimento sobre as mudanças decorrentes da incorporação de FC na hidratação, Bonavetti et al. (2001) realizaram um programa experimental que consistiu na avaliação dos compostos em pastas de CP, por um período de 90 dias. Foram elaboradas duas pastas, a primeira somente de CP, e a segunda com 20% de substituição por FC. As pastas foram avaliadas por DRX, onde analisou-se a evolução da hidratação, Figura 2.5.

Figura 2.5 - Formação de compostos pela hidratação de CP com e sem substituição de FC.



MS = monossulfoaluminato, E = etringita, MC = monocarboaluminato, CC = carbonato de cálcio

Fonte: Bonavetti et al. (2001).

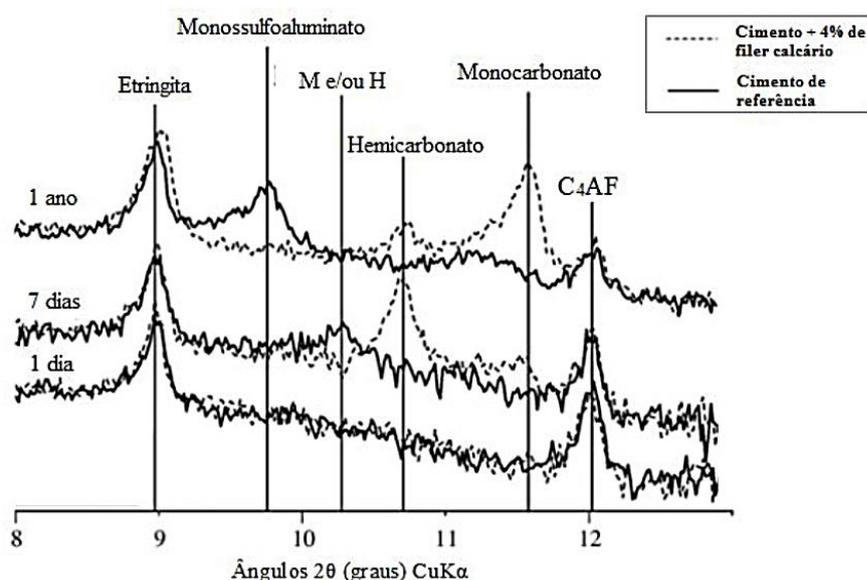
Em relação à pasta sem incorporação de FC foram constatados os produtos normalmente encontrados na hidratação do CP, ou seja, etringita e monossulfoaluminato oriundos da hidratação dos aluminatos. Foi observado aos 3 dias a transformação da etringita em monossulfoaluminato, o qual teve um progressivo incremento na concentração até os 90 dias. Em relação à pasta com 20% de FC, observou-se uma estabilidade da etringita até os 7 dias e, a transformação em monossulfoaluminato, ocorrendo de maneira tardia; sendo que o

monocarboaluminato teve sua presença detectada já aos 3 dias de idade (BONAVETTI et al. 2001).

Contudo somente a partir dos 28 dias de idade, houve um incremento considerável na concentração de monocarboaluminato, o qual se deu, conjuntamente, por uma redução do monossulfoaluminato. Os autores explicam que o incremento na concentração do composto monocarboaluminato deveu-se a maior disponibilidade de íons carbonato no sistema, sendo que os mesmos foram fornecidos pelo FC gerando, assim, a transformação de monossulfoaluminato em monocarboaluminato, tendo em vista que o segundo é mais estável que o primeiro. Com isso há uma reconversão do monossulfoaluminato em etringita, tendo em vista os íons sulfato liberados da decomposição do monossulfoaluminato (BONAVETTI et al. 2001)

Na mesma ideia dos autores citados anteriormente, Lothenbach et al. (2008) realizaram uma avaliação semelhante. Neste caso foi analisada a formação de novos compostos a partir da difração de raio X, onde foram comparados um CP de referência e outro denominado com a incorporação de 4% de FC, sendo constatada a diminuição na concentração de monossulfoaluminato em detrimento do monocarboaluminato em virtude da presença de FC, conforme pode ser observado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Difratomia de raios-X para avaliação dos compostos formados a partir da hidratação de CP com e sem substituição de FC.



Fonte: Lothenbach et al. (2008).

Além da formação do monocarboaluminato, é possível observar a formação de outro composto denominado de hemicarboaluminato. De acordo com Antoni (2013) o surgimento

desta nova fase ocorre devido a uma reduzida concentração de CaCO_3 no sistema. Contudo Ipavec et al. (2011), abordam que o composto possui a característica de se tornar instável na presença de elevadas concentrações de CaCO_3 , sendo possível constatá-lo em idades iniciais onde o teor de calcita é elevado, sendo que, posteriormente, é convertido em monocarboaluminato na medida em que a reação de hidratação avança.

Pode-se dizer que as fases carboaluminato hidratado (*mono e hemi*) são devidas a fatores que se relacionam com a quantidade de alumina no sistema cimentício, bem como pela finura do material carbonático. É possível observar, neste tipo de sistema, com a presença de fíler calcário, que a quantidade de monocarboaluminato possui um viés de alta em todas as idades, isto ocorre devido ao elevado teor de alumina no CP (BARKER e CORY, 1991). Tanto Hawkins et al. (2005) como Stark et al. (1999), constataram que o potencial reativo do FC neste tipo de reação ocorreu em granulometrias mais finas.

No caso da contribuição química do FC, as vantagens não se dão apenas pela formação de novos compostos hidratados como Carboaluminatos (*mono e hemi*), todavia pelo incremento que é dado ao volume final dos produtos hidratados, incremento este relacionado com a estabilização da Etringita a partir da formação do Monocarboaluminato, gerando com isso uma majoração do volume total da fase Hidratada e por consequência uma diminuição da porosidade do sistema, quando comparado com sistemas sem a presença do FC (LOTHENBACH et al. 2008).

2.2.1.5 O efeito da granulometria

As dimensões dos grãos e sua estrutura, caracterizados pela granulometria e superfície BET são uma das principais propriedades físicas que rege a reatividade do FC em misturas binárias, ternárias ou quaternárias em pastas cimentícias ou concretos. Estudos de Espining (2008) apontam para o destaque desta propriedade, cujas principais conclusões foram: a) a natureza física do melhor empacotamento, pela incorporação de FC, não só irá governar a fluidez do concreto mas, também, a resistência à compressão devido à matriz mais densa e melhor dispersão dos grãos de CP; b) o efeito da nucleação na resistência à compressão depende da afinidade do FC com os hidratos do CP, e aumenta com a finura e a área superficial específica do FC; c) o FC com maior área BET tende a diminuir a fluidez do concreto, aumentando a retração autógena, diminuindo a evaporação e, conseqüentemente, diminuindo a tendência à fissuração plástica o que propicia uma maior resistência à compressão; d) para um aumento da área BET da ordem de $1.000 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$, implica na necessidade de inclusão de água adicional na

ordem de 0,8% em massa para que a trabalhabilidade seja mantida, além de resultar em uma diminuição de 20% na retração plástica; f) a inclusão de água a fim de compensar um aumento da área BET (item b), traz um aumento na fissuração e uma diminuição na resistência mecânica.

Pode-se afirmar que existe uma correlação entre a finura e a potencialização dos efeitos físicos relacionados ao FC. Neste sentido Madani et al. (2016) constataram a influência positiva da utilização de FC ultrafinos na resistência à compressão dos concretos, sendo que, também, outras propriedades como durabilidade, permeabilidade aos cloretos e resistividade elétrica foram contempladas.

A resistência à compressão axial em diferentes idades, utilizando-se 5% de material ultrafino, com a finalidade de preenchimento na mistura, proporcionou um aumento da resistência, e as misturas que continham materiais de substituição de cimento com maiores áreas superficiais, superaram aquelas com partículas mais finas, aumentos estes na ordem de até 8%. Em contrapartida, em níveis de substituição superiores a 5%, observou-se decréscimo da resistência à compressão. Assim, os autores indicam que a área superficial do FC parece não ser um fator significativo no comportamento mecânico do concreto (MADANI et al., 2016).

Estudos apontam para o papel de destaque da granulometria do FC (KUMAR et al. 2013; SUN et al. 2013) indicando que, à medida que a finura do FC aumenta, melhoram as propriedades do concreto; no entanto, outros estudos, indicam que há ganho na faixa de 5% a 10% de incorporação e em idades precoces (TSIVILIS et al. 1999). Nesta mesma direção pode-se citar o trabalho de Lawrence et al. (2005), onde foi comparada a resistência à compressão de CPs com substituição por FC com obtenção de resistências à compressão muito próximas nas diversas idades de estudo (1, 2, 7, 28, 90 e 180 dias), sendo que houve uma correlação entre aumento da finura e aumento da resistência à compressão. Logo, a formação de carboaluminatos não interferiu de maneira significativa.

Tsivilis e Asprogerakas (2010) sugerem em seu estudo uma relação entre o FC e a interface pasta/agregado de uma mistura, através da melhora na eficiência de empacotamento das partículas tendo em vista o grau da finura (*efeito filer*). Este fenômeno leva a uma redução na demanda de água, reduzindo assim a exsudação no concreto, ajudando no bloqueio dos poros capilares e contribuindo para a redução da penetrabilidade de fluidos.

2.2.3 O filer calcário e os altos teores de substituição

Estudos realizados nos últimos trinta anos para investigar o desempenho do FC no CP mostram que os teores de substituição estão aumentando, embora existam controvérsias com

respeito ao comportamento reológico, desempenho mecânico e durabilidade, com resultados discrepantes (LOLLINI et al., 2014). Alguns estudos demonstram que concretos com baixo fator a/al ($< 0,4$) boa parte do CP continua sem hidratação, pois não há espaço para alojar os compostos de hidratação, especialmente a portlandita, desta forma o CP pode ser substituído por partículas mais econômicas como o FC (BENTZ, 2006; BONAVETTI et al., 2003).

À medida que o teor de FC aumenta na pasta de CP, sem controle granulométrico e de quantidade de água, o fator a/al aumenta e o desempenho diminui. Para melhorar esse comportamento é preciso diminuir a água, aumentar a mobilidade das misturas com superplastificantes e, principalmente, controlar o arranjo entre partículas para diminuir os vazios pelo aumento da compactação entre os grãos de CP e de FC, ou da pasta com os agregados. Segundo Fennis e Walraven (2012) é possível desenvolver concretos com baixa emissão de CO_2 , onde 50% do CP é substituído por AM, usando tecnologia de empacotamento de partículas na otimização das misturas.

John et al. (2018), apresentam uma nova visão a respeito da diminuição dos teores de clínquer ao proporem uma inovadora tecnologia. Ela se baseia em uma metodologia que propõe a utilização de baixos teores de clínquer e altos teores de FC, combinando o uso de dispersantes com a finalidade de redução do teor de água para assim compensar a diluição. O método já foi comprovado em áreas relevantes do concreto como na indústria de pré-fabricados e pré-moldados.

Na mesma ideia de John et al. (2018), Proske et al. (2013), colocam que o desempenho do concreto feito de CP com um teor de substituição de FC entre 20 e 35% em massa e fatores a/al comuns é crítico. Uma durabilidade desejável do concreto não pode ser alcançada, a menos que o fator a/al seja reduzido. Os princípios para o desenvolvimento de um concreto com clínquer reduzido (altos teores de FC) são descritos por Proske et al. (2013), da seguinte maneira: uso de superplastificante de alto desempenho e a otimização da densidade de empacotamento. Estes dois princípios permitem a redução da demanda de água e, portanto, simultaneamente, a minimização do teor de clínquer de CP.

Neste sentido a redução do fator a/al (necessária para concretos com alto teor FC) é limitada pelos requisitos das propriedades reológicas. Se o teor de água for reduzido, a viscosidade plástica do concreto geralmente aumentará. Proske et al. (2013), concluíram que a modificação na distribuição granulométrica do CP e, conseqüentemente, do concreto pode reduzir a viscosidade plástica em uma extensão aceitável, mesmo para concretos com baixo teor de água e alto teor de FC. Ainda no que tange a quantidade de água em concretos com elevados

teores de FC, os mesmos autores observaram, que todos os concretos elaborados com substituição de 50% de FC, em peso, tinham uma trabalhabilidade aceitável.

Palm et al. (2016), realizaram uma pesquisa sobre a utilização de altos teores de FC (> 50%) em substituição ao CP. Neste trabalho os autores estudaram as propriedades mecânicas, de durabilidade e características ecológicas dos concretos elaborados com altos teores de FC. Algumas das conclusões que chegaram:

a) os resultados mostram que concretos com CP contendo até 50% em peso de FC e um fator a/al de 0,35 podem ter propriedades suficientes para aplicação prática se uma supervisão rigorosa for assegurada. Além disso, esses concretos podem exibir propriedades mecânicas e de durabilidade comparáveis aos concretos tradicionais;

b) O fator a/al é o principal parâmetro para CPs com alto teor de FC. As propriedades mecânicas e de durabilidade dependem quase que exclusivamente deste parâmetro. No entanto, muitas propriedades de concreto no estado fresco e endurecido dependem fortemente das propriedades físicas, isto é, da área superficial específica BET e da composição química do FC;

c) Os resultados mostraram que o FC parece não ser totalmente inerte. A contribuição do FC para a resistência à compressão axial também é notável quando uma quantidade maior de clínquer de CP é substituída por FC;

d) Partes do FC devem ser moídas mais finas que o clínquer para servir como locais de nucleação e, portanto, melhorar o progresso da hidratação. Outras partes do FC devem ser mais grosseiras do que o clínquer para fornecer uma distribuição mais ampla do tamanho de partícula e, portanto, uma melhor densidade de empacotamento e menor demanda de água;

e) Todos os concretos feitos de CP com 50% em peso de FC e fator a/al de 0,35 tinham, pelo menos, uma resistência à compressão axial igual ou superior à das misturas de referência com fator a/al 0,50. Foi visível que, para CPs de proporção água/clínquer constantes com maior teor de FC, tenha ocorrido sistematicamente, uma resistência à compressão mais alta;

f) Para concretos com 50% de FC em peso, uma resistência à carbonatação semelhante ao concreto de referência foi obtida quando o fator a/al foi reduzido para 0,35;

g) Concretos com fator a/al 0,35 apresentaram coeficientes de migração em relação aos cloretos inferiores a $20 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, comparáveis com as duas misturas de referência;

h) A taxa de retração dos concretos com 50% em peso de FC é altamente dependente da qualidade do FC. A comparação das deformações por retração após 112 dias revela que a mistura com 50% de FC apresentava um valor de retração comparável aos dois concretos de referência;

i) O comportamento em relação à fluência dos concretos com 50% em peso de FC foi semelhante à da retração.

2.3 CINZA VOLANTE

A CV foi uma das primeiras adições minerais a ser utilizada pela indústria do CP. Seu uso remonta às primeiras décadas do século XX, tendo boa aceitação pelas suas qualidades, tais como: melhora na consistência do concreto, melhor resistência em relação aos íons cloreto, menor custo, entre outras. Aporta também benefícios ambientais relevantes como: aumento da vida útil das estruturas de concreto por meio da melhora da durabilidade, diminuição no consumo de energia e emissão de GEE, diminuição da quantidade de produtos de combustão a serem descartados em aterros, e conservação de outros recursos e matérias primas naturais (SIDDIQUE e KHAN, 2011).

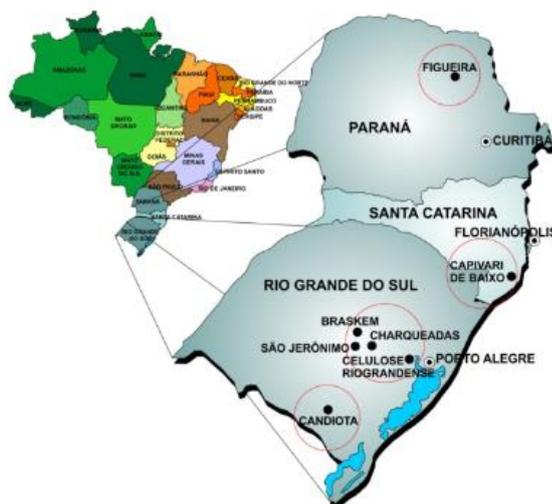
Pode-se dividir as CV em 2 categorias: a) as que possuem 15% ou menos de CaO, cuja denominação refere-se ao baixo teor de cálcio, classe F, sendo menos reativas; b) as que possuem entre 15% e 40% de CaO, sendo denominadas de alto teor de cálcio, mais reativas, classe C. Entre os maiores produtores mundiais destacam-se a China, Índia, Estados Unidos, Rússia, África do Sul e Reino Unido (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

No Brasil, no ano base de 2016, os estados do Rio Grande do Sul, Maranhão e Ceará foram os maiores produtores, com produção anual de 2,66 milhões de toneladas/ano. Da produção anual, o estado do Rio Grande do Sul foi responsável por 2,3 milhões de toneladas/ano (88,72% do total), com prospecção de aumento para 5,9 toneladas/ano. Na Figura 2.7, através do mapa é possível observar os principais polos geradores de cinzas na região sul do Brasil, (CIENITEC, 2016; CIRINO et al. 2021).

Por possuir uma concentração elevada de SiO_2 e Al_2O_3 e baixa quantidade de óxidos alcalinos, a CV produzida em Candiota possui adequado potencial para a utilização em concretos, argamassas e demais materiais cimentícios (PIRES e QUEROL, 2004).

No que diz respeito ao efeito pozolânico, a sílica amorfa da CV reage com a portlandita formando o C-S-H secundário, gerando um incremento no teor de água quimicamente combinada, diminuindo a relação Ca/Si e Ca/(Al+Si) levando a um aumento no teor de Al do sistema (GIRÃO et al., 2010).

Figura 2.7 – Principais polos geradores de cinzas na região sul do Brasil.



Fonte: CIENTEC (2016).

Lothenbach et al. (2011), realizaram estudos de modelagem termodinâmica com a finalidade de calcular os compostos formados com a incorporação de CV de baixo teor de CaO (classe F) em misturas de CP. Na Figura 2.8 podem ser observados resultados que indicam que reduzidas quantidades de CV são suficientes para a desestabilização da portlandita e formação de C-S-H adicional. Tendo em vista a grande quantidade de Al_2O_3 e o reduzido teor de SO_3 presentes na CV, ocorre uma diminuição da concentração de etringita e o aumento de monosulfoaluminato (fase AFm).

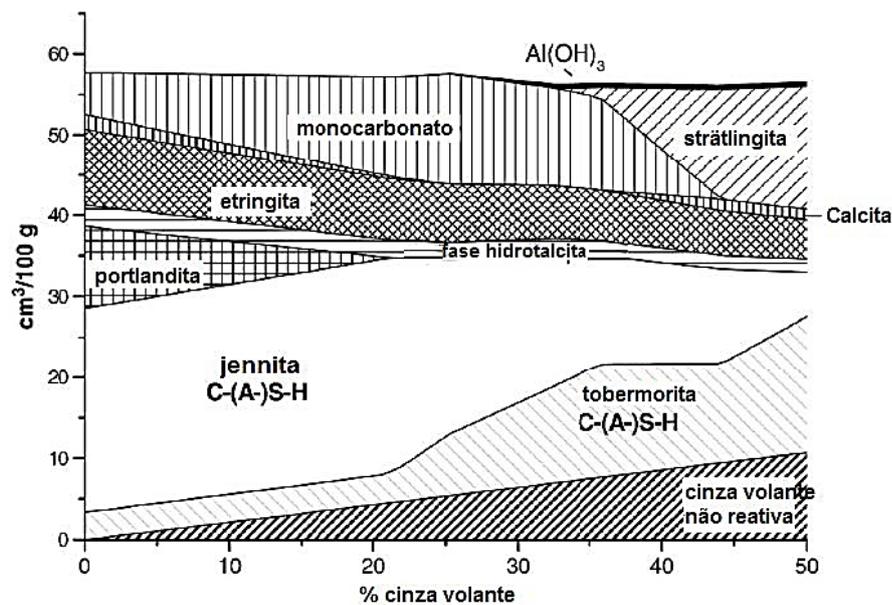
Existem dois parâmetros que contemplam a reatividade pozolânica: (1) a quantidade máxima de portlandita que a pozolana pode combinar; (2) e a taxa que essas combinações ocorrem.

A quantidade total de portlandita combinada depende: a) da natureza das fases ativas; b) do teor de pozolana; c) da quantidade de SiO_2 ; d) da relação portlandita/pozolana na mistura; e) do período de cura. Já a taxa de combinação depende: f) da área de superfície específica BET da pozolana; g) do fator a/al ; h) da temperatura (MASSAZZA, 1998).

As principais características que levam a CV a reduzir a demanda de água em misturas cimentícias são: a) finura; b) forma e teor de carbono; c) composição do tamanho do grão. Com o aumento na finura, tem-se uma diminuição no consumo de água que se deve a uma melhor composição entre os grãos de CP e CV. O “efeito rolamento de esferas” (partícula esférica da

CV) leva a uma diminuição na demanda de água. Por outro lado, pode haver um efeito colateral negativo na trabalhabilidade em misturas com CV por ocasião da absorção de água através de partículas de carbono porosas, nos casos em que as CV apresentarem um alto teor de carbono em sua composição química (NEVILLE, 2016).

Figura 2.8 - Modelagem das mudanças na hidratação do CP com o aumento de CV na mistura.



Fonte: Lothenbach et al. (2011).

A incorporação da CV em misturas cimentícias implica em uma melhora acentuada na densidade da pasta de CP e na microestrutura da zona de transição (entre matriz do ligante e agregado), devido à finura e à reatividade pozzolânica da CV (PAPADAKIS, 2000; SIDDIQUE e KHAN, 2011). O ganho de resistência à compressão com a idade de cura é alcançado como resultado do processo contínuo de refinamento de poros, devido à inclusão dos produtos de hidratação da CV na matriz cimentícia.

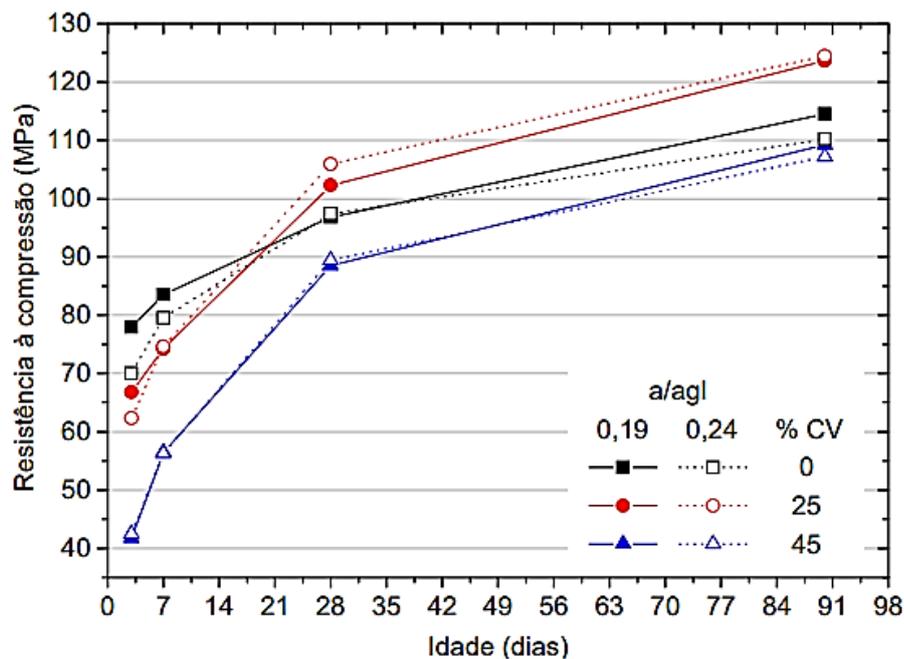
Mehta e Monteiro (2014) relatam que não foi constatado qualquer tipo de contribuição para o desenvolvimento da resistência em concretos com a incorporação de CV classe F até os 7 dias de idade. Somente foi constatado ganhos de resistência aos 28 dias de idade e além, para a grande maioria das CV com substituição de 30%, sendo que nestes casos a resistência alcançada foi similar a dos concretos de referência.

A sinergia entre os efeitos físicos e pozzolânicos tende a gerar um aumento na resistência à compressão axial e consequentemente na durabilidade dos compostos cimentícios com CV.

Quando a substituição se dá em teores até 40%, há um pequeno aumento da resistência à compressão nas idades iniciais, sendo constatado, também, um aumento em idades acima dos 28 dias (JAWED, 1991; LAWRENCE et al., 2005; NATH e SARKER, 2011).

Outro aspecto a ser observado refere-se à finura que se constitui em um importante fator que afeta a reatividade. Vários pesquisadores correlacionam, de forma direta, a finura de uma CV com sua reatividade, bem como a influência no desenvolvimento da resistência mecânica do concreto (COSTA e MASSAZZA, 1983; RAVINA, 1980). Poon et al. (2000), realizou um trabalho onde foi estudado o comportamento mecânico de concretos com substituição de 25% e 45% de CP por CV e baixos fatores a/al. Os valores foram obtidos a partir de cubos de concreto de 100 mm de aresta, conforme pode ser observado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Resistência à compressão de concretos em função do teor de CV e idade.



Fonte: Poon et al. (2000).

Conforme pode ser visto na Figura 2.9 os valores da resistência à compressão axial em relação aos concretos com teor de 25% de CV nas idades de 28 e 90 dias, foram maiores quando comparados aos concretos sem CV, sendo inferiores somente aos 3 e 7 dias de idade. Contudo ao analisar os concretos com teor de substituição de 45%, observa-se que os resultados da resistência à compressão foram inferiores em relação aos concretos sem CV. Conclui-se que os resultados estão em acordo com os estudos de Swamy (1990), o qual confirma a existência de

uma tendência para obtenção de resistências maiores para concretos com CV em relação a concretos de CP sem CV, embora este não seja o caso para todos os concretos.

Uma característica comum nos concretos sem CV é a lixiviação da portlandita formada durante a hidratação (SIDDIQUE e KHAN, 2011). Este fenômeno tem a característica de proporcionar a formação de canais acessíveis para a entrada de agentes agressivos. Por ocasião da incorporação da CV, ela interage com a portlandita produzindo hidratos de silicato e aluminato de cálcio do mesmo tipo ou similar aos formados na hidratação normal do CP, sendo que os produtos pozolânicos preenchem os vazios capilares reduzindo a difusão dos agentes agressivos como cloretos e sulfatos.

Em um estudo realizado por McCarthy e Dhir (2005) foi verificado o desempenho mecânico e durabilidade de misturas com teores até 45% de CV com baixo teor de CaO (classe F), em idades iniciais (28 dias), sendo o fator a/al variável. Os resultados foram promissores, mesmo com elevado teor de CV nos concretos. Foram constatadas diminuições de 20% e 40% nas taxas de permeabilidade ao ar dos concretos com CV. Semelhante Saha (2018), constatou uma diminuição no volume de vazios permeáveis a partir de um teor de substituição até 40% de CV classe F mantendo-se constante o fator a/al, tanto aos 28 como aos 180 dias.

Em um estudo conduzido por Hussain e Rasheeduzzafar (1994), 30% de CV foram incorporados a CPs com 14% de C_3A , tendo sido evidenciada melhoria na microestrutura do concreto endurecido e redução no tamanho dos poros de 240 μm para 166 μm . Por consequência, ocorreu uma diminuição no coeficiente de permeabilidade, sendo que a difusividade dos cloretos foi minorada em 5 vezes e a resistividade foi majorada em 2,2 vezes.

Em trabalho semelhante, Isaia (1995) trabalhando com ensaios de penetração de água demonstrou que um aumento de 25% para 50% no teor de CV implicou em uma diminuição de 50% no coeficiente de penetração (difusão) de água, considerando que a substituição da CV ocorreu em igualdade de fator a/al. O autor concluiu que a diminuição do coeficiente de penetração de água somente foi possível tendo em vista o refinamento dos poros e ao tamponamento dos poros maiores devido às reações pozolânicas e ao “efeito *fíler*” proporcionado pela CV. No que diz respeito à resistência mecânica, ocorreu uma diminuição da ordem de 20%, demonstrando que a adição de CV é mais relevante na questão da durabilidade do concreto do que em relação a outras propriedades mecânicas.

2.3.1 Misturas ternárias de filer calcário e cinza volante

Quando são utilizadas misturas ternárias de CP com AM (FC e CV) deve ser levada em conta a sinergia, porque não se pode considerar somente a existência dos efeitos físicos e químicos das AM de forma separada. O efeito sinérgico foi discutido por Isaia (1995) onde foram estudadas várias misturas com AM, concluindo que a reatividade de uma AM não fica circunscrita somente a questões de amorfismo e/ou cristalinidade, mas por meio da associação dos seus efeitos físicos e químicos junto com o de outra adição inerte ou ativa.

Deschener et al. (2012), e De Weerd et al. (2011), estudaram a sinergia que ocorre entre o material carbonático do FC com a CV. Os autores atribuíram tal efeito à interação do FC com os aluminatos da hidratação do CP, levando a formação de carboaluminatos, sendo que os aluminatos adicionais trazidos para o sistema pela CV durante a sua reação pozolânica, amplificaram o efeito mencionado do FC. De Weerd et al. (2011) colocam que a reação do FC com o aluminato e a CV contribui para uma redução na porosidade do concreto.

Outra demonstração da interação entre CV e FC foi observada por De Weerd e Justnes (2008), quando foram estudadas misturas destes dois materiais preparadas com uma solução alcalina alta (pH = 13,2). Mais água foi ligada em relação ao teor de CV e os produtos de hidratação formados foram alterados quando o FC foi incluído no sistema. Os hidratos de aluminato de cálcio formados durante a reação pozolânica reagiram com o carbonato de cálcio do FC e formaram hidratos de carboaluminato de cálcio.

Yilmaz e Olgun (2008) realizaram um trabalho no qual foi comparado o nível de desempenho entre misturas binárias (CV de baixo teor de Cálcio – 20% de substituição em massa) com ternárias (15% CV e 5% de FC), em misturas de argamassas, nas quais foi mantido constante o fator a/al em 0,5. Entre os resultados obtidos destaca-se que a incorporação de FC (calcítico e dolomítico), resultou em resistências à compressão maiores quando comparadas às misturas com somente CV. Tendo por base análises através de difração de raio X e Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), constatou-se a ocorrência de um consumo maior de portlandita nas misturas binárias de CV.

Gao et al. (2015), verificaram maior teor de água quimicamente combinada em misturas ternárias de FC e CV, mesmo sem maior consumo de portlandita do que as respectivas misturas binárias. Desta forma concluíram, a partir dos ensaios de difração de raios X, que a incorporação de FC tende a levar a formação de produtos de hidratação adicionais, ou seja. formação de carboaluminatos que demandam maior teor de água.

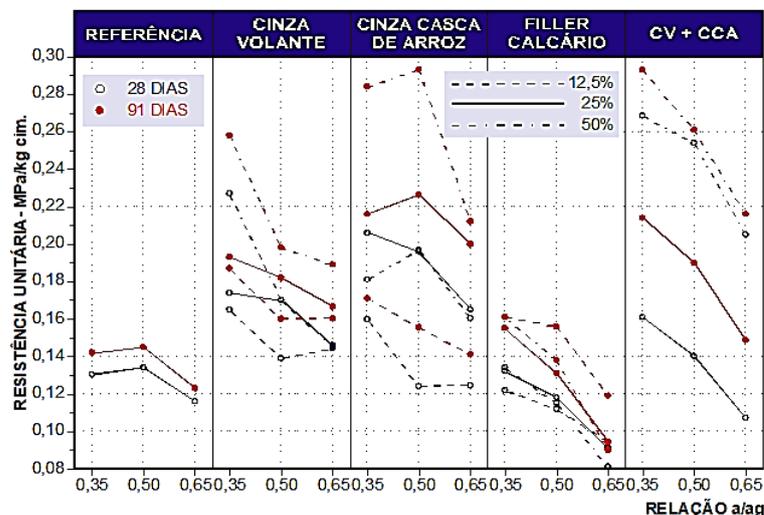
A explicação para a ocorrência do aumento do C-S-H decorre da incorporação de novos pontos de nucleação a partir das partículas de FC, as quais promovem a formação de géis hidratados que resultam no refinamento da estrutura de poros. Thongsanitgarn et al. (2014) comprovaram, por meio de análise termogravimétrica, a reação do FC com o CP ou CV resultando em uma diminuição no teor de carbonato de cálcio.

Investigação comparativa dos efeitos sinérgicos é descrita por Isaia et al. (2000), entre misturas binárias de FC, CV e CCA. As principais conclusões do trabalho foram: dada uma mesma idade, o efeito químico foi mais relevante para os concretos convencionais (de resistências mais baixas < 50 MPa); o efeito físico foi maior nos concretos com resistências mais elevadas (acima de 50 MPa); o efeito físico aumenta com níveis mais altos de resistência; a atuação dos efeitos físicos e pozolânico estão relacionadas à quantidade de pozolana na mistura, onde as maiores resistências obtidas ocorreram nas misturas ternárias, com maior teores de adições, em relação às binárias.

Na Figura 2.10 (ISAIA et al., 2003a) pode-se observar a contribuição das adições ativas e/ou inertes, binárias e ternárias na resistência unitária (MPa.kg⁻¹ de CP) quando comparadas com a referência. Mesmo quando a adição foi binária com FC observou-se uma resistência unitária superior aos 91 dias em todos os percentuais (12,5%, 25% e 50%).

Outro aspecto importante associado à atividade de uma pozolana é a superfície específica das partículas (finura), haja vista que em misturas ternárias o efeito sinérgico depende muito da ação física dada pela granulometria (ISAIA et al., 2003).

Figura 2.10 - Resistência unitária dada em função do fator a/al para as idades de 28 e 91 dias.



Fonte: Isaia et al. (2003).

Em um estudo sobre a composição e propriedades de misturas de concreto autoadensável (CAA) com grande fluidez elaboradas com altos teores de AM (CV e FC) em substituição ao CP, Celik et al. (2015), obtiveram as principais conclusões: a) uma mistura ternária de FC e CV possui a capacidade de conferir uma maior resistência à penetração de agentes agressivos quando comparada com a mistura de referência ou somente com FC; b) em relação à absorção de água as misturas binárias com CV apresentaram melhores resultados do que as ternárias de FC e CV; c) constatou-se que substituição até 55% de CP por CV ou CV e FC, produz um concreto com alta resistência aos 28 dias e uma boa resistência à penetração de cloretos; d) a fixação do fator a/a_l com o aumento do teor de CV levou a resistências iniciais relativamente mais baixas, mas a um ganho constante de resistência ao longo do tempo; e) quantidades maiores de substituição de CP por CV diminuem a permeabilidade ao gás nas misturas binárias e ternárias; g) observou-se que, aos 28 dias, a mistura com 20% de CV excedeu a resistência da mistura de controle contendo apenas 25% de FC.

Diamantonis et al. (2010) também observaram efeito sinérgico em mistura com 20% de FC e 20% de CV. Os autores concluíram que a sinergia entre os materiais pode levar a uma maior densidade de empacotamento que, por sua vez, resulta em uma microestrutura mais densa, uma hipótese também apoiada por Liu e Yan (2010).

No caso de misturas binárias, por vezes, o efeito físico se sobressai em relação ao efeito químico, mesmo em se tratando de pozolanas. Em outros casos o efeito químico é o dominante. No caso de misturas ternárias a melhora das propriedades mecânicas e de durabilidade pode ser creditada ao efeito sinérgico que se sobressai em relação aos efeitos físicos e químicos das respectivas misturas binárias.

Normalmente os efeitos sinérgicos possuem uma base de cálculo por meio da diferença entre a resistência à compressão unitária da mistura com AM pela resistência da mistura de referência para uma mesma idade, fator a/a_l e teor de substituição como mostrado nos trabalhos de Antiohos et al. (2007), Goldman e Bentur (1993) e Isaia et al. (2003).

2.4 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DO CONCRETO COM FC E CV

A tecnologia do concreto desenvolvida no século XX, tem a relação a/c como um dos principais parâmetros de dosagem. O método de Abrams, relaciona de forma direta o fator a/c com a resistência à compressão de um composto cimentício, sendo a água o fluido responsável por preencher os espaços entre os finos, cobrir sua área superficial e posteriormente afastá-los. Assim, a porosidade final da pasta será efetivamente determinada pelo teor de água, o que faz

com que a resistência mecânica seja uma função direta da relação a/c ou relação a/al nas misturas com substituições do cimento por adições minerais.

A microestrutura dos materiais à base de CP depende da distribuição do tamanho dos poros, tortuosidade, superfície específica, microfissuras, conectividade dos poros, entre outros. Esses aspectos são controlados pelo fator a/al, distribuição de tamanho de partícula, idade da amostra e tipo de materiais constituintes, além de outros fatores (RAMEZANIANPOUR e HOOTON 2014).

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

De acordo com Duan et al. (2013) o FC pode propiciar uma diminuição na porosidade dos concretos por meio do refinamento dos poros, em especial em fases posteriores a cura, quando comparados com concretos sem adição do FC. Através do efeito físico, propicia-se uma diminuição substancial no volume de poros trazendo deslocamento na distribuição dos seus tamanhos na direção dos pequenos diâmetros. Ocorre, então, a colmatação dos espaços entre as partículas de CP através do FC o que confere à pasta uma maior densidade com aumento de resistência mecânica.

Ensaio de Lothenbach et al. (2008) atestam a contribuição do efeito físico/químico do FC na resistência do concreto por meio da diminuição da porosidade.

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

Conforme a composição e as condições a reação pozolânica pode resultar em produtos de composição variada, como aluminatos hidratados (C_4AH_{13} , C_4AH_8), etringita/gelenita (C_2ASH_8), hidrogranada (C_3AH_6), silicoaluminatos catoita (C_3ASH_4), monocarboaluminato

($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$) e hemicarboaluminato ($2C_3A \cdot 0, 5CaCO_3 \cdot H_{12}$) de cálcio hidratado, além de C-S-H (TAYLOR, 1990; CINCOTTO, 2011; PALOU et al., 2018).

Quando se pretende utilizar um material como adição mineral é de suma importância avaliar o desempenho e conhecer algumas de suas características através de técnicas experimentais. A composição química explica parte do comportamento de uma adição mineral, mas a forma como a estrutura química está organizada possui relação direta com a sua reatividade. Uma das questões fundamentais no uso de adições minerais é o impacto nas propriedades mecânicas bem como a interação com os demais componentes das misturas (HAGEMANN, 2018). Algumas das técnicas experimentais mais utilizadas são: análises termogravimétricas (TG/DTG), difração de raios X (DRX), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.4.1 Análises térmicas

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

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

A curva DTG é a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Na curva DTG, a derivada é normalmente posicionada no eixo das ordenadas e os fenômenos correspondentes aos degraus na curva TG são representados por picos (DAL MOLIN; KIRCHHEIM, 2017). A curva DTG fornece um resultado mais detalhado do

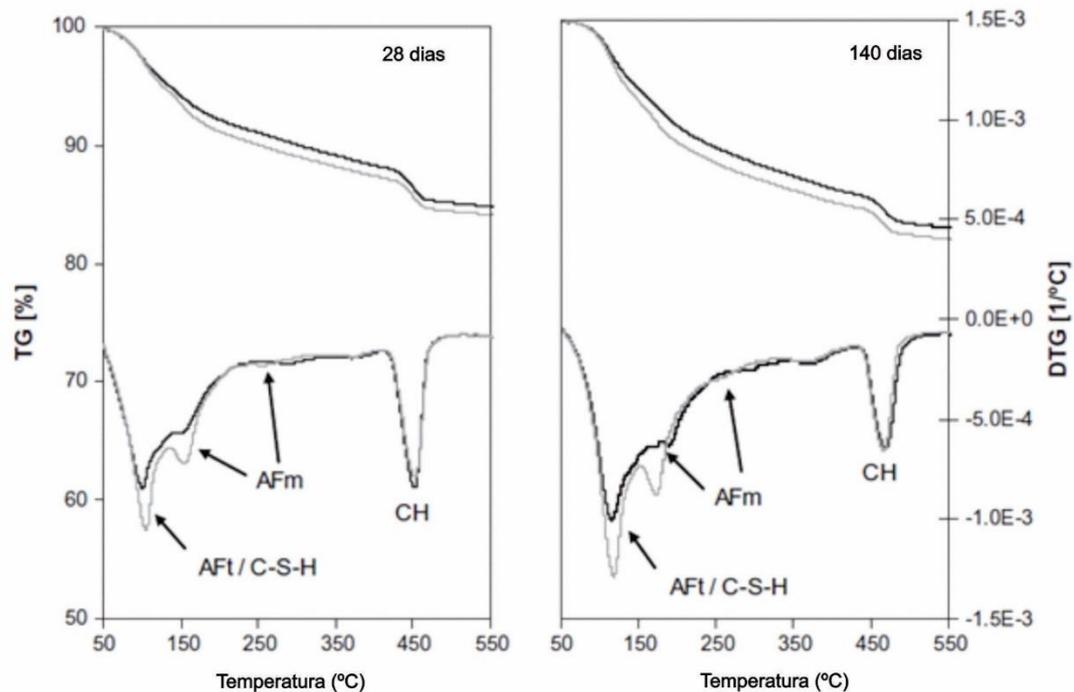
comportamento da amostra, pois através do início e fim dos picos é possível determinar a que fenômeno o pico está associado, a duração e a temperatura em que o mesmo ocorre com maior precisão que na curva TG, além de ser possível realizar análises quantitativas sobre a perda ou ganho de massa a partir da área da curva DTG (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Outra técnica que pode ser utilizada simultaneamente à TG em uma mesma amostra é a Análise Térmica Diferencial (ATD), que mede a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, ambos submetidos ao mesmo processo de aquecimento. O registro é a curva ATD, onde as diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência são normalmente colocadas em ordenadas e o tempo ou temperatura de aquecimento são representados pelas abscissas. No caso de ocorrer um processo endotérmico, a temperatura da amostra sofre um retardo em relação ao material de referência, à medida que continua o processo de aquecimento, enquanto para processos exotérmicos ocorre o inverso (DAL MOLIN; KIRCHHEIM, 2017).

De Weerd et al. (2011) investigaram a interação entre fíler calcário e cinza volante após 140 dias de hidratação, em misturas com substituições de cimento por fíler calcário e cinza volante na faixa de 5 a 35% em relação a massa do cimento. Evidenciou uma diminuição no teor de hidróxido de cálcio aos 28, 90 e 140 dias. À medida que a CV reage, os aluminatos são liberados por dissolução, diminuindo assim a relação sulfato/aluminato. Portanto, mais etringita se decompõe e reagirá com os aluminatos adicionais, formando monossulfato de cálcio hidratado. Nesta pesquisa a presença do FC proporcionou a estabilização da etringita ao reagir com os aluminatos adicionais fornecidos pela CV para formar hidratos de carboaluminatos de cálcio. O resultado foi a presença de mais etringita, água combinada e um volume de hidratos levando a redução da porosidade, portanto, existe um efeito sinérgico entre as duas adições. Através da análise termogravimétrica foi possível determinar a quantidade de água combinada e hidróxido de cálcio das misturas como apresentado na Figura 2.11.

Através de análises térmicas dos componentes hidratados do cimento (silicato e aluminato) na presença de FC na ordem de 5 – 50%, por um período de 28 dias, Ramachandran (1988) examinou por calorimetria e por termogravimetria (DTG/DTA). Observou que a hidratação do silicato tricálcico foi acelerada, o carboaluminato foi identificado e a fase cúbica do hidrato de aluminato de cálcio foi retardado. Evidenciou ainda que a taxa de formação da etringita (trissulfatoaluminato de cálcio) foi acelerada.

Figura 2.11 - Resultados termogravimétricos.



Fonte: Adaptado de Weerdt et al., (2011).

O estudo de Chaipanich et al. (2020) avaliou através de análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e resistência mecânica, as características das fases formadas em pastas de CP, FC e CV, em substituições de até 50% em massa das AM, curados em água por um período de 7 a 28 dias. Aos 7 dias, o uso de FC e CV levou a um aumento da resistência à compressão se comparados com uma mistura contendo somente CV na proporção de 50%. Tal efeito foi atribuído ao efeito de preenchimento dos vazios proporcionado pelo FC, ao invés da reação do FC com o C_3A , pois o hemicarboaluminato não foi identificado possivelmente devido a quantidade reduzida de C_3A disponível, uma vez que 50% do CP foi utilizado. Aos 28 dias o autor observou um incremento da resistência à compressão axial, diminuição da absorção de água e diminuição do volume de vazios.

2.4.2 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é resultante da interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, ou seja, a radiação incide na amostra e os fótons são difratados em direções que dependem da natureza do material (SHACKELFORD,

2008; SNELLINGS, 2016). Em estruturas cristalinas, as direções de espalhamento do feixe difratado satisfazem a Lei de Bragg, conforme a Equação 2.1:

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \Theta \quad (\text{Equação} - 2.1)$$

Onde:

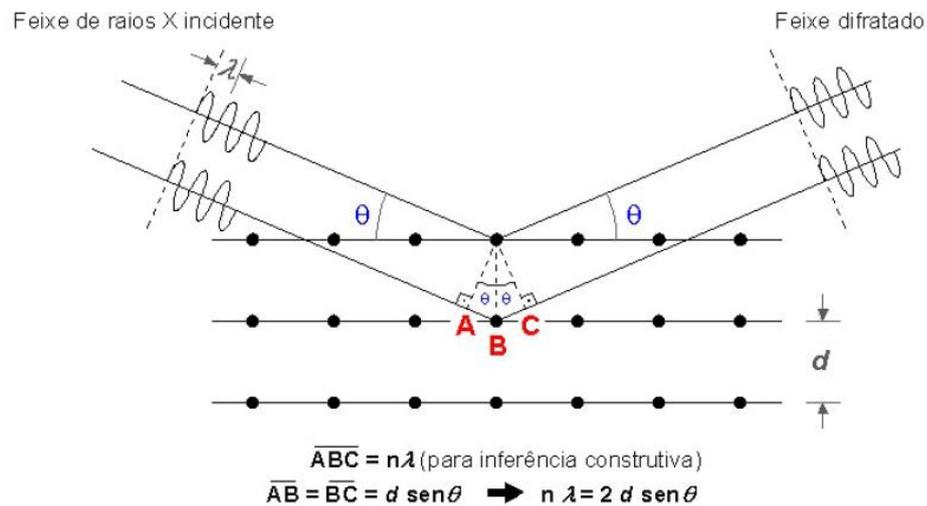
η = número inteiro do comprimento de onda;

λ e d = espaçamento entre planos cristalinos adjacentes;

Θ = ângulo de espalhamento.

A Figura 2.12 exemplifica a geometria da difração de raios X. As análises de DRX frequentemente são realizadas com materiais em pó, visto que os mesmos possuem muitos grãos cristalinos orientados aleatoriamente. A análise é realizada em um difratômetro e os resultados são expressos em um gráfico da intensidade dos raios X em função do ângulo de difração 2Θ , pelo qual cada pico representa a difração do feixe de raio X por um conjunto de planos cristalinos paralelos em várias partículas em pó (SHACKELFORD, 2008).

Figura 2.12 - Geometria da difração de raios X.



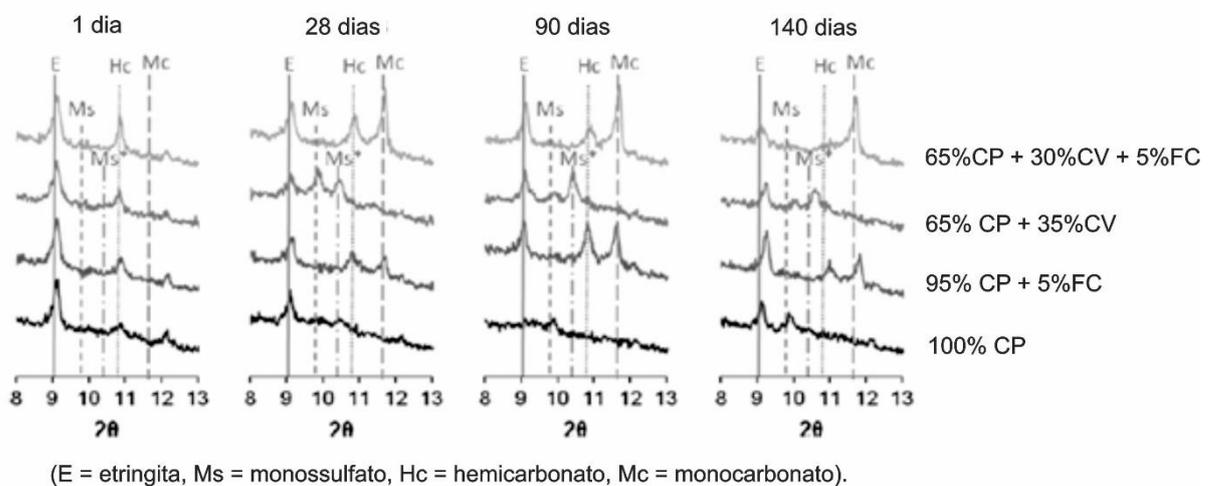
Fonte: Adaptado de (HAGEMANN, 2018).

No estudo de materiais e misturas cimentícias, a DRX é utilizada com vários objetivos, como a caracterização mineralógica de matérias-primas e a avaliação dos produtos de hidratação formados a partir da mistura desses materiais. Na caracterização das matérias-

primas, a DRX tem sido empregada para identificar as fases presentes no cimento e as espécies mineralógicas nas adições minerais (HAGEMANN, 2018).

Misturas binárias de cimento com FC ou CV apresentam desempenhos significativos nas propriedades de hidratação, bem como quando utilizadas em misturas ternárias de forma conjunta. A Figura 2.13 apresenta os difratogramas com os resultados obtidos por Weerdt et al. (2011), em suas análises de misturas binárias e ternárias de FC e CV, evidenciando a contribuição significativa da presença de CV e FC nas fases AFm e AFt.

Figura 2.13 - Padrões de difração de raio X em baixo ângulo de difração.

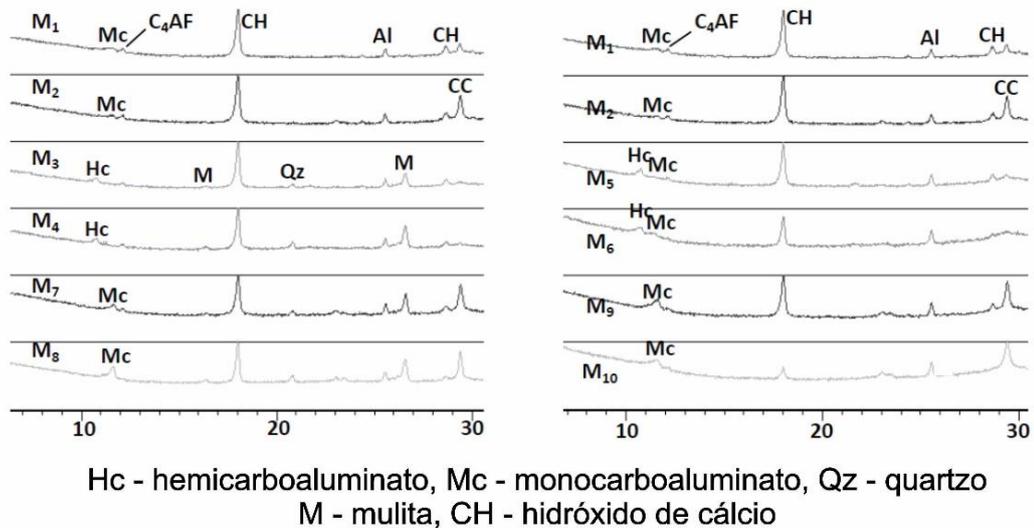


Fonte: Adaptado de Weerdt et al., (2011)

Visando avaliar o efeito do fíler calcário na microestrutura de sistema cimentício, Yong e Guang, (2015), identificaram por meio de difração de raio X (Figura 2.13) a mineralogia das pastas, curadas por 28 dias, compostas por misturas binárias de FC e ternárias de FC com CV.

Conforme apresentado na Figura 2.14, na presença de cinza volante o hemicarboaluminato desapareceu (2θ pico a $10,8^\circ$), transformou-se em monocarboaluminato. Além disso, os produtos de carboaluminatos poderiam preencher os poros capilares e o comportamento mecânico melhorado, como afirmado por Kuzel e Pollmann, (1991). Quando houve 10% de FC ao sistema, todo o Hc transformou-se na fase Mc. Assim, a ocorrência da reação é determinada pela disponibilidade de $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no sistema cimentício. Devido as reações entre o FC as fases foram influenciadas pela adição, confirmadas pelas misturas $M_1 - M_{10}$.

Figura 2.14 – Difração de raios X nas pastas de cimento



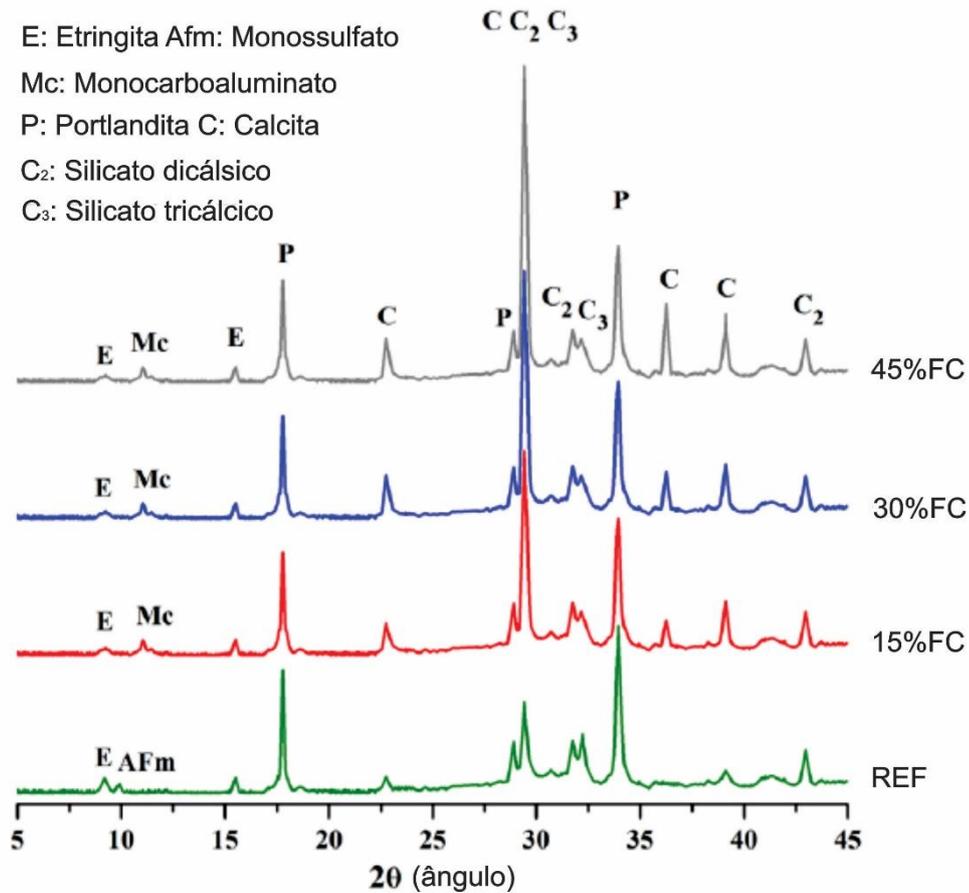
Fonte: Adaptado de Yong e Guang, (2015)

Análises de DRX foram realizadas por CHENZHI et al, (2020) para avaliar as fases cristalinas e a microestrutura de pastas de CP com FC e a influência do pH na solução dos poros do concreto na capacidade de ligação dos íons cloretos. Os resultados demonstraram que a presença de íons cloretos diminui à medida que o teor de FC ou a/c aumenta, enquanto a finura do FC mostra efeito insignificante. As análises de DRX indicam que a transformação da etringita (AFt) em monossulfato (AFm) é inibida, (CHENZHI et al., 2020).

Os padrões de hidratação das pastas com os variados níveis de substituição de FC (15%, 30% e 45%, em massa) na pesquisa de CHENZHI et al, (2020), são mostrados na Figura 2.15.

Componentes típicos em concretos, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita), C_2S (Belita), C_3S (Alita) e AFt (etringita) foram observados em todas as amostras analisadas por Chenzhi et al., (2020). Comparando com a mistura REF, uma maior intensidade de pico de CaCO_3 foi detectada nas pastas com FC e a sua intensidade aumentada conforme a sua quantidade. Uma fase de monocarboaluminato foi detectada nas pastas contendo FC. Isso pode ser explicado pelo fato de que o FC reage com o C_3A do cimento para sua formação. A fase AFm foi observada na amostra de controle enquanto não foi evidenciada nas misturas com FC, confirmando os achados de Lothenbach, (2008) e Voglis, (2005) de que o FC proporciona a estabilização da etringita, não permitindo sua transformação em monossulfato.

Figura 2.15 – DRX obtido para as diferentes composições após 28 dias de cura.



Fonte: Adaptado de Chenzhi et al., (2020)

2.4.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O sistema de poros em materiais à base de cimento pode ser composto por três tipos de poros: microporos com dimensão característica de 0,5 a 10 nm, mesoporos com diâmetro médio variando de 10 a 50 nm, dentro dos quais estão os poros capilares, e macroporos com diâmetros superiores a 50 nm devido à incorporação de ar ou compactação inadequada. Em concretos, além dos tipos de poros mencionados, pode haver fissuras devido à retração. A distribuição dos poros influencia diretamente as características de durabilidade de um concreto, bem como sua resistência à compressão (DUAN et al., 2013b; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Supondo que os poros sejam cilíndricos, a relação entre a pressão de injeção e o raio dos poros preenchidos é dada pela lei de Washburn (OLLIVIER; TORRENTI, 2014), conforme a Equação 2.2:

$$P = \frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \theta}{r} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

P - Pressão de injeção;

r - raio do poro;

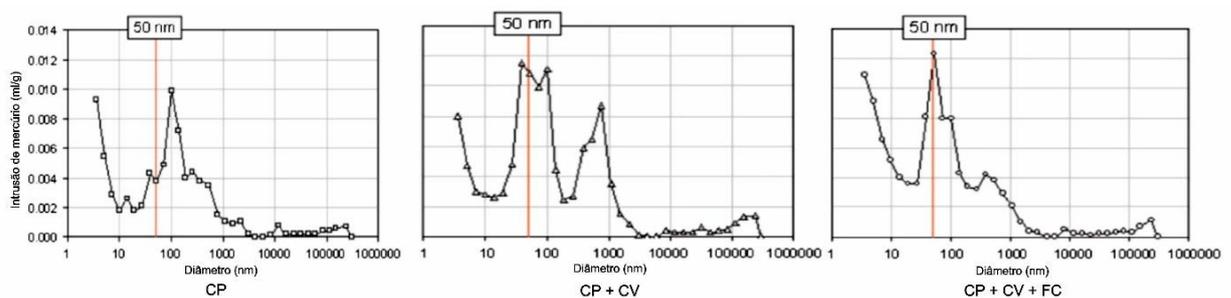
σ_{Hg} - tensão superficial do mercúrio;

Θ - é o ângulo de contato;

Existem algumas limitações em relação ao método de porosimetria por intrusão de mercúrio, sendo que uma delas é o fato da equação de Washburn ser baseada que os poros intrudidos são cilíndricos. Outro fator é o conhecido “efeito frasco de tinta”, no qual o caminho de intrusão do mercúrio até um poro maior é precedido por um gargalo menor, o que pode superestimar o volume de poros menores em relação aos poros maiores. O impacto negativo desse efeito é maior na resistência à compressão, visto que a durabilidade é mais impactada pela dimensão de entrada do poro do que pela sua dimensão interna (BERODIER; BIZZOZERO; MULLER, 2016; MA, H., 2014).

Em seu estudo, Hoppe et al. (2013) avaliaram o desempenho de misturas contendo cinza volante em substituição ao cimento na ordem de 50% em massa. Evidenciou um aumento na porosidade das argamassas extraídas dos concretos devido a menor quantidade de cimento na proporção da mistura, (Figura 2.16).

Figura 2.16 – Porosidade e intrusão total de mercúrio em argamassas extraídas de concretos.



Fonte: Adaptado de (HOPPE et al., 2013).

A hidratação do cimento preenche o volume inicialmente ocupado pela água, reduzindo a porosidade total dos sistemas. A atividade pozolânica de cinzas volantes consome portlandita e precipita C-S-H secundário, sem alterar a porosidade, mas proporciona a redução da interconectividade da estrutura de poros. No entanto, a porosidade da matriz é controlada pela quantidade e grau de hidratação de cimento Portland, enquanto as cinzas volantes apenas

reduzem o diâmetro dos poros. Assim, a utilização de cinzas volantes, aumentou a porosidade total do concreto, mas proporcionou o refinamento dos poros.

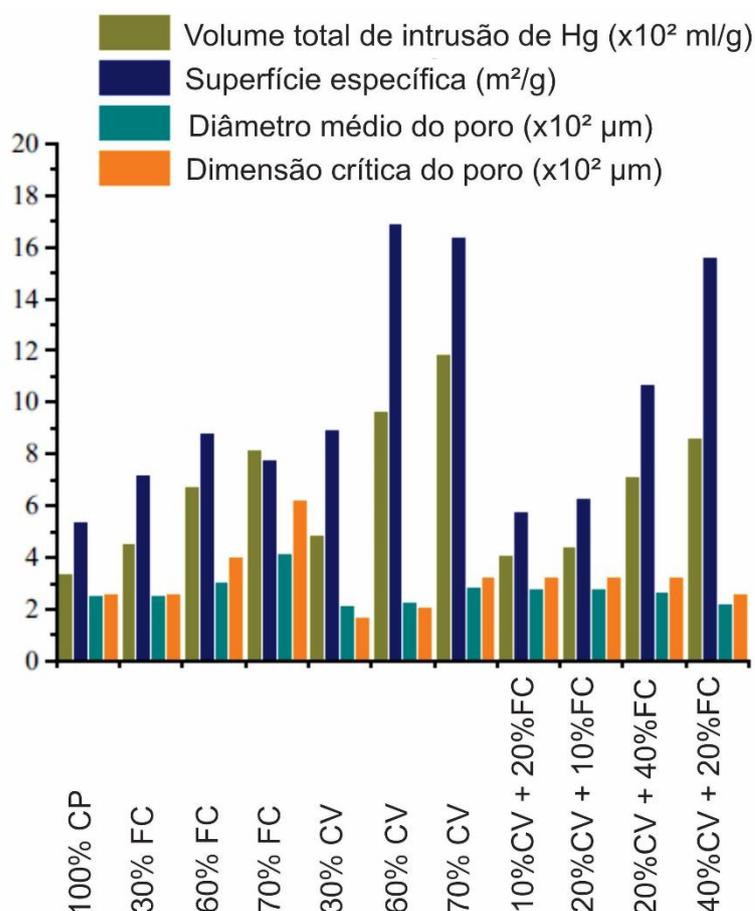
A fim de compreender melhor o efeito sinérgico, Yong e Guang, (2015) investigaram e compararam a microestrutura formada por sistemas cimentícios, contendo ou não FC. Para tanto, o experimento foi realizado através de uma série de misturas, duas adições minerais foram utilizadas (CV e escória granulada de alto forno) em níveis de substituição de 30% - 50% para CV e 30% - 70% para a escória. Avaliando a estrutura de poros após 28 dias de cura, identificaram um aumento da porosidade e no tamanho do diâmetro dos poros nas amostras com FC. Quando o FC é adicionado ao sistema ternário, ocorre a principal mudança de fase dos hemicarboaluminatos em monocarboaluminatos, o que significa que há um pequeno aumento de volume dos poros quando essa reação ocorre. Através do gráfico exposto na Figura 2.16 aparentemente a maior parte do FC ainda se encontra na forma de carbonato de cálcio inerte, podendo assim, ser explicado o incremento da porosidade.

Silva e Brito (2015), desenvolveram um programa experimental para avaliar o efeito na porosidade, através de PIM (Figura 2.17), da incorporação de FC e CV em misturas binárias e ternárias, com substituições de CP na ordem de até 70% e avaliar a durabilidade dos concretos produzidos. Observaram que, com o aumento do teor de substituição e conseqüentemente o aumento da relação a/c , tanto o volume de intrusão como o valor médio correspondente ao diâmetro dos poros, também aumentou para todas as composições de misturas avaliadas, ou seja, a presença do FC aumentou a porosidade e o diâmetro dos poros.

Quanto ao desenvolvimento global das misturas estudadas por Silva e Brito (2015), pode-se concluir que, para as misturas binárias, a substituição do cimento em percentagens de até 30% de FC ou 60% de CV, não afetaram o comportamento delas em relação a mistura de controle e as misturas ternárias, possibilitam concluir que a sinergia entre FC e CV é extremamente favorável para a durabilidade do concreto, nas propriedades investigadas.

Palm et al. (2016), avaliaram o desempenho de concretos contendo teores altos de FC entre 35 e 65% em massa e identificou, através dos seus resultados que, concretos contendo até 50% em massa de substituição, utilizando de um fator a/c de 0,35, é possível desenvolver misturas promissoras com propriedades suficientes para aplicação prática. Evidenciaram que a porosidade total pode ser diretamente relacionada com a resistência à compressão axial, dependente da quantidade de água evaporável na mistura do concreto.

Figura 2.17 – Visão geral dos dados de PIM



Fonte: Adaptado de Silva e Brito, (2015).

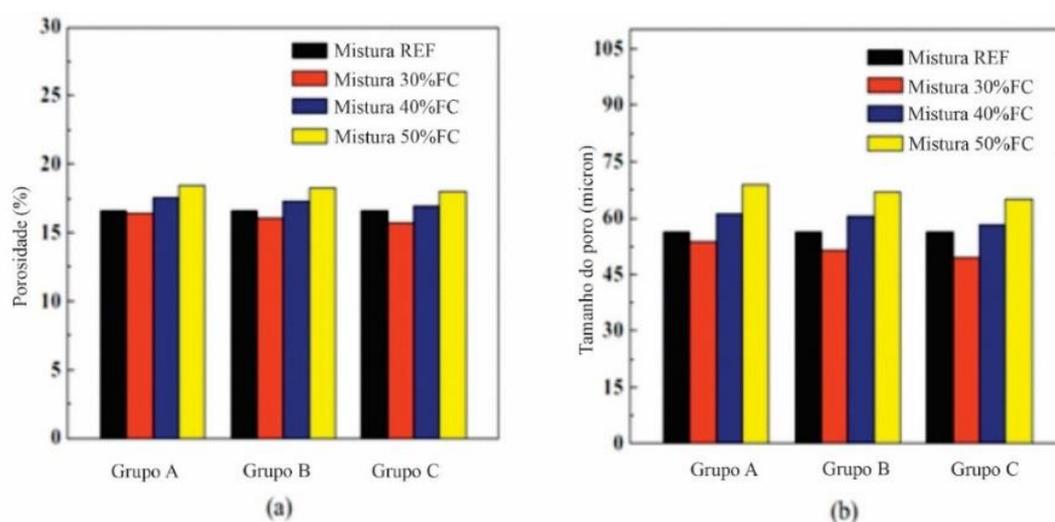
De acordo com Abdurrahman, (2016), pode-se tirar algumas conclusões através da análise bibliográfica realizada em seu estudo, onde avaliou o comportamento de misturas com FC em relação a porosidade através de PIM:

- As propriedades relacionadas à estrutura de poros de misturas cimentícias, permanecem inalteradas com teores máximos de até 25% de FC em relação ao CP;
- A variação na composição química do CP e FC não apresentam uma relação clara com a porosidade dos sistemas cimentícios;
- A moagem conjunta ou separada do CP e FC não mostra nenhuma mudança nas propriedades da estrutura de poros, enquanto um representativo aumento da finura pode levar a uma redução da porosidade do produto;
- O efeito da temperatura de cura na estrutura de poros pode ser afetado com o seu aumento (5°C e 40°C);

- e) Comparando a cura imersa em água e cura ao ar, a cura com água apresenta melhor desempenho;
- f) Com o passar do tempo, a estrutura de poros da pasta de cimento melhora, ou seja, é necessário um maior tempo de cura;

Em seu estudo para avaliar a estrutura de poros de concretos com alto volume de adição de FC, variando na faixa de 30 a 50% em peso, Li et al. (2018) identificaram uma redução no diâmetro dos poros nos concretos que possuíam 30% em massa de adição de FC na mistura. Para o mesmo teor de FC, a porosidade e diâmetro de poros aumentaram conforme a superfície específica do FC diminuiu, ou à medida que a relação a/al aumentou. As diferenças na estrutura dos poros, representadas pela porosidade e diâmetro médio, são apresentados na Figura 2.18. Além de variar o teor de FC (30 – 50%) eles possuíam superfícies específicas diferentes, assim sendo foram analisadas em três grupos distintos, sendo: Grupo A (Superfície específica de 335 m²/kg); Grupo B (Superfície específica de 732 m²/kg); e Grupo C (Superfície específica de 1028 m²/kg).

Figura 2.18 - Efeito do teor de calcário sobre: (a) porosidade, e (b): diâmetro médio dos poros.



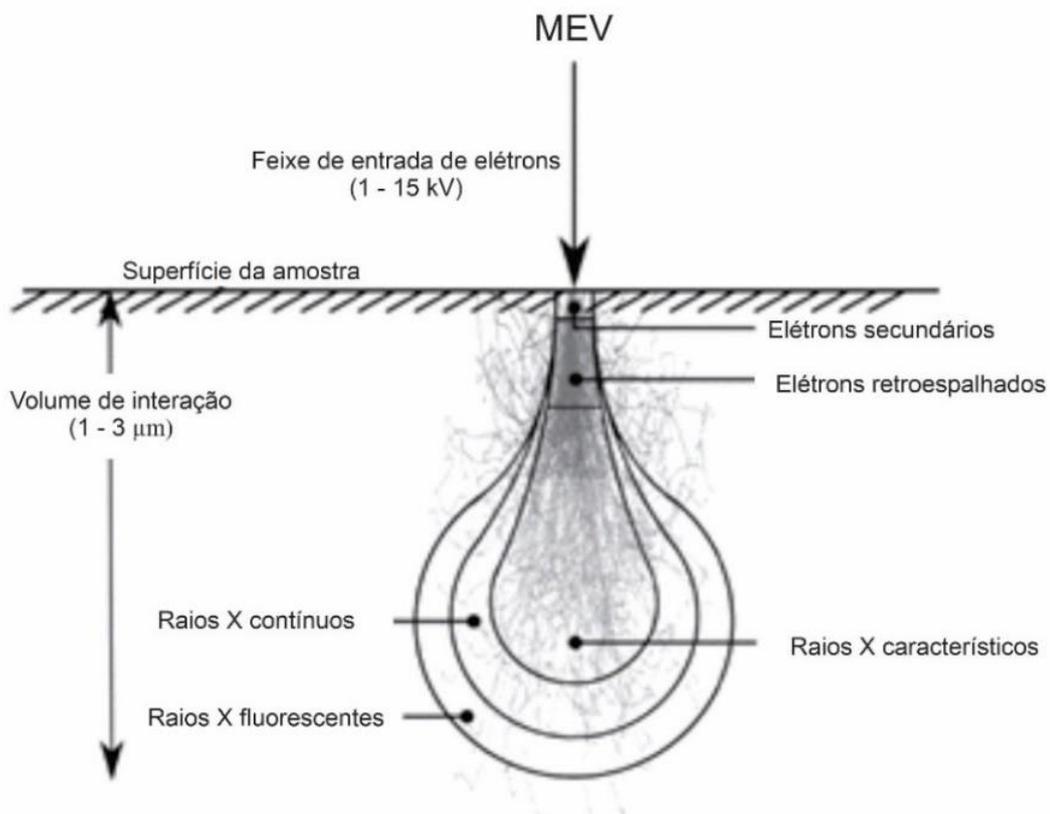
Fonte: Adaptado de Li et al., (2018).

2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica é uma das técnicas mais eficientes no estudo da microestrutura de um material cimentício. Para compreender como a microscopia eletrônica funciona, precisa-

se compreender primeiro o que ocorre quando um feixe de elétrons atinge um material. Os elétrons sofrem uma série de colisões elásticas e inelásticas com os átomos do material. Assim, essas colisões resultam em sinais que são detectados no microscópio para formar a imagem, como apresentado na Figura 2.19, (SCRIVENER, BAZZONI, MOTA, ROSSEN, 2016).

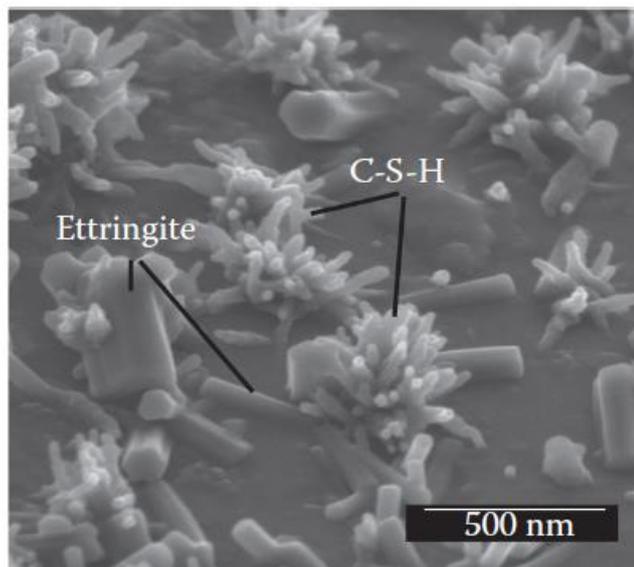
Figura 2.19 - Representação esquemática da interação dos elétrons com a matéria e os sinais gerados.



Fonte: Adaptado de Scrivener et al., 2016.

Os elétrons que emergem da superfície da amostra são coletados por um detector. Portanto, o sinal é coletado da maioria das superfícies, qualquer que seja sua inclinação. O resultado é uma imagem da topografia da superfície análoga ao que se vê a olho nu e visualmente fácil de nos relacionarmos em um sentido qualitativo. Por exemplo, a Figura 2.20 mostra a formação de C-S-H na superfície dos grãos de cimento após algumas horas de hidratação.

Figura 2.20 - Superfície de um grão de cimento após 4 horas de hidratação.

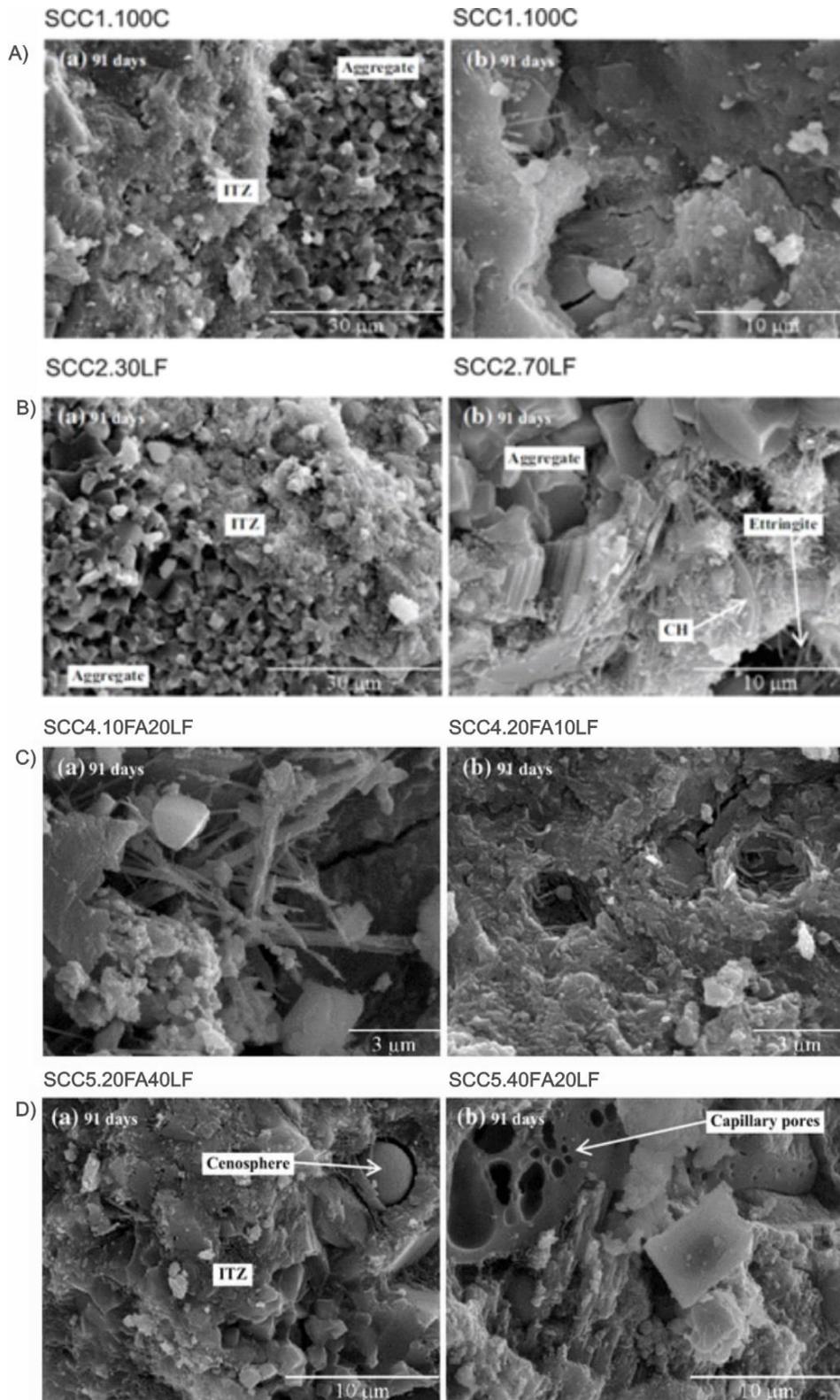


Fonte: Adaptado de Scrivener et al., (2016).

Tendo como premissa avaliar a durabilidade de concretos autoadensáveis produzidos em misturas binárias e ternárias, utilizando cinza volante e fíler calcário em substituição parcial do cimento, Silva e Brito (2016), avaliaram a microestrutura dos concretos desenvolvidos, nos processos de hidratação das misturas na idade de 91 dias, onde observou-se o preenchimento de vazios pelos compostos hidratados. Assim, concluíram através da observação das micrografias (Figura 2.21), que as misturas binárias com fíler calcário apresentaram uma estrutura mais densa e menos porosa, bem como a diminuição das microfissuras da matriz hidratada em relação as demais misturas com cinza volante e com 100% de cimento Portland. Considerou-se viável a utilização das combinações das misturas binárias e ternárias na produção de concretos para aplicações estruturais.

Evidências semelhantes às encontradas por Silva e Brito, (2016) foram confirmadas por Witzke, (2018), em seu estudo de concretos com substituições do cimento Portland por cinza volante de até 30% em massa, de amostras curadas por 28 e 60 dias, utilizando a/c de 0,28, 0,33 e 0,40. Quando comparadas com a mistura de controle, identificou-se uma matriz mais coesa, redução da porosidade e redução na presença de fissuras provocadas pelo calor de hidratação do cimento. Ressaltou ainda a presença de cinza volante que ainda não havia sido consumida pelas reações pozolânicas em virtude da idade realizada das análises, confirmando o descrito por demais autores que a cinza volante apresenta desempenho representativo em idades posteriores.

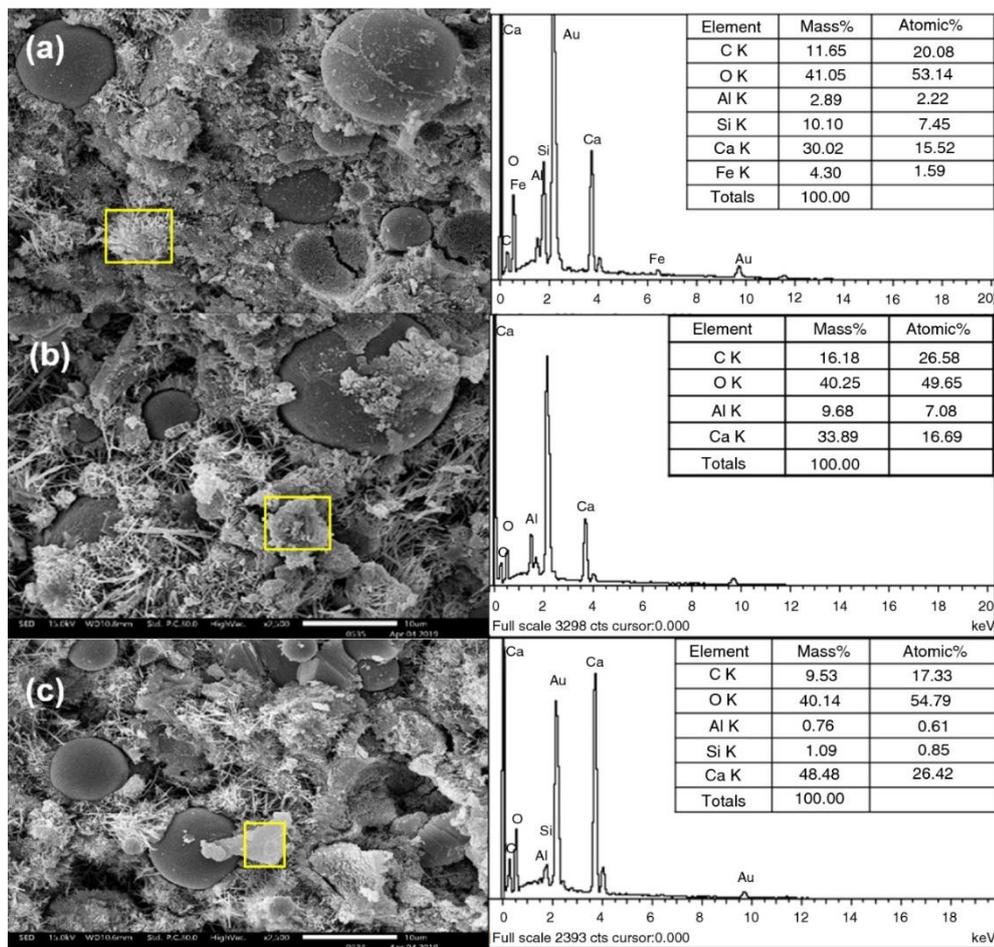
Figura 2.21 - Micrografia das misturas: A) 100% de CP, B) 30% de FC; 70% de FC, C) 10% de CV; 20% de FC e D) 20% de CV e 40% de FC; 40% de CV e 20% de FC.



Fonte: Adaptado de Silva e Brito, (2016).

Com o estudo de Chaipanich, et al (2020) através da análise de microscopia eletrônica de varredura para avaliar as características das fases formadas em pastas de CP, FC e CV, em substituições de até 50% em massa das AM, curados em água por um período de 7 a 28 dias, os resultados de TG-TDG aos 28 dias detectaram de forma significativa a fase de monocarboaluminato nas misturas de FC e CV, além da presença de C–S–H, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. A mistura com 50% de CV apresentou mais C–S–H que os demais teores, o que contribui para a resistência à compressão. Tal fato ocorreu devido ao hidróxido de cálcio ser consumido na reação pozolânica pela CV e pelo carbonato de cálcio do FC para formar monocarboaluminato. Visando confirmar tais resultados obtidos com as análises TG/DTG e difração de raios X, as micrografias corroboram, como apresentado na Figura 2.22.

Figura 2.22 – Micrografias: a) 50% de CP + 50% CV; b) 50% CP + 45% CV + 5% FC e c) 50% CP + 30% CV + 20%FC.



Fonte: Chaipanich, et al (2020).

A Figura 2.22 demonstra a formação dos compostos hidratados das pastas analisadas por Chaipanich, et al (2020) aos 28 dias, sendo elas: a) 50% de CP + 50% CV; b) 50% CP + 45% CV + 5% FC e c) 50% CP + 30% CV + 20%FC.

2.5 DURABILIDADE DO CONCRETO COM FC E CV

É essencial que cada estrutura de concreto continue a desempenhar suas funções previstas, mantendo sua condição de utilização durante um tempo especificado ou tradicionalmente esperado (vida útil), devendo ser capaz de suportar o processo de deterioração a que estará exposto durante esse período. Havia uma suposição de que um concreto resistente é um concreto durável, e as únicas considerações especiais feitas eram em relação aos efeitos dos ciclos de gelo e degelo e a algumas formas de ataques químicos. Sabe-se que, para várias condições de exposição das estruturas de concreto, ambas, resistência e durabilidade, devem ser consideradas explicitamente na etapa de projeto. Considera-se três fluídos muito importantes para a durabilidade que podem penetrar no concreto: a água, pura ou com íons agressivos, o gás carbônico e o oxigênio. Eles podem se movimentar no concreto de diferentes formas, mas todo o transporte depende, da estrutura da pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016).

2.5.1 Absorção de água

A permeabilidade (k) do concreto é uma propriedade estritamente relacionada com a sua durabilidade, pelo qual diversos fatores podem apresentar influência, como cura, relação a/al e idade de cura.

A permeabilidade do concreto à água é uma das principais propriedades que determina a sua durabilidade, pois somente há migração e movimentação de agentes deletérios no concreto quando os seus poros capilares estão saturados. A permeabilidade do concreto à água depende da relação água/ligante utilizada na mistura, a qual determina o tamanho, volume e continuidade dos poros capilares, como depende também, da dimensão máxima dos agregados, que influencia nas microfissuras da zona de transição (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

A absorção capilar é o transporte de líquidos nos poros devido à tensão superficial que atua nos capilares do concreto. Este fenômeno está relacionado à estrutura dos poros, às características do líquido: viscosidade, densidade e tensão superficial; e, também, as

características do sólido poroso: raio, tortuosidade, continuidade dos poros e energia superficial (OLLIVIER; TORRENTI, 2014).

A absorção normalmente é medida pela secagem de um corpo de prova até atingir uma massa constante, seguida por sua imersão em água e pela verificação do aumento de massa como uma porcentagem de massa seca. Diversos procedimentos podem ser utilizados, e resultados bastante variáveis são obtidos. Uma razão para essa variação de valores é que, em um extremo, a secagem em temperatura normal pode não ser suficiente para a remoção de toda a água. Por outro lado, a secagem em altas temperaturas pode remover parte da água combinada. Por esse motivo, a absorção não pode ser utilizada como uma medida de qualidade do concreto, mas a maioria dos bons concretos possui absorção bem menor do que 10%, em massa (NEVILLE, 2016).

A medição da absorção de água por capilaridade pelo concreto está normalizada pela NBR 9779 (2012), que utiliza corpos de prova com 2500 cm³, no caso de concretos preparados com agregado de dimensão característica máxima de até 50 mm e 10000 cm² para concretos com agregados de dimensão máxima superior a 50 mm. É determinada a massa total dos corpos de prova nos períodos de 3, 6, 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso pela massa de água absorvida por área de contato do corpo de prova.

A recomendação RILEM TC 116 PCD (1999), estabelece que os corpos de prova devem ser cilíndricos, com diâmetro de 15 cm e espessura de 5 cm e mergulhados na água 3 mm; estabelece ainda um rigoroso pré-condicionamento para dotar os corpos de prova de uma umidade em equilíbrio com a umidade relativa do ar (75 ± 1) % e temperatura de (20 ± 1) °C.

Frizzo, (2001), avaliou a influência e a quantidade de pozolanas em substituição ao cimento utilizado em concretos, sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de água, chegou à conclusão de que cinzas volantes com finuras menores, na ordem de 3,5 m²/g combinadas com altas substituições de cimento (50%) reduziram a permeabilidade em baixos fatores a/al (0,35 e 0,50). Comportamento semelhante apresentou a análise da absorção capilar para relações a/al 0,65. Evidenciou haver uma correlação linear entre permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de água no concreto.

Concretos com 7 diferentes tipos de CP foram produzidos por Tsivilis et al. (2003), onde se realizou a medição da permeabilidade ao gás, à água, bem como absorção e porosidade. A elaboração do concreto ocorreu por meio de CPs que foram produzidos em uma planta piloto em um moinho de bolas por intermoagem. As duas principais variáveis foram a quantidade de FC incorporado e a finura do CP intermoído. A cura do concreto ocorreu por 28 dias antes da realização dos ensaios. Foi observado que os maiores coeficientes de permeabilidade ao gás

ocorreram nos concretos elaborados com FC quando comparados aos sem incorporação de FC. A exceção foi verificada no concreto com 35% de FC que apresentou a menor permeabilidade ao gás. Um ponto a ser destacado diz respeito aos concretos com FC e que apresentaram permeabilidade reduzida à água e menores valores de absorção de água. Constatou-se, também que não houve comprometimento da porosidade no concreto até 15% de FC, contudo houve um incremento no concreto que possuía a maior substituição de FC. Os autores concluíram que os concretos produzidos com FC possuíam propriedades competitivas em relação ao concreto sem FC.

2.5.2 Resistência à cloretos

Para estruturas de concreto em ambientes com alto teor de cloretos, a sua penetração pode ocorrer de maneiras diferentes. No concreto sem fissuras, a penetração ocorre principalmente por absorção capilar e difusão. Quando um concreto relativamente seco é exposto à água salgada, pode absorvê-la rapidamente. Os processos de molhagem, que ocorrem em virtude de movimentações de maré e chuvas, e secagem favorecem o acúmulo de sal no interior do concreto, elevando sua concentração (MEDEIROS et al., 2013). Nas estruturas de concreto em ambientes marinhos, a exposição intermitente e respingos de água do mar podem também resultar num teor flutuante de umidade na camada exterior do concreto.

Para Gjorv (2015), o mecanismo de transporte mais comum para a penetração de cloretos, é a difusão iônica, dada uma espessura de cobrimento tipicamente especificado para estruturas de concreto armado em ambientes de severa agressividade, o teor de umidade nessa região pode ser muito mais alto.

O problema do ataque por cloretos normalmente ocorre quando os íons ingressam do exterior. Uma das causas pode ser o ingresso de sais descongelantes. Outra fonte de íons cloreto, particularmente importante, é a água do mar em contato com o concreto. Os cloretos também podem se depositar sobre a superfície na forma de gotículas de água do mar, elevadas por turbulências e transportadas pelo vento, ou ainda na forma de poeira transportadas pelo ar que, posteriormente é umedecida pelo orvalho. A configuração das estruturas também influencia a movimentação de sais transportados pelo ar, pois quando ocorre redemoinhos, os sais podem alcançar superfícies não voltadas para o mar (NEVILLE, 2016).

Para uma boa avaliação da resistência do concreto à penetração do cloreto, vários fatores devem ser considerados. Em geral, a relação a/c é um dos fatores de controle mais importantes. Para obter a resistência adequada do concreto, com base em cimentos Portland puros, a relação a/c não pode exceder o nível de 0,40; acima desse nível, o concreto adquire claramente uma

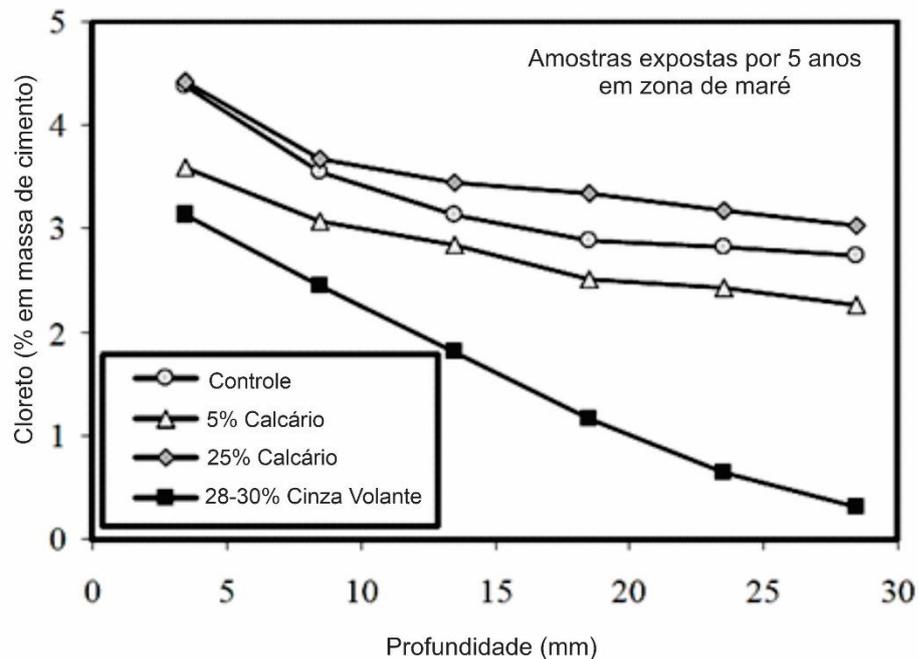
porosidade mais alta. Embora a relação a/c seja importante a seleção do cimento ou do sistema aglomerante adequados pode ser tão ou mais importante do que selecionar uma relação a/c. Portanto, quando a relação a/c foi reduzida de 0,5 para 0,4 para um concreto baseado em cimento Portland puro, a difusividade do cloreto também foi reduzida por um fator de dois a três, enquanto a adição de vários tipos de materiais cimentícios suplementares a mesma relação de a/al pode reduzir a difusividade do cloreto por um fator de até 20 vezes (GJORV, 2015).

Em relação à incorporação de fíler calcário na resistência à penetração de cloretos Hornain et al. (1995) evidenciaram um decréscimo do coeficiente de difusão devido ao efeito fíler, enquanto Bentz et al. (2009) e Ghrici et al. (2007) evidenciaram aumento da penetração de íons cloreto com a substituição de fíler calcário em comparação com os concretos de referência. O aumento na penetração de íons cloreto deve-se à reação do fíler calcário e os aluminatos do cimento Portland (C_3A e C_4AF), assim como a formação de compostos que possuem menor capacidade de ligação em relação aos cloretos (FAGERLUND, 2005).

Alguns autores mostram que uma substituição limitada do CP por FC (até 15%) não afeta, de maneira acentuada, a resistência à penetração de cloretos (DIHR et al., 2007; TSIVILIS et al., 2002). Matthews (1994) conduziu um estudo onde prismas de concreto foram submetidos à zona de maré. Na Figura 2.23 é possível observar os perfis de concentração de cloreto após 5 anos de exposição. Para todas as misturas produzidas foram calculadas as médias dos resultados tendo em vista o mesmo teor de FC. Uma resistência um pouco maior foi constatada com concretos produzidos com 5% de FC, enquanto uma resistência um pouco menor foi constatada para uma substituição de 25%. Contudo os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de CV na mistura.

Em um estudo em concretos com cinco tipos diferentes de cimento Portland e com conteúdo de fíler calcário variando entre 0% e 35%, Tsivilis et al. (2000), conduziram o Teste de Permeabilidade Rápida de Cloreto, (RCPT) após 28 dias de cura úmida. Neste caso não foi possível observar mudanças relevantes nas misturas entre 15% e 20%. A mistura onde foi constatado o maior valor de RCPT foi de 35% de substituição de FC, mesmo sendo a que foi moldada com menor fator a/al, indicando que, neste nível de substituição, a permeabilidade a cloretos pode aumentar.

Figura 2.23 - Efeito do FC e da CV na penetração de cloreto em concreto.



Fonte: Adaptado, Matthews (1994).

Irassar et al. (2000), elaboraram concretos contendo FC com substituição de 0%, 10% e 20%, os quais foram imersos em solução de NaCl a 3%, para medição dos perfis de cloreto após vários períodos de exposição. Tanto para o aumento do fator a/al e substituição de FC (%), pode-se observar aumentos importantes no coeficiente de difusão de cloretos. O desempenho do concreto produzido com o maior teor a/al e % de substituição de FC obteve um desempenho muito baixo em relação à penetração dos íons cloretos. O FC tende a diminuir o desempenho frente à ação de íons cloreto.

2.5.3 Carbonatação do concreto

Um dos principais fatores que contribuem para a diminuição da durabilidade de concretos e, conseqüentemente, da vida útil das estruturas é a corrosão das armaduras, seja pela ação de cloretos ou carbonatação.

A carbonatação do concreto é um processo pela qual os compostos alcalinos da pasta endurecida passam por um processo de transformação, sob a ação do dióxido de carbono (CO_2), em ambientes com umidade, permitindo a formação de sais como o carbonato de cálcio. Os principais resultados ocorridos através do ataque por CO_2 , é a diminuição do pH da solução dos poros, favorecendo modificações nas propriedades do concreto.

A ocorrência do processo de carbonatação não pode ser evitado, contudo aspectos positivos podem ser elencados como a diminuição da porosidade que dificulta a entrada de agentes agressivos (ANDRADE et al., 2018).

De acordo com Baroghel-Bouny et al. (2014) e Félix et al. (2017), a carbonatação é um processo de transformação contínua. A portlandita transforma-se em carbonato de cálcio, durante a vida útil do concreto, com redução de pH de aproximadamente 12,5 a 13,5 em virtude da presença de compostos alcalinos, para pH 8,0 a 9,0 devido a formação de forma gradual de CaCO_3 . O fenômeno ocorre da superfície do concreto para o seu interior com as reações ocorrendo de maneira lenta, podendo levar muitos anos para transpassar a camada de cobertura até atingir a armadura, momento em que será despassivada.

Fernández Bertos et al. (2004) apresentam os mecanismos responsáveis pela carbonatação dos materiais cimentícios da seguinte maneira: a) Difusão de CO_2 no ar; b) Permeação do CO_2 através do sólido; c) Solubilização do CO_2 gasoso em CO_2 aquoso; d) Hidratação do CO_2 aquoso em H_2CO_3 (reação lenta); e) Ionização do H_2CO_3 em H^+ , HCO_3^- ; f) Dissolução das fases cimentícias C_3S e C_2S ; g) Nucleação de CaCO_3 e C-S-H; h) Precipitação de fases sólidas; e i) Carbonatação secundária (gel de C-S-H formado é progressivamente descalcificado, sendo transformado em SiO_2 e H_2O e CaCO_3).

A velocidade de propagação das reações de carbonatação são decrescentes com o tempo porque a difusão do CO_2 é dificultada com o aumento do seu percurso, à medida que a frente de carbonatação se desloca na camada de cobertura em direção à armadura, (BENÍTEZ et al., 2019).

Concretos com adições minerais acarretam a despassivação da armadura em um menor tempo comparado aos que não utilizam, isso se dá porque as adições minerais consomem a portlandita que constitui a reserva alcalina do concreto. Existem dois comportamentos distintos nos concretos com adições minerais relacionados à carbonatação: inibição do processo (por meio da compacidade do concreto) e aceleração do processo (devido à diminuição da reserva alcalina), (CZARNECKI et al., 2018).

Atis (2003) apresentou a possibilidade de produção de concretos com baixa sensibilidade à carbonatação através da incorporação de até 50% de CV. No entanto normas nacionais e internacionais continuam a anotar suas preocupações em relação à incorporação de teores mais elevados de adições minerais por elas consumirem de forma rápida a reserva alcalina.

Uma forma bastante simples para o controle do processo de carbonatação em concretos com adições minerais, diz respeito à diminuição do fator a/al. Neste sentido, Basheer et al. (1999), evocam a lei de Abrams para afirmar que um determinado concreto desenvolvido com

adições minerais pode ser especificado frente à carbonatação baseado unicamente nesta lei. A explicação da afirmação feita por Basheer et al. (1999), é dada por Isaia et al. (2003): ao diminuir o fator a/al a resistência do concreto é aumentada, devido à densificação da microestrutura do concreto, o que leva a uma predominância das ações físicas de contato das partículas de maior finura sobre as ações químicas das reações pozolânicas.

Kulakowski et al. (2009), estudaram a relação do fator a/al e a porosidade da pasta cimentícia. Os autores concluíram que existe uma faixa de fator a/al entre 0,45 e 0,50 onde acima da mesma, a carbonatação é mais acentuada. Abaixo desta faixa a porosidade diminui e a concentração de portlandita e o pH possuem pouca influência, conclusões também evidenciadas por Possan et al. (2005). Abaixo deste valor os autores consideram a profundidade carbonatada muito reduzida. Acima deste valor a taxa de carbonatação possui uma influência direta das adições minerais devido ao consumo da reserva alcalina.

Vários estudos apresentam que a taxa de carbonatação é semelhante em concretos com a mesma resistência à compressão, independentemente da quantidade de FC que substitui o CP. Para que isto aconteça é necessário à diminuição do fator a/al e aumento da quantidade de FC (BARKER e MATTHEWS, 1994; LIVESEY, 1991). A tendência apresentada não se restringe somente a baixos teores de FC (5% a 10%), substituições de até 35% de FC mostram comportamento semelhante (TSIVILIS et al., 2002). Concreto produzido com 45% de FC mostrou resistência similar à carbonatação quando comparado ao sem substituição do mesmo grau de resistência (HOOTON et al., 2007).

Papadakis (2000) realizou um estudo onde argamassas foram produzidas com substituição de CV de classe C e F em porcentagens de até 30%. As amostras foram armazenadas em um ambiente ao ar no laboratório por 28 dias. Depois deste período as amostras foram colocadas em uma câmara de carbonatação com uma concentração controlada de 3% de CO_2 , temperatura de 25°C, umidade relativa de 61% por um período de 100 dias. O autor relata que ocorreu um aumento na carbonatação em função do teor de substituição do CP por CV. A menor profundidade de carbonatação foi observada para CV de alto teor de Ca, depois para CV de baixo teor de Ca.

À medida que o teor de substituição de CP por adições minerais aumenta, há alteração no teor de C-S-H formado. Se adição for ativa, há formação adicional de C-S-H secundário, se inerte, como o FC, o teor de C-S-H diminui, sendo que este balanço depende dos compostos formados, do empacotamento de partículas, da estrutura dos poros e do fator a/al . A quantidade de C-S-H resultante das reações de hidratação implica, em um efeito diretamente proporcional, na formação de portlandita, pois ambos compostos são participantes da mesma reação química.

Assim sendo, quanto maior a substituição de CP por FC haverá menor formação tanto de C-S-H quanto de portlandita, que se reflete nas propriedades relacionadas com a durabilidade, de acordo com os mecanismos físico-químicos envolvidos.

Dois parâmetros básicos devem ser levados em conta no processo de carbonatação: a) reserva alcalina (medida através do teor de portlandita remanescente) e b) a estrutura de poros. Uma grande parte dos pesquisadores que investigam a incorporação de FC em concretos e argamassas concordam que a substituição de CP por FC diminui a reserva alcalina podendo acarretar uma maior carbonatação, dependendo do tipo, teor e granulometria desta adição, e consequentemente a diminuição da durabilidade das estruturas de concreto (redução da vida útil). No entanto, a diminuição da reserva alcalina pode ser compensada pela modificação da estrutura de poros com vistas à obtenção de uma microestrutura mais homogênea, pelo estudo de dosagem dos materiais finos através de um empacotamento de partículas mais fechado, resultando em menor teor de vazios e resistência à compressão mais alta. Essa estratégia conduzirá à inibição da percolação do CO₂ e de outros fluidos pela microestrutura mais compacta, dependendo do empacotamento das partículas, do teor do FC, do tipo e quantidade de aditivos utilizados e, principalmente, do fator a/al.

2.6 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

O emprego de partículas com uma área específica mais elevada que do CP (FC ou CV), resulta que o consumo de água a ser adicionado ao concreto/argamassa será maior a fim de obter uma dada trabalhabilidade ou consistência. Assim, o teor de água necessário para dada quantidade de mistura, será superior a necessária para hidratação total do CP, sendo que este excesso de água determina a porosidade final da pasta endurecida (DE LARRARD, 1999).

A redução do consumo de água nos concretos e argamassas pode ser obtida pelo aumento do empacotamento de partículas (*agregados graúdos, miúdos, CP e adições*) o que acarreta a diminuição dos espaços vazios entre as partículas que precisam ser preenchidos com água.

Através do empacotamento de partículas é possível produzir misturas cimentícias mais sustentáveis devido a diminuição do consumo de materiais cimentícios, para uma dada resistência bem como um índice de vazios entre as partículas menor, garantindo uma redução da porosidade pelo refinamento dos poros, propiciando uma otimização dos materiais.

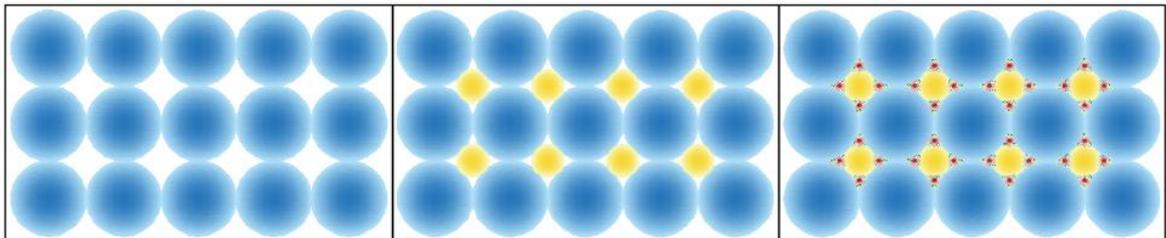
O estudo do empacotamento de partículas pode ser definido como:

O problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente (MCGEARY, 1961).

A Figura 2.24 representa o efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento, também denominado de estrutura dos poros, ou seja, os vazios deixados pelas partículas maiores são preenchidos pela presença de partículas menores, e assim, sucessivamente.

O estudo de Fennis et al. (2008), a respeito da influência benéfica do empacotamento de partículas sobre a permeabilidade de concretos mostra que houve redução na quantidade de CP e água e sua influência na diminuição da segregação. Também Fennis e Walraven (2012) constataram a eficácia da redução no consumo de CP por meio do empacotamento de partículas, possibilitando a produção de um concreto ecológico com 50% de substituição por AM.

Figura 2.24 - Empacotamento de partículas.



Fonte: Elaborada pela Autora, adaptado (MCGEARY, 1961).

Conforme Mangulkar e Jamkar (2013) a proporção entre o volume de sólidos das partículas de agregado pelo volume total dos mesmos pode ser definida como densidade de empacotamento conforme Equação 2.3:

$$(\emptyset) = \frac{V_s}{V_t} = \frac{V_s}{V_s + V_v} = 1 - e \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:

Vs: volume de sólidos;

Vt: volume total;

Vv: volume de vazios;

e: vazios.

2.6.1 Teorias de empacotamento

Os estudos teóricos e experimentais, relacionados ao empacotamento de partículas geraram duas abordagens básicas, uma discreta, que considera as partículas individualmente tendo Furnas, Westman e Hugill como expoente e outra contínua, proposta por Andreasen, que trata as partículas com distribuição contínua (OLIVEIRA et al., 2000).

Vários são os modelos de empacotamento de partículas esféricas, onde se pode calcular a densidade de empacotamento. Alguns modelos utilizam a abordagem discreta enquanto, outros, a contínua. Os principais modelos matemáticos clássicos para a realização do empacotamento de partículas são: a) Furnas (1931); b) Anderegg (1931); c) Andreassen e Andersen (1930). Segundo alguns autores o modelo de Furnas (1931) é menos utilizado devido ao grau de complexidade ser mais elevado dificultando sua aplicabilidade, enquanto o modelo de Andreassen e Andersen (1930), devido a sua praticidade, é mais utilizado, pelo fato de ser semiempírico.

Entre os modelos de empacotamento de partículas esféricas para otimização dos espaços interparticulares, o de Andreasen Modificado conforme Funk, J.; Dinger, (1992) é um dos mais empregados, sendo resultado do aperfeiçoamento dos modelos de Furnas e de Andreasen, porque apresenta otimização a partir da composição de partículas intermodais discretas.

O modelo de Andreasen modificado é representado pela Equação 2.4.

$$CPFT = \left[\frac{(d^q - d_m^q)}{(D^q - d_m^q)} \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 2.4})$$

Onde:

CPFT = percentual acumulado de finos menor que “d” em volume;

d = tamanho da partícula;

d_m = menor tamanho de partícula da distribuição;

D = maior tamanho da partícula da distribuição;

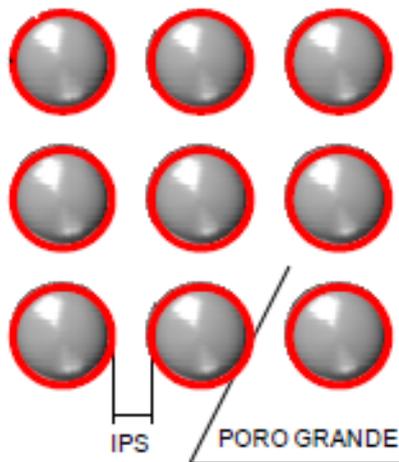
q = coeficiente de distribuição;

Fazendo 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 o expoente “q” da fração grossa for igual a 0,21, por exemplo, sendo 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.

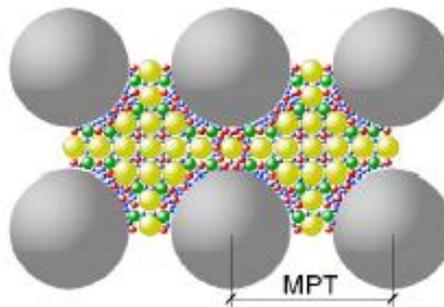
Para um bom projeto de empacotamento que vise alta eficiência dos materiais cimentícios é necessário o cálculo dos vazios entre as partículas, ou seja, o cálculo da porosidade intergranular, que indica o mínimo teor de fluido necessário para preencher os vazios. Oliveira et al. (2000) mostram que a distância entre as partículas do concreto pode ser calculada por dois indicadores: (a) IPS (Inter Particle Spacing): mede a distância entre os finos, a qual é determinada pelo teor de água, o fluido que os afasta e também pelas características físicas dos finos, como a área superficial (Figura 2.25); (b) MPT (Maximum Paste Thickness): mede a distância entre os agregados e é determinado diretamente pelo teor de pasta, já que é o fluido que afasta os agregados (Figura 2.26).

Figura 2.25 - Espaço entre partículas da pasta – Inter Particle Spacing (IPS).



Fonte: Adaptado (DAMINELI, 2013).

Figura 2.26 - Distância entre os agregados - Maximum Paste Thickness (MPT).



Fonte: Elaborada pela Autora, Adaptado (DAMINELI, 2013).

Os efeitos físicos apresentados pela adição mineral inserem-se dentro dos conceitos de empacotamento das partículas, principalmente do IPS, embora não sejam estudados em conjunto, não só sob o ponto de vista deste espaçamento interparticular como os efeitos de nucleação oferecidos pelo potencial zeta o que ocasiona maior compactidade da pasta cimentícia. Por isso, o estudo integrado da união multi-paramétrica dos efeitos sinérgico-químico-físico-empacotamento, une a nano/microestrutura dos poros das pastas cimentícias com a sua meso/macroestrutura oferecida pelos 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, para formar matriz mais compacta e homogênea, (DAMINELI, 2013).

Conforme Daminieli (2013), um projeto de empacotamento precisa diminuir os vazios ao máximo possível, para tanto:

1. Diminuir os vazios intergranulares da pasta através da combinação de finos de diversas distribuições granulométricas visando conseguir alto IPS, mesmo com pouca água, condição em que a fluidez é aumentada ao mesmo tempo em que a resistência à compressão é a maior possível devido ao baixo teor de água;
2. Otimizar o esqueleto granular dos agregados para conseguir alto MPT com pouca pasta o que implica em otimização do teor de ligantes para a mesma resistência.

Nestas condições, segundo o autor, a otimização da pasta dá-se pela substituição por finos inertes (filers) permitindo criar distribuições empacotadas que consomem pouca água e também tem diminuídos os teores de ligantes o que aumenta a eficiência do seu uso.

Para Daminieli (2013) quando há maior empacotamento da pasta – como ocorre com a utilização de finos inertes de granulometrias selecionadas –, menor teor de água é utilizado para preencher vazios intergranulares, e, devido ao empacotamento realizado, a configuração dos poros intergranulares será diferente, tendendo os mesmos a serem menores. Assim, para a mesma quantidade de água, a porosidade no estado endurecido poderá mudar. Desta forma, para o mesmo cimento, o uso de finos inertes pode variar a resistência para a mesma relação a/c. Também pode ocorrer que a água disponível para a hidratação do cimento seja em parte usada para molhamento da superfície dos finos inertes, e menor quantidade de água estará efetivamente disponível para a manutenção da relação a/c. Assim, as características físico-químicas dos finos alterarão a resistência mecânica para pastas de mesma relação a/c.

Mangulkar e Jamkar (2013) afirmam que os métodos utilizados para a aplicação do empacotamento de partículas em concretos sugerem a medição do parâmetro de

empacotamento de algum componente ou por meio da aproximação de uma dada curva “ideal”. Devido a aglomeração das partículas finas (cimentos e adições minerais), a menor massa específica em relação ao cimento e a área superficial elevada, leva ao aumento das forças superficiais (potencial zeta) que predominam sobre as gravitacionais, ou seja, resultam em forças de atração maiores do que repulsão. Por essa razão se deve utilizar aditivos superplastificante (dispersantes) para contornar esse inconveniente.

2.6.2 Software de empacotamento

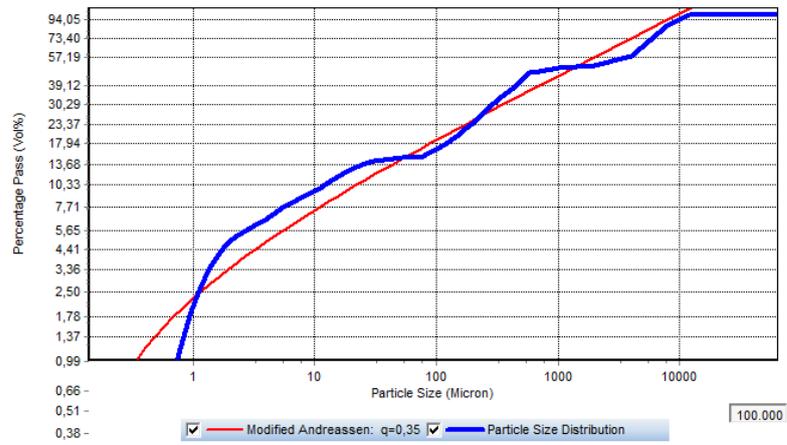
EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer) é um software livre, que calcula e apresenta a distribuição do tamanho de partículas de uma mistura de componentes, foi desenvolvido pela empresa Elkem Materials. A Elkem é uma empresa que se destaca na produção de produtos ambientalmente sustentáveis. Em seu portfólio podem ser encontrados silício de grau solar, silício, ligas especiais para a indústria de fundição, carbono e microsílca.

O EMMA constitui-se em um programa que avalia o empacotamento de partículas. Desenvolvido originalmente para a criação de composições moldáveis de refratários auto fluídos (EMMA, 2019). O programa utiliza o modelo de Andreassen e Andreassen Modificado para o empacotamento de partículas calculando a distribuição do tamanho de partícula do composto. Através de extensos testes de laboratório e documentação a empresa fornece a base para confecção de concretos auto adensáveis, de ultra alto desempenho entre outros (GUERRA, 2014).

Com uma interface de fácil manipulação, o programa calcula, a partir das proporções prévias de cada material, com base nos dados informados, a curva da mistura e a curva de Andreassen. Desta forma, por meio da mudança na proporção entre os diferentes materiais de uma mistura (concreto, por exemplo) é possível buscar a aproximação da curva da mistura com a curva de Andreassen (ou Andreassen Modificado). Contudo o programa não calcula as proporções de materiais a partir de suas curvas granulométricas.

Através do gráfico da Figura 2.27 é possível observar que as duas curvas possuem certa distância entre elas. O principal objetivo do empacotamento de partículas consiste na aproximação da curva em azul em relação à vermelha. Quanto mais próximas estiverem melhor será o empacotamento de partículas de tal forma que o somatório das áreas superiores possua o mesmo valor numérico do somatório das áreas inferiores, ou seja, apresentar uma equivalência.

Figura 2.27 – Distribuição do tamanho de partículas no programa EMMA.



Fonte: Silva, S. S., (2019).

3 METODOLOGIA

Com vistas ao atendimento do objetivo principal e dos objetivos específicos da tese, neste capítulo são apresentados os materiais e métodos experimentais empregados. A premissa do estudo é a comparação do ponto de vista macro e microestrutural de concretos que contém diferentes proporções de adições minerais para misturas binárias e ternária de cimento Portland (CP) e fíler calcário (FC) e fíler calcário com cinza volante (CV). O teor de fíler calcário foi até 60% de substituição nas misturas binárias e de 70% mais 10% (fíler calcário mais cinza volante) na mistura ternária. Os valores propostos possuem viabilidade de apresentar resultados promissores, segundo evidências da literatura, tanto do ponto de vista das propriedades mecânicas e microestruturais como de durabilidade.

As proporções dos aglomerantes foram determinadas conforme os objetivos a serem alcançados, utilizando o FC em substituição ao CP, em teores, de pelo menos o dobro permitido pela norma brasileira. A NBR 16697 (2018), permite um teor máximo de FC no CP de 25%, assim adotou-se como parâmetro inicial, uma substituição de 50% (o dobro do permitido pela norma), em massa, a partir do qual foram tomados os demais teores de 60% e 70% de FC, em substituição do CP. Os traços foram determinados como apresentados a seguir:

- a) REF: traço referência com 100% de CPV-ARI, utilizado como parâmetro para as demais misturas avaliadas.
- b) 50FC: traço binário com 50% de CP e 50% de FC, atendendo ao objetivo específico de substituição do CP pelo FC em um teor de pelo menos o dobro prescrito pela norma brasileira, NBR 16697 (2018);
- c) 60FC: traço binário com 40% de CP e 60% de FC;
- d) 70FC10CV: traço ternário com 20% de CP, 70% de FC e 10% de CV;
- e) O fator água/ligante (a/a_l) adotado para o estudo de todas as misturas foi de 0,25, com o incremento de aditivo superplastificante, imprescindível na formulação de concretos com elevados teores de FC (PROSKE et al., 2013).

As siglas utilizadas para identificar as misturas podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Siglas adotadas para as misturas estudadas.

Misturas	Fator a/a_l	Siglas
100% de CP		REF
50% de CP + 50% de FC	0,25	50FC
40% de CP + 60% de FC		60FC
20% de CP + 70% de FC + 10% de CV		70FC10CV

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa dos procedimentos experimentais correspondeu à caracterização dos materiais aglomerantes e agregados, utilizados no desenvolvimento do programa experimental. Os aglomerantes utilizados foram: a) cimento Portland (CP), b) fíler calcário (FC) e c) cinza volante (CV). Os agregados foram: a) areia média, b) areia fina e C) brita 0.

Para a caracterização dos materiais mencionados, suas propriedades físicas, químicas e microestruturais foram identificadas conforme os ensaios/análises propostos na Tabela 3.2. para o CP, na Tabela 3.3 para o FC e na Tabela 3.4 para a CV.

Tabela 3.2 – Ensaio/análise para caracterização do CP.

DESCRIÇÃO DO ENSAIO/ANÁLISE	NORMA DA ABNT	LOCAL
Massa específica: cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.	ABNT NBR 16605:2017	LMCC ¹
Finura; resíduo na peneira 0,075 mm.	ABNT NBR 11579:2013	LMCC ¹
Composição granulométrica por difração a laser.	NBR NM 10/2004, 11-1/2004, 11-2/2004, 12/2004, 13/2004, 14/2004, 15/2004, 16/2004, 17/2004, 18/2004, 19/2004, 21/2004.	ABCP ²
Composição química completa sob a forma de óxidos. Complementar com ensaio de DRX.		ABCP ²
Composição química dos compostos do cimento por difração de raios-X (C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₄ AF).		ABCP ²
Superfície específica BET (ensaio BJH)		LAPAM ³
Determinação da água de consistência normal.	ABNT NBR 16606:2017	LMCC ¹
Determinação do início e fim de pega pelo aparelho de Vicat.	ABNT NBR 16607:2017	LMCC ¹
Resistência mecânica à compressão axial com argamassa normal a 3, 7 e 28 dias.	NBR 7215:1997	LMCC ¹
Análise termo-diferencial TG-DTG		ABCP ²
Microscopia ótica com aumento de pelo menos 200x com micrografias		DEM-LME ⁴
Determinação do teor de gesso e de filer no cimento original		ABCP ²

Fonte: Elaborado pela Autora (2018).

¹ LMCC – Laboratório de Materiais da Construção Civil;

² ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland;

³ LAPAM – Laboratório de Processos Ambientais;

⁴ DEM-LME – Departamento de Engenharia Mecânica – Laboratório de Microscopia Eletrônica.

Tabela 3.3 – Ensaio/análise para caracterização do FC.

DESCRIÇÃO DO ENSAIO/ANÁLISE	NORMA DA ABNT	LOCAL
Moagem do filer calcário no moinho de bolas por 3h		LMCC ¹
Ensaio de pozolanicidade do cimento com o filer calcário.	ABNT NBR 5752:2014	LMCC ¹
Composição cristalina por difração de Raios-X		LAPAM ³
Massa específica: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica	ABNT NBR 16605:2017	LMCC ¹
Finura; resíduo na peneira 0,075 mm.	ABNT NBR 11579:2013	LMCC ¹
Composição granulométrica por difração a laser		ABCP ²
Composição química completa sob a forma de óxidos. Complementar com ensaio de DRX	NBR NM 10/2004, 11-1/2004, 11-2/2004, 12/2004, 13/2004, 14/2004, 15/2004, 16/2004, 17/2004, 18/2004, 19/2004, 21/2004	ABCP ²
Superfície específica BET (ensaio BJH)		LAPAM ³
Análise termo-diferencial TG-DTG		LAPAM ³
Microscopia ótica com aumento de pelo menos 200x com micrografias		DEM-LME ⁴

Fonte: Elaborado pela Autora (2018).

Tabela 3.4 – Ensaio/análise para caracterização da CV.

Moagem da CV em moinho de bolas por 2h		LMCC ¹
Ensaio de pozolanicidade do cimento com a cinza volante	ABNT NBR 5752:2014	LMCC ¹
Composição cristalina por difração de Raios-X		LAPAM ³
Massa específica: cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica	ABNT NBR 16605:2017	LMCC ¹
Finura; resíduo na peneira 0,075 mm.	ABNT NBR 11579:2013	LMCC ¹
Composição granulométrica por difração a laser		ABCP ²
Composição química completa sob a forma de óxidos. Complementar com ensaio de DRX	NBR NM 10/2004, 11-1/2004, 11-2/2004, 12/2004, 13/2004, 14/2004, 15/2004, 16/2004, 17/2004, 18/2004, 19/2004, 21/2004	ABCP ²
Superfície específica BET (ensaio BJH)		LAPAM ³
Análise termo-diferencial TG-DTG		LAPAM ³
Microscopia ótica com aumento de pelo menos 200x com micrografias		DEM-LME ⁴

Fonte: Elaborado pela Autora (2018).

De posse das características dos materiais a serem utilizados no programa experimental, a análise do empacotamento dos agregados (areias e brita 0) foi realizado a fim de obter uma curva granulométrica real e compará-la com a curva ideal através do software EMMA. Definidas as proporções dos agregados foi realizada as análises comparativas das curvas (ideal e real) dos traços já com os aglomerantes pré-definidos.

Na segunda etapa, realizou-se o estudo em concretos para a determinação da resistência à compressão axial, absorção de água e resistência à penetração de cloretos. E por fim, através da terceira etapa, avaliou-se as interações físico-químicas em pastas de cimento hidratada, por meio de análises termogravimétricas (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV).

3.2 VARIÁVEIS DA PESQUISA

As variáveis da pesquisa consistiram em: qualitativas nominais independentes, qualitativas ordinais e quantitativas.

3.2.1 Variáveis qualitativas nominais independentes

As variáveis independentes que foram usadas para classificar os traços de concreto foram:

- ✓ Tipo de adições minerais e aglomerante;
- ✓ Teores de adições minerais e aglomerante: mistura binária 50FC e 60FC e mistura ternária 70FC10CV.

3.2.2 Variáveis qualitativas ordinais

São as variáveis que possuem influência nos resultados das variáveis quantitativas, sendo:

- ✓ Relação água/ligante: adotada a relação 0,25 para todas as misturas;
- ✓ Consistência pelo abatimento do tronco de cone com intervalo entre 100 ± 20 mm.
- ✓ Idade de análises: a) concretos – resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias; absorção de água, 91 dias; resistência à penetração de cloretos, 7, 14, 28, 56, 91, 180 e 360 dias; b) pastas – 91 dias de idade.

3.2.3 Variáveis quantitativas

Variáveis quantitativas são aquelas relacionadas diretamente às variáveis qualitativas nominais e independentes, interferindo nos resultados obtidos, sendo elas: a) resistência à compressão axial, absorção de água e resistência à penetração de cloretos, nos concretos e b) teor de água quimicamente combinada, teor de portlandita, teor de carbonato de cálcio, compostos

resistentes formados através da hidratação, relação cálcio/sílica, morfologia dos compostos formados durante à hidratação, diâmetros e distribuição dos poros nas pastas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Aglomerantes

O cimento utilizado foi do tipo CPV-ARI, de alta resistência inicial, porque é o tipo que se encontra no mercado brasileiro e regional com menor teor de fíler (máximo de 10%) de acordo com a NBR 16697 (2018).

O fíler calcário (FC) escolhido foi proveniente da extração de jazidas, originário de rocha calcítica, utilizado na agricultura. O calcário foi moído em moinho de bolas (capacidade 50 L, especificações Tabela 3.2), por 3 horas, em razão da aproximação da curva de distribuição granulométrica com os demais aglomerantes da pesquisa.

Na Tabela 3.5 constam as especificações referentes às esferas metálicas utilizadas no moinho para a moagem do FC.

Tabela 3.5 - Especificação das esferas metálicas do moinho.

Tipos de bolas	Diâmetro (mm)	Peso unitário (g)	Peso total (kg)
Pequena	9,0	4,25	12,54
Média	14,0	14,51	13,57
Grande	16,4	25,57	3,45
		TOTAL	XXX

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

De acordo com Machner *et al.* (2017), Makhloufi *et al.* (2015) e Vance *et al.* (2013), um FC com tamanho de partícula igual ou inferior ao do CP, contribui para: a) um melhor empacotamento de partículas; b) uma maior superfície específica para os pontos de nucleação e; c) uma maior reatividade, contribuindo, do ponto de vista químico, para as reações de hidratação.

A cinza volante (CV) é procedente da usina termoeletrica de Candiota (RS), foi moída por 2h a fim de obter uma melhor distribuição granulométrica entre os aglomerantes. A CV tem como classificação uma pozolana Classe F, de acordo com a NBR 12653 (2014).

3.3.1.1 Composição química dos aglomerantes

O resumo da composição química do CP, FC e CV pode ser visto na Tabela 3.6. obtidos através das análise/ensaios como descritos nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4

Tabela 3.6 – Composição química dos aglomerantes.

Composição química	CP (%)	FC (%)	CV (%)
Óxido de Cálcio (<i>CaO</i>)	60,18	53,60	1,00
Dióxido de Silício (<i>SiO₂</i>)	19,89	1,04	68,81
Óxido de Alumínio (<i>Al₂O₃</i>)	4,87	0,20	23,51
Óxido de Ferro (<i>Fe₂O₃</i>)	2,83	0,27	4,70
Anidrido Sulfúrico (<i>SO₃</i>)	3,45	1,14	-
Óxido de Magnésio (<i>MgO</i>)	3,40	0,31	2,16
Óxido de Potássio (<i>K₂O</i>)	1,04	0,02	0,39
Óxido de Titânio (<i>TiO₂</i>)	0,30	-	0,16
Óxido de Estrôncio (<i>SrO</i>)	0,22	-	-
Anidrido Fosfórico (<i>P₂O₅</i>)	0,16	-	-
Óxido de Manganês (<i>MnO</i>)	0,04	-	0,68
Óxido de Sódio (<i>Na₂O</i>)	-	0,82	0,10 – 0,70
Perda ao Fogo (<i>PF</i>)	3,98	41,41	0,25

Fonte: Elaborada pela Autora, adaptado ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2018).

A análise química do CP (Tabela 3.6) apresentou teor de calcita de 7%, gesso de 2,5% e perda ao fogo de 3,98%, levando a um teor de clínquer de aproximadamente 90% (ABCP, 2019).

A classificação brasileira dos calcários é dada pela Instrução Normativa DAS/Nº 35, de 2006, e seu anexo, da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que dividem os calcários agrícolas nas seguintes categorias, em relação ao teor de MgO (óxido de magnésio): a) Calcário Calcítico - menos de 5% de MgO; b) Calcário Magnesiano - de 5% a 12% de MgO; e c) Calcário Dolomítico - acima de 12% de MgO, (Silva, J. O. 2009). Pode-se verificar que a concentração de CaO é 53,6% e a de MgO é de 0,31% do FC, assim classifica-se como calcítico. O FC, também, atende aos requisitos da norma EM367/97 - Material de enchimento para misturas betuminosas (fíler) (DNER, 1997). Em relação ao cálculo da estimativa do teor de CaCO₃ indicado pela NBR 16697 (2018), deve-se dividir o teor de CaO por 0,56 ($53,6/0,56 = 95,7\%$), ou ainda calculado através da perda ao fogo ($41,41 * 2,27 = 94\%$), sendo que o valor mínimo exigido pela norma é de 75%, logo o FC atende as prescrições da NBR 16697 (2018)

O teor de CaCO_3 no FC contribui para as reações químicas de hidratação do CP na medida em que poderá reagir com o C_3A para a formação de carboaluminatos (mono e hemi) (BATTAGIN, 2017; BENTZ, 2006; BONAVENTTI *et al.*, 2003).

Em relação a CV destaca-se, em sua composição química, o óxido de silício (SiO_2) com teor de 68,8% e o óxido de alumínio (Al_2O_3) com teor de 23,5%. Quanto a este último, seu teor é benéfico para misturas ternárias de maneira que poderá contribuir com aluminatos adicionais para reação pozolânica e formação de carboaluminatos. A CV atende aos requisitos químicos estabelecidos pela NBR 12653 (2014) no que diz respeito aos teores de SO_3 ($\leq 5\%$), Na_2O ($\leq 1,5\%$) e perda ao fogo ($\leq 6,0\%$).

3.3.1.2 Composição física dos aglomerantes

As características físicas e mecânicas dos aglomerantes podem ser observadas na Tabela 3.7, bem como nas micrografias da Figura 3.1.

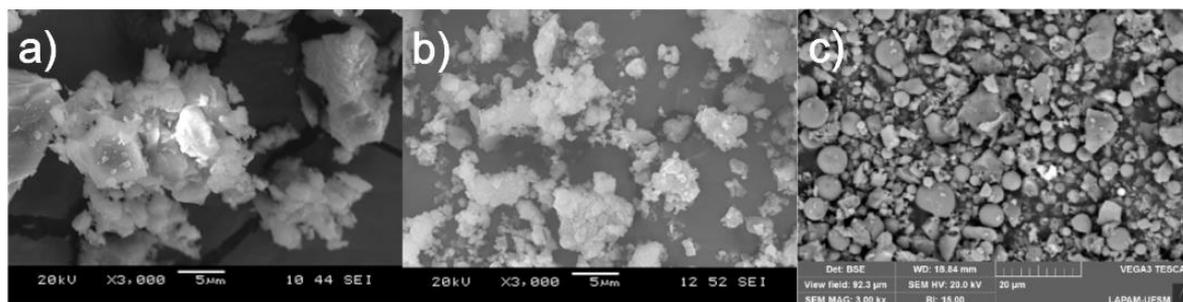
Tabela 3.7 – Características físicas dos aglomerantes.

Características físicas	CPV-ARI	FC	CV
Massa específica (g.cm^{-3})	3,03	2,69	2,36
Superfície específica BET ($\text{m}^2.\text{g}$)	1,71	8,22	1,04
Índice de desempenho com CP aos 28 dias (%)	-	92,39	92,00
Material retido na # 75 μm (%)	0,54	12,74	-
Tamanho médio dos grãos (μm)	9,11	2,09	11,75
Início de pega (h)	3h:25min	-	-
Fim de pega (h)	4h:15min	-	-
Consistência normal (%)	30,4	-	-
Resistência à compressão (MPa) 3 dias	36,7 MPa	-	-
7 dias	46,8 MPa	-	-
28 dias	53,3 MPa	-	-

Fonte: ABCP (2018) / Elaborada pela Autora (2021).

O CPV-ARI apresenta superfície específica BET de $1,71 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sendo mais fino que os demais (curvas granulométricas da Figura 3.8), até os grãos menores que $3 \mu\text{m}$, devido sua utilização para altas resistências iniciais. A CV apresentou uma superfície específica BET ($1,04 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) próxima a do CP, caracterizando-se por uma estrutura mais esférica (Figura 3.1 – c). Já o FC apresentou o valor mais elevado de superfície específica BET ($8,22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Conforme o exposto na Tabela 3.7 o CPV-ARI atende aos requisitos da NBR 16697 (2018).

Figura 3.1 – Micrografia dos aglomerantes; a) CP, b) FC e c) CV.



Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica (UFSM, 2018).

É possível observar na amostra dos grãos de CPV-ARI ampliada 3.000 vezes alguns grãos angulosos de alita com formatos prismáticos e hexagonais, (Figura 3.1.a). Através da micrografia dos grãos de FC, (Figura 3.1.b) percebe-se uma estrutura dimensional irregular, o que pode melhorar a eficiência do empacotamento das partículas através do efeito fíler e, com isso, colaborar para uma redução na demanda de água (TSIVILIS e ASPROGERASKAS, 2010). Também na Figura 3.1 (c), observa-se os grãos de CV bem definidos com uma forma esférica proveniente do resfriamento em suspensão na câmara de combustão.

Devido à forma arredondada, tanto o FC como a CV podem proporcionar ao concreto uma maior trabalhabilidade que está associada a uma melhor composição do tamanho dos grãos por meio do efeito preenchimento, levando a requererem uma menor quantidade de água nas misturas cimentícias, agindo como agentes lubrificantes (HELMUTH, 1987).

Observa-se que o índice de desempenho do FC é igual ao da CV, apesar do primeiro ser quase inerte e o segundo uma pozolana. A causa deste comportamento é a maior finura BET do FC cujos grãos mais finos geram reações químicas mais intensas e rápidas com os compostos aluminosos da CV, formando carboaluminatos que preenchem os poros da pasta, como também à maior atração devida ao potencial superficial zeta. Neste caso parece ser bastante adequada a afirmação de Courad *et al.* (2018) quando consideram que o FC pode ser denominado uma adição mineral ou material cimentício suplementar quando apresentar superfície específica maior do que $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo este o caso dessa pesquisa.

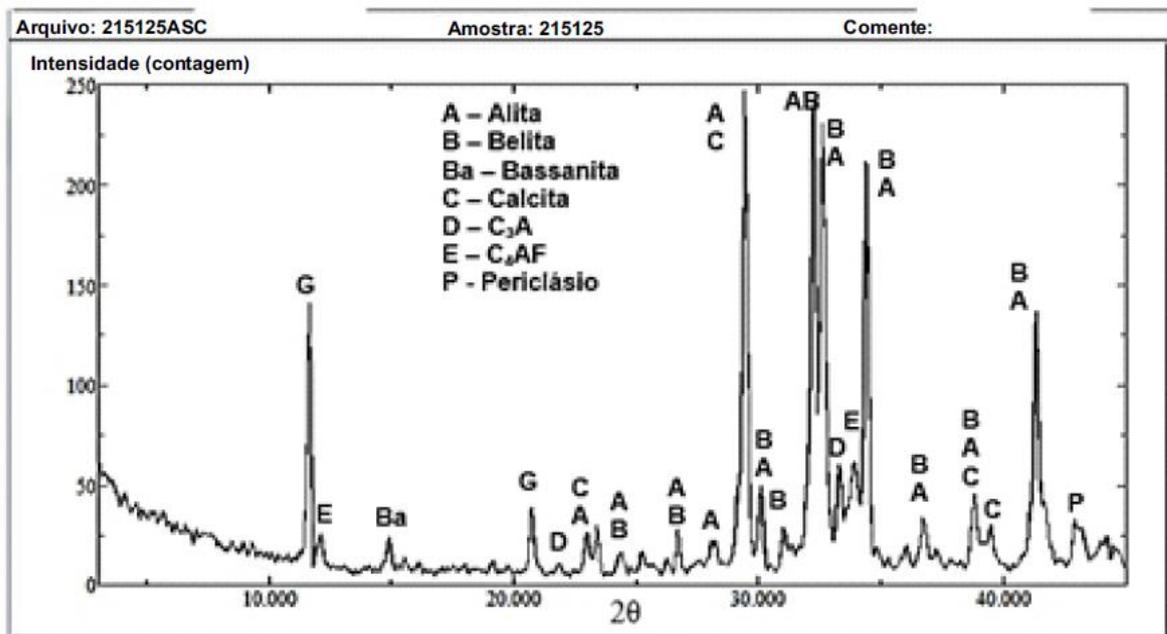
3.3.1.3 Difração de raios-X dos aglomerantes

O CP, FC e CV tiveram suas composições mineralógicas determinadas por difratometria de raios-X. As Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram os respectivos difratogramas. As aquisições dos difratogramas foram realizadas com as seguintes condições de ensaio: radiação de Cu e fonte

de energia com 30 kv e 10 mA. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X de pó da marca Rigaku, modelo Miniflex 300, operado em modo *step*, com *Scan speed* de 0,5 e *Scan step* de 0,03°, em ângulos de 5 a 100°.

O difratograma de raios-X mostra que o CP, na Figura 3.2, possui uma composição mineralógica predominante de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF e periclásio, compostos que compõem o clínquer. Também podem ser observados os compostos do gesso (*gipsita e bassanita*) e a calcita relacionada ao FC.

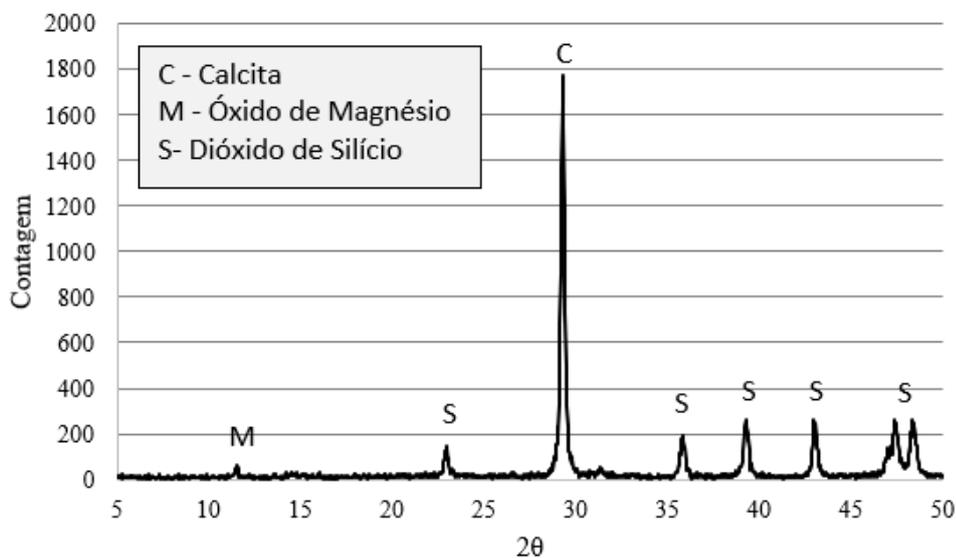
Figura 3.2 – Difratograma do CP.



Fonte: ABCP (2018).

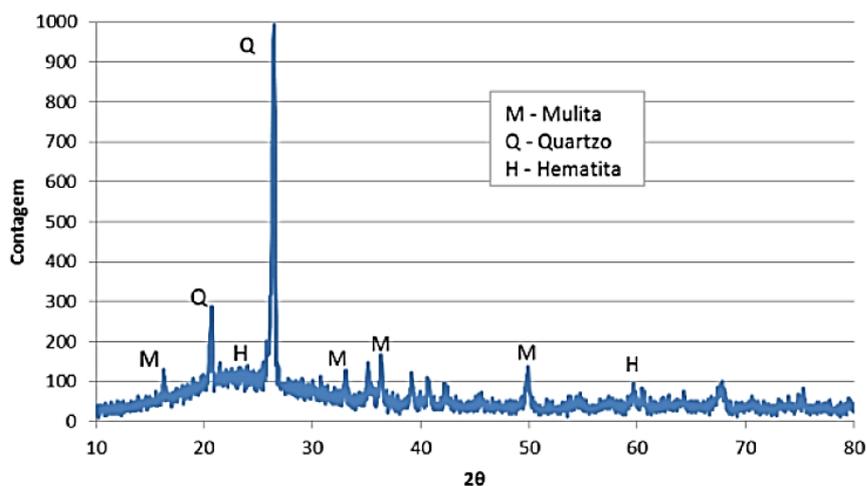
O difratograma do FC (Figura 3.3) mostra sua composição, predominantemente calcítica, evidenciada por meio dos grandes picos de carbonato de cálcio, conforme indicou também a análise da composição química. Quanto à CV observa-se o maior teor de quartzo, seguido da mulita e hematita.

Figura 3.3 – Difratoograma do FC.



Fonte: Adaptado, Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM – UFSM)

Figura 3.4 – Difratoograma da CV.



Fonte: Adaptado, Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM – UFSM)

3.3.1.4 Análise termogravimétrica dos aglomerantes

As análises termogravimétricas determinam a perda de massa de uma amostra quando aquecida até a temperatura de 1.000°C, a uma taxa de 10°C.mim⁻¹.

Nas Tabelas 3.8 e 3.9 pode-se observar a caracterização da análise termogravimétrica, perdas de massa e teores de Portlandita e FC referente ao CPV-ARI. A Figura 3.5 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (*TG/DTG*) do CPV-ARI.

Tabela 3.8 - Caracterização por análise termodiferencial e termogravimétrica do CP.

Temperatura do pico (°C)	Natureza da reação	Interpretação
110	Endotérmica	Desidratação do gesso
250	Endotérmica	Decomposição dos aluminatos cálcicos hidratados
450	Endotérmica	Desidroxilação da Portlandita [$Ca(OH)_2$]
700	Endotérmica	Descarbonatação da calcita ($CaCO_3$)

Fonte: ABCP (2018).

Tabela 3.9 - Perdas de massa e teores de Portlandita no CP.

Identificação da amostra	Perda de Massa (%)				Teor (% em massa)	
	20-150°C (Gesso)	150-400°C (W_k)	400-500°C [$Ca(OH)_2$]	500-800°C ($CaCO_3$)	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
CP	0,56	0,07	0,36	3,16	1,5	7,2

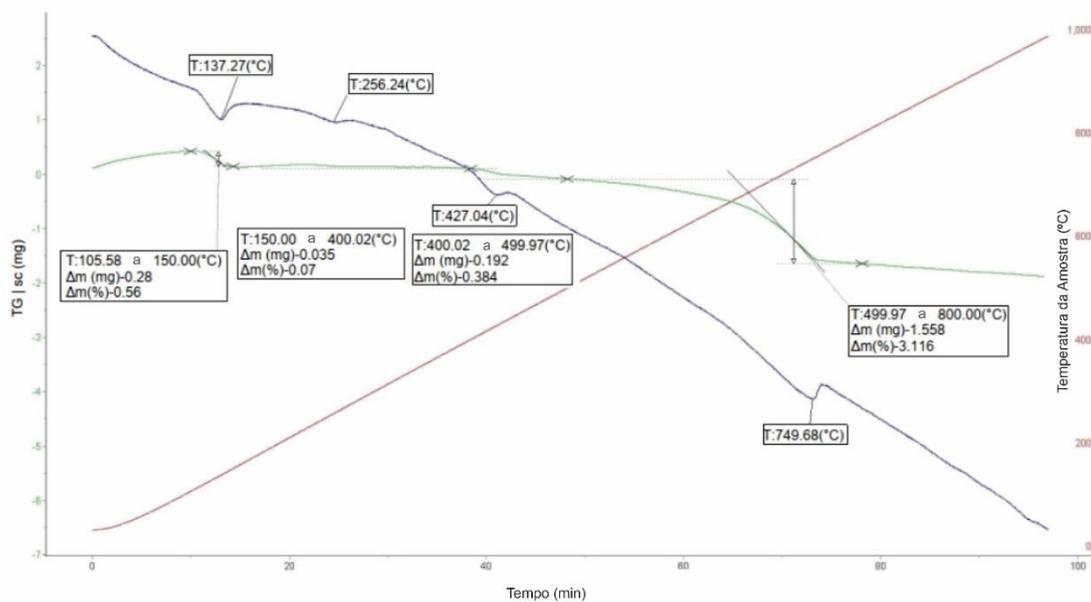
- NOTAS
- W_k representa uma medida de pré-hidratação do CP e compreende a porcentagem em massa que a amostra perde ao ser aquecida até 500°C, excluindo-se as perdas referentes à desidratação do gesso e à desidroxilação do $Ca(OH)_2$, ou seja, é a porcentagem de água combinada com os minerais do clínquer.
 - Os teores de carbonato correspondem à somatória do $CaCO_3$ (*calcita*) do calcário de adição acrescido do $CaCO_3$ proveniente de uma carbonatação incipiente das amostras. Para os cálculos, considerou-se a perda de massa teórica da calcita (44%).
 - Os teores de Portlandita foram calculados com base na perda de massa teórica desse mineral: 24,32%

Fonte: ABCP (2018).

O índice de pré-hidratação (W_k) é inferior ao especificado pela literatura (0,35%) a partir do qual o CP poderia ser considerado pré-hidratado e apresentar problemas de desenvolvimento nas resistências mecânicas, conforme Tabela 3.9. A análise termodiferencial e termogravimétrica revela que o CP possui teores de calcita e Portlandita de 7% e 1,5%, respectivamente.

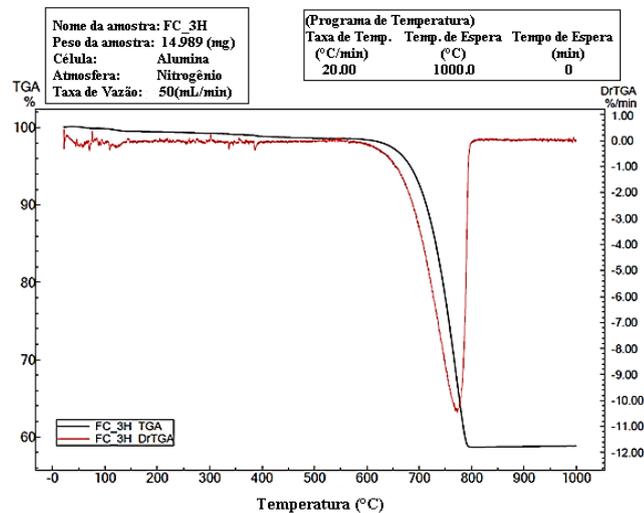
A análise termogravimétrica do FC utilizou 14,98 mg de amostra, em uma atmosfera de Nitrogênio, em cadinho de alumina, com uma vazão de 50 ml/min. A curva termogravimétrica referente ao FC (Figura 3.6) apresenta uma perda de umidade entre 0°C e 600°C, cujo valor correspondente foi de 0,173 mg. No intervalo entre 600°C e 800°C é possível visualizar uma perda de massa de 39,7% referente à decomposição da calcita ($CaCO_3$), logo o teor é de 90,1%, diferindo do apresentado na análise química. A partir dos 800°C não ocorreu variação. A perda de massa total do FC foi de 41,46%.

Figura 3.5 - Curva termogravimétrica do CPV-ARI.



Fonte: ABCP (2018).

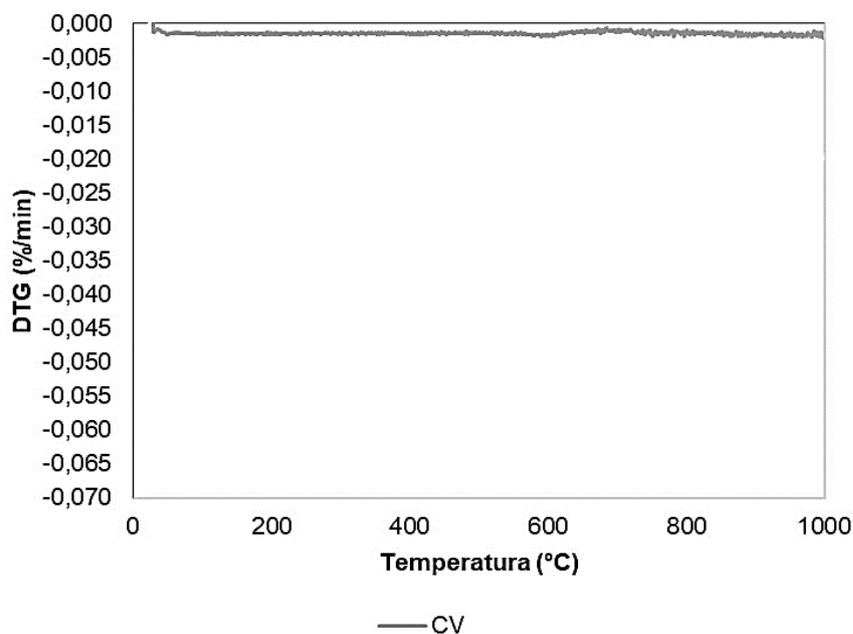
Figura 3.6 - Curva termogravimétrica do FC.



Fonte: LAPAM (2018).

Na Figura 3.7, curva termogravimétrica da CV, é possível constatar que ocorreu reduzida perda de massa, ao redor de 0,02%. Esta diminuta perda de massa está relacionada a temperatura em que ocorre seu processo de geração, entre 800°C e 1.000°C. Desta maneira, quase não há massa disponível a ser perdida, tendo em vista que a temperatura da termogravimetria é similar ao do processo de geração da CV.

Figura 3.7 - Curva termogravimétrica do CV.



Fonte: LAPAM (2018).

3.3.1.5 Composição granulométrica dos aglomerantes

Na Tabela 3.10 encontram-se as dimensões das partículas do CP, FC e CV avaliadas por granulometria laser.

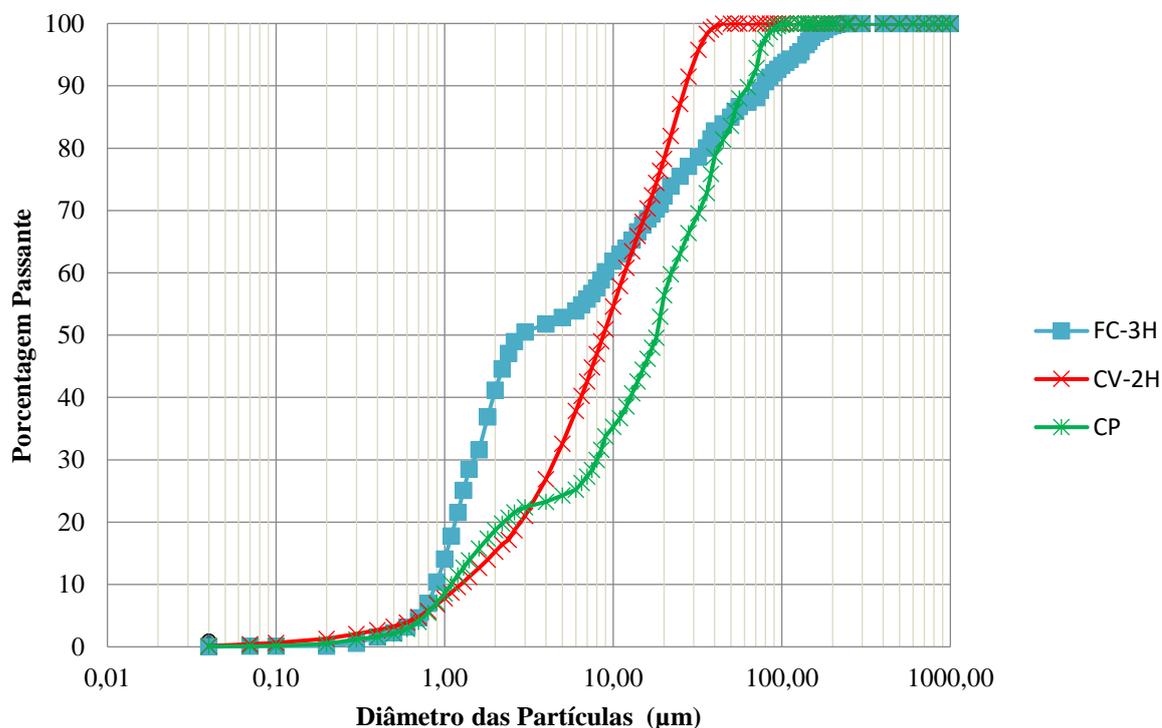
Tabela 3.10 - Tamanho das partículas do CP, FC e CV.

Aglomerantes	Dimensão média (μm)	Diâmetro de 10% das partículas (μm)	Diâmetro de 90% das partículas (μm)
Cimento CPV-ARI	9,11	1,09	23,12
Fíler Calcário	2,09	0,73	19,42
Cinza Volante	11,75	1,25	26,93

Fonte: ABCP (2018).

Na Figura 3.8, são apresentadas as curvas granulométricas obtidas por granulometria a laser do CP, FC e CV. Na granulometria a laser as partículas do material são colocadas em um meio líquido, podendo ser água ou álcool, a depender da reatividade de cada material. Raios laser são disparados sobre a amostra, passando por uma lente que desvia os raios, sendo medidos os ângulos entre a direção inicial e final. Quanto menores as partículas, maiores os ângulos e vice-versa.

Figura 3.8 – Curvas granulométricas CP, FC e CV.



Fonte: ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2018).

A partir da Figura 3.8 e da Tabela 3.10, pode-se observar que a dimensão dos grãos de FC é menor que a do CP e CV, até 10µm. Em termos médios, os grãos de CV estão aproximadamente centralizados entre os demais, podendo contribuir nos traços ternários para a reatividade, melhora na densidade da pasta, na microestrutura da zona de transição, para o aumento da resistência à compressão e redução na porosidade, para os efeitos físicos (nucleação, diluição e empacotamento) e efeito químico (pozolânico) e ainda pela redução na demanda de água por meio do “efeito rolamento de esferas”, (SIDDIQUE e KHAN, 2011; NEVILLE, 2016; BONDAR e COAKLEY, 2017).

No empacotamento de partículas, especialmente o IPS, os efeitos físicos e o efeito químico, podem ser beneficiados pelas partículas de dimensões menores que 10 µm. A trabalhabilidade da mistura, poderá ser dificultada devido a quantidade de finos, sendo necessário o uso mais intenso de aditivos para uma mesma consistência, (OLIVEIRA et al., 2000; BERODIER, SCRIVENER, 2015; SCRIVENER et al., 2015; BATTAGIN; BATTAGIN, 2017; BENTZ, 2006; BONAVETTI et al., 2003 e PROSKE et al., 2014).

Para um mesmo fator a/al, o tamanho das partículas do FC possibilitará a compensação no teor de CP na mistura por meio do efeito de diluição, proporcionando maior espaço para a

formação de compostos hidratados e, portanto, maior grau de hidratação do que nas misturas sem substituições, (BERODIER; SCRIVENER, 2015; SCRIVENER et al., 2015).

O efeito fíler poderá ser beneficiado pelas partículas mais finas do FC ($< 10 \mu\text{m}$). Destacam-se entre esses benefícios a redução da demanda de água, redução da exsudação e, nos concretos no estado endurecido, bloqueio dos poros capilares reduzindo a penetração dos agentes agressivos (TSIVILIS; ASPROGERASKAS, 2010).

Outra contribuição que pode ser conferida através da finura do FC durante as fases de hidratação é a aceleração das reações. Esta contribuição resulta em ganhos de resistência mecânica em idades iniciais, (TAYLOR, 1997; STARK et al., 1999; HAWKINS et al., 2005).

3.3.2 Agregados

A proporção entre os tamanhos dos grãos de cada agregado, dada pela composição granulométrica exerce influência sobre a compacidade, resistência mecânica e durabilidade dos concretos. Tendo em vista um melhor empacotamento de partículas, foram utilizadas duas areias provenientes de jazidas de Santa Maria (RS), classificadas como fina ($D_{\text{máx}} < 1,2 \text{ mm}$) e média ($D_{\text{máx}} < 2,4 \text{ mm}$), a fim de fornecer grãos de dimensões que possibilitem a melhor transição dos grãos finos de CP, FC e CV com o agregado graúdo, atendendo as especificações da NBR 7211 (2022).

O agregado graúdo britado é oriundo de rocha de origem diabásica (*plagioclásio e piroxênios*), classificado como brita 0 ($D_{\text{máx}} = 12,5 \text{ mm}$). O resumo dos resultados de caracterização física dos agregados está exposto na Tabela 3.11. As composições granulométricas dos agregados selecionados, determinadas de acordo com a NBR NM 248 (2001), são apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10.

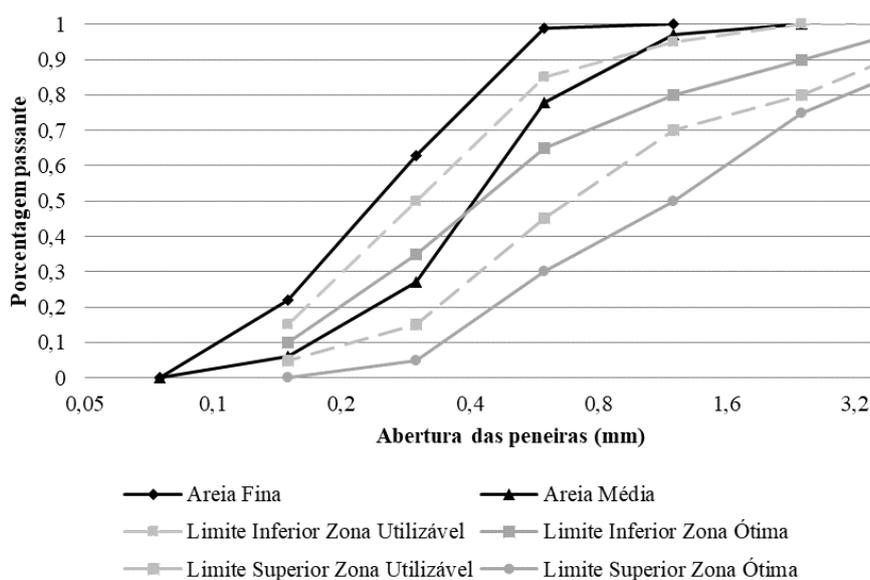
Tabela 3.11 – Características físicas dos agregados.

Propriedades	Areia fina	Areia média	Brita 0
Módulo de finura	1,14	1,49	6,96
Diâmetro máximo característico (<i>mm</i>)	0,6	1,20	9,50
Massa específica (g.cm^{-3})	2,64	2,62	2,46
Massa aparente (g.cm^{-3})	2,56	2,61	3,36
Massa unitária (g.cm^{-3})	1,68	1,65	1,22
Volume de vazios (%)	36,34	36,77	50,40
Perda de massa por abrasão Los Angeles (%)	-	-	11,07
Índice de forma	-	-	2,09
Absorção de água (%)	0,31	0,33	3,17

Fonte: Elaborado pela Autora (2018).

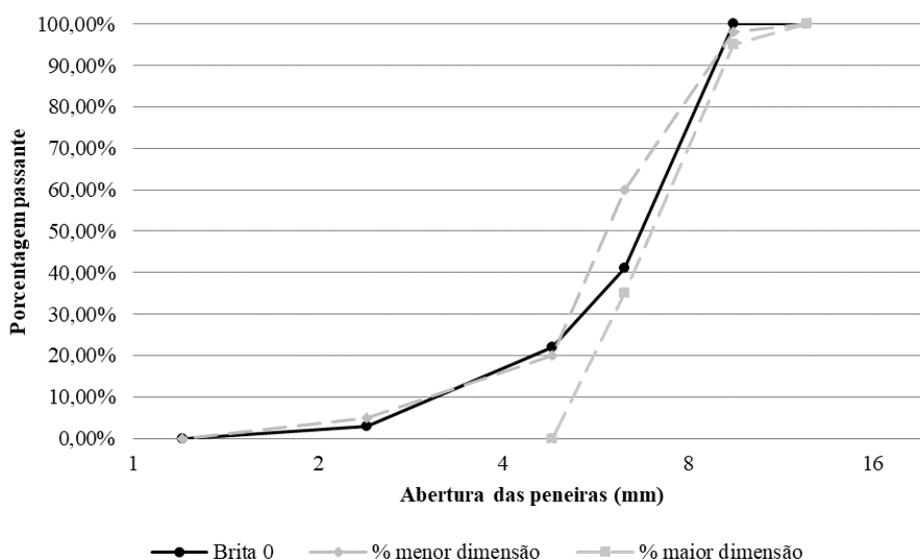
Em relação ao agregado graúdo, o índice de forma dos grãos não deve ser superior a 3 de acordo com a NBR 7809 (2019) e o índice de desgaste por abrasão Los Angeles deve ser inferior a 50%, em massa do material, de acordo com a NBR NM51 (2000), valores contemplados nos agregados utilizados na pesquisa.

Figura 3.9 – Distribuição do tamanho das partículas dos agregados miúdos



Fonte: Elaborada pela Autora (2018).

Figura 3.10 – Distribuição do tamanho das partículas do agregado graúdo



Fonte: Elaborada pela Autora (2018).

De acordo com a NBR 7211 (2022), os agregados miúdos devem enquadrar-se dentro dos limites de distribuição granulométrica. O módulo de finura da zona ótima varia de 2,20 a 2,90, da utilizável inferior varia de 1,55 a 2,20, assim como da zona utilizável superior varia de 2,90 a 3,50. A areia fina, mesmo não estando dentro das faixas da norma, também foi utilizada tendo-se em vista que o teor de vazios entre as partículas tende a diminuir com o aumento do empacotamento granulométrico e a areia média encontra-se dentro da zona inferior utilizável.

3.3.3 Aditivo químico

Com o intuito de atingir um considerável empacotamento das partículas e, consequentemente, um efetivo ganho de resistência, fez-se necessário dispersar as partículas finas da pasta com a utilização de aditivos químicos em quantidades compatíveis com os parâmetros das propriedades reológicas das misturas produzidas. O superplastificante Master Glenium 54 foi o escolhido. Um aditivo de 3ª geração à base de policarboxilato que atua como dispersante do material aglomerado propiciando elevada redução de água e alta trabalhabilidade.

O aditivo atende as especificações da norma Brasileira NBR 11768-1 (2019) (Tipo P e SP). Os aditivos superplastificante possuem características de manterem a trabalhabilidade por um período de tempo mais prolongado quando comparado aos aditivos de gerações anteriores, bem como, uma maior capacidade de redução de água (TUTIKIAN et al., 2011).

O superplastificante selecionado possui recomendação de utilização para todos os tipos de misturas cimentícias os quais necessitam de considerável redução no teor de água de amassamento, como é o caso do presente trabalho (misturas com fator a/al 0,25). Dentre os benefícios que o superplastificante proporciona estão: não alteração do tempo de pega, alta taxa de redução de água (40%), compatibilidade com todos os tipos de CP, redução do fator a/al, incremento na resistência à compressão e diminuição da permeabilidade. A Tabela 3.12 apresenta o resumo das características físicas e químicas.

Tabela 3.12 – Características físicas e químicas do aditivo superplastificante

Propriedades	Masterglenium 54
pH	5 a 7
Teor de sólidos	38 a 42
Densidade (g/cm ³)	1,10
Base química	Éter Policarboxílico
Aspecto	Líquido Branco Turvo

Fonte: Adaptado pela Autora, de Feltrin (2017).

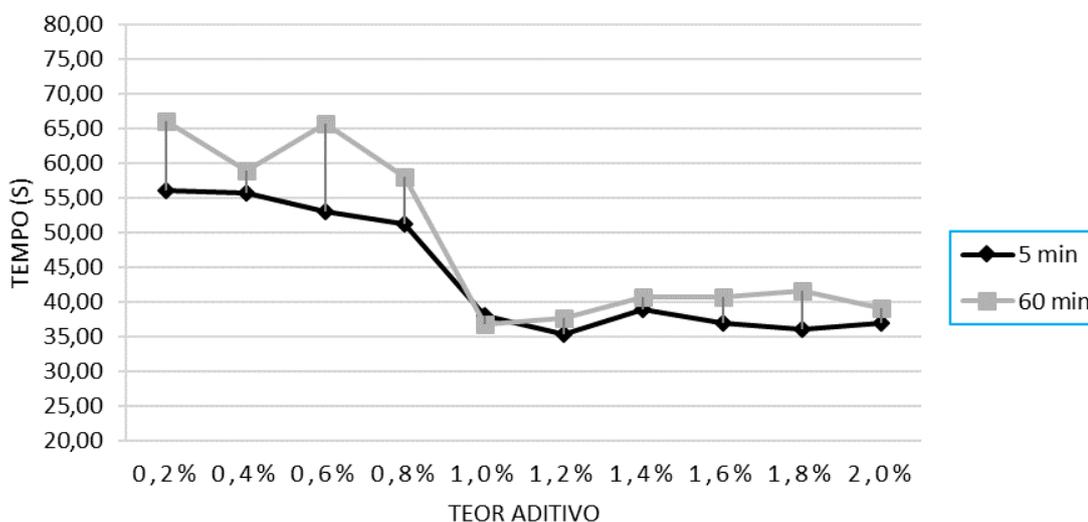
3.3.3.1 Verificação da otimização entre cimento e aditivo pelo método Marsh

Para a determinação do teor ótimo do aditivo a ser utilizado nas diferentes misturas estudadas, primeiro, fez-se necessário a verificação da compatibilidade com o CP escolhido. Para tanto foi realizado o ensaio do cone de Marsh, escolhido pela facilidade de execução, rapidez e capacidade de reprodução na determinação do teor de aditivo acima do qual não é produzida variação relevante no escoamento da pasta.

De modo prático, determina-se o ponto de saturação por meio da intersecção das linhas de escoamento de 5 e 60 minutos no gráfico tempo x teor de aditivo.

Os resultados da Figura 3.11 revelam que há compatibilidade do cimento com o aditivo superplastificante MasterGlenium 54, e que o teor ótimo de aditivo é de 1%. Observa-se que o incremento de aditivo não tem influência na viscosidade da pasta, gerando desperdício. O valor é compatível com o intervalo de dosagem proposto pelo fabricante (0,5% a 1,75%).

Figura 3.11 – Compatibilidade do CPV-ARI com o aditivo superplastificante MasterGlenium 54



Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

3.4 ESTUDO DO EMPACOTAMENTO E DOSAGEM

3.4.1 Empacotamento de partículas

A análise comparativa da curva real em relação a curva ideal (empacotamento) entre as partículas agregados e aglomerantes com teores pré-estabelecidos, foi executada com auxílio do programa computacional EMMA (*Elkem Materials Mix Analyzer*).

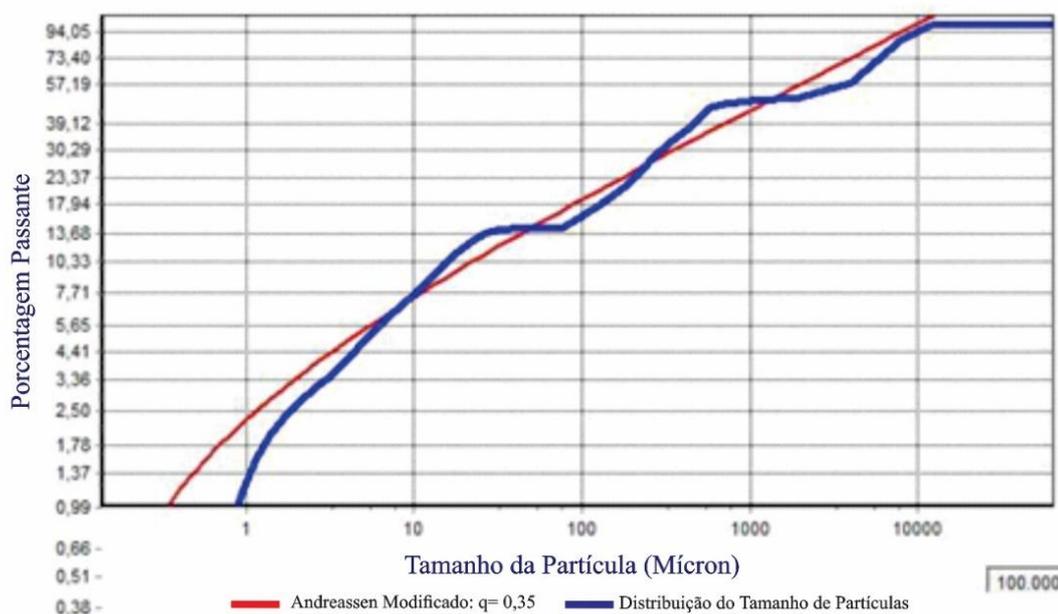
Através da variação na proporção das areias e brita, buscou-se aproximar a curva real das misturas com a curva ideal recomendada pelos autores Funk e Dinger (1992) e Oliveira *et al.* (2000), fazendo-se o uso do modelo matemático de Andreassen modificado, pois é o que melhor se adapta quando são utilizadas partículas de pequeno tamanho.

Os dados informados ao software foram os coletados através das granulometrias a laser dos materiais constituintes do programa experimental.

Para o favorecimento do adensamento o coeficiente de distribuição “ q ” utilizado, foi 0,35, sendo que, em alguns casos houve dificuldade de aproximação das curvas devido ao excesso ou falta de finos. As Figura 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam as curvas para cada um dos traços estudados, (REF, 50FC, 60FC e 70FC10CV).

Figura 3.12 – Curva de empacotamento mistura REF.

Distribuição do Tamanho de Partículas - (REF)



Fonte: Elaborada pela Autora (2018).

Figura 3.13 – Curva de empacotamento mistura com 50% de cimento e 50% de fíler calcário (50FC).

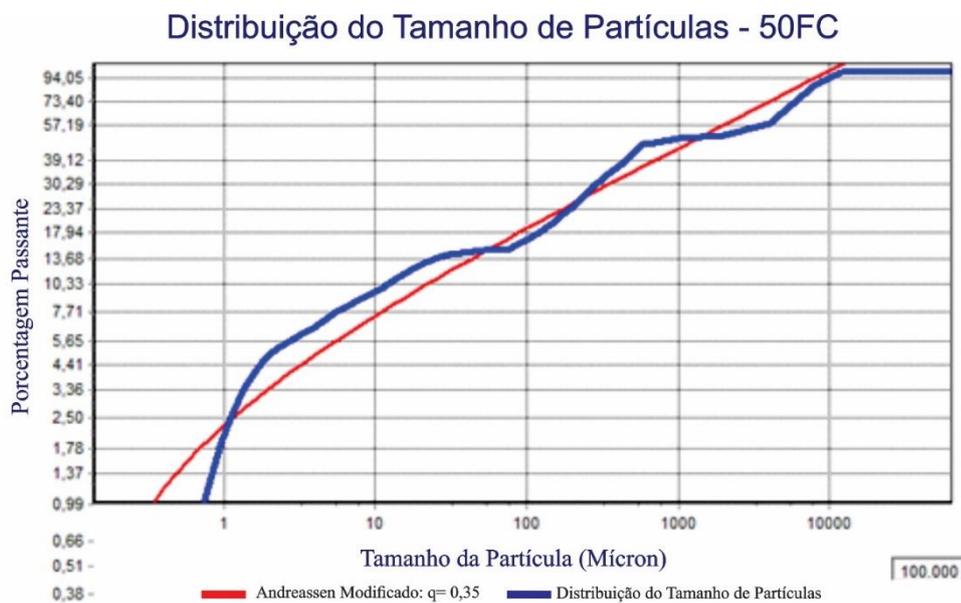
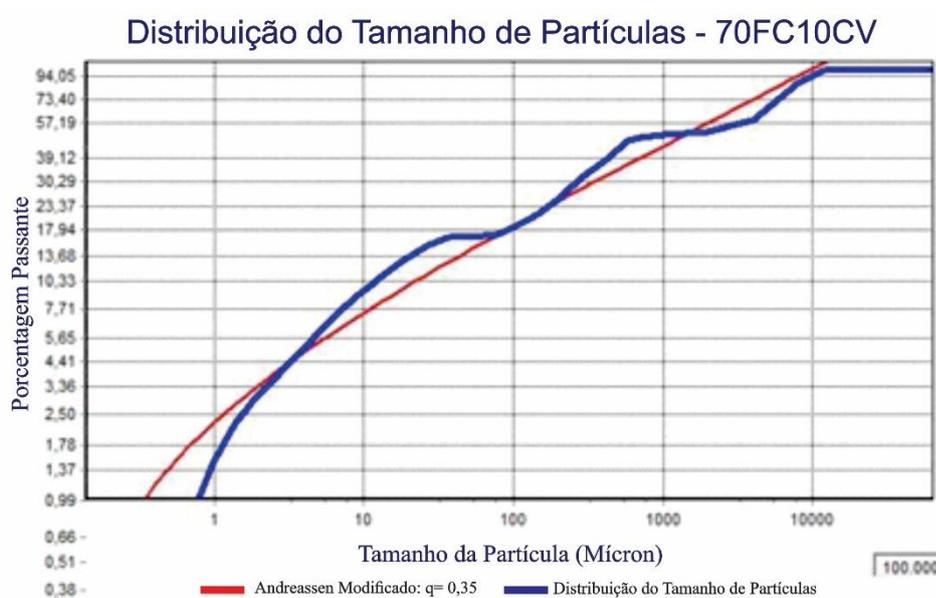


Figura 3.15 – Curva de empacotamento mistura com 20% de cimento e 70% de filer calcário e 10%CV (70FC10CV).



Fonte: Elaborada pela Autora (2018).

Considerando-se que o objetivo principal deste trabalho de pesquisa era a formulação de misturas com altos teores de substituição de CP por FC e CV, a escolha da proporção entre as partículas é de extrema importância, pois é por meio de um empacotamento otimizado que será possível à redução do teor de CP, o que possibilitará a elaboração de concretos com reduzido impacto ambiental.

A escolha do coeficiente de distribuição “ q ” no valor de 0,35 foi tomado por base a indicação de Oliveira *et al.* (2000) os quais afirmam que para atingir maximização do empacotamento de partículas o valor deve estar situado no intervalo entre 0,33 e 0,50. Por outro lado, Castro e Pandolfelli (2009) sugerem um valor de “ q ” entre 0,25 e 0,30 a fim de obter-se concretos mais adensáveis. Para os autores o valor de 0,25 propicia concretos autoadensáveis, enquanto 0,30 relaciona-se com concretos adensados por vibração. Neste trabalho foi fixada a trabalhabilidade pelo ensaio de tronco de cone (*abatimento*) no valor de 100 ± 20 mm, NBR 16889 (2020).

Outra razão para a escolha deste valor diz respeito ao mesmo estar muito próximo do valor de 0,37, quando, segundo Funk e Dinger (1993), ocorre a máxima densidade de empacotamento. Contudo, segundo os autores, o valor de 0,37 para “ q ” não é realista, pois ele só é possível quando o menor diâmetro (D_s) for igual à zero, o que não acontece na prática.

Assim, com $q = 0,35$, o empacotamento de partículas levará à uma diminuição dos espaços vazios entre as partículas que precisam ser preenchidos com água, o que viabilizará a redução do fator a/al . Com o uso de fator a/al reduzido poderá ocorrer incremento na resistência à compressão devido a formação de uma matriz mais densa, propiciando um aumento na durabilidade e consequentemente na sustentabilidade do concreto.

Como pode-se observar pelas Figuras (3.12, 3.13, 3.14 e 3.15) existe uma distância entre a curva proposta por Andreassen modificado (em vermelho) e a distribuição do tamanho de partículas (em azul), sendo a premissa do empacotamento, a aproximação destas curvas, ou seja, a convergência da experimental com a teórica.

3.4.2 Dosagem

O concreto, enquanto produto, não pode e não deve estar separado da qualidade de seus materiais constituintes, bem como dos aspectos tecnológicos ligados à sua utilização. Vários são os aspectos intervenientes que afetam de maneira direta e/ou indiretamente o proporcionamento dos materiais, portanto, é necessária a fixação de parte das variáveis para encontrar as respostas a fim de atingir-se as propriedades desejadas.

Os aspectos básicos que precisam ser verificados em uma dosagem são: a) resistência à compressão; b) trabalhabilidade e; c) durabilidade. Mais recentemente, outro aspecto tem sido bastante observado nas dosagens, o menor consumo de matérias-primas através de uma visão de redução dos impactos ambientais (GRAZIA *et al.*, 2019; TUTIKIAN *et al.*, 2011).

Após definidas as proporções dos agregados no software EMMA com os aglomerantes pré-estabelecidos, na fase preliminar do estudo da dosagem foram realizadas misturas prévias por meio de observações experimentais para a definição do teor de aditivo a ser utilizado em cada mistura e que garantisse uma massa de concreto compacta, coesa e sem vazios e assim determinados os traços unitários (HELENE e TERZIAN, 1992).

O processo de homogeneização dos materiais constituintes das misturas, realizou-se após a pesagem. Antes da colocação do CP, realizou-se a homogeneização, a seco, com as adições (FC e CV). Em virtude do baixo fator a/al (0,25) houve a necessidade de maior energia de mistura, para tal, foi utilizada um misturador de alta potência (900W) e rotação (645 a 1400 rpm), adaptando uma perfuratriz em conjunto com pás misturadoras de alta eficiência, usando um recipiente metálico.

A NBR 12821 (2009) prescreve a ordem de mistura dos materiais, entretanto foi constatado que as primeiras misturas tiveram de ser descartadas por não terem sido

homogeneizadas adequadamente, em virtude da elevada quantidade de finos e o baixo fator a/al (0,25). Assim ajustou-se a seguinte sequência dos materiais, utilizada para todos os traços: a) 100% do CP, Adições (FC e CV), água e aditivo; b) areias; c) brita.

A consistência do tronco de cone, efetuada de acordo com a NBR 16889 (2020), foi mantida constante para todas as misturas, tendo como referência o intervalo de 100 ± 20 mm.

As recomendações da NBR 12821 (2009) para o controle dos parâmetros ambientais de dosagem foram seguidas, anotando-se durante as misturas, os valores de umidade relativa e temperatura do ambiente. Os traços unitários utilizados e a quantidade de materiais por m^3 , podem ser vistos nas Tabelas 3.13 e 3.14, respectivamente.

Tabela 3.13 - Traços unitários definitivos em massa

Traço	a/al	CP	FC	CV	Areia fina	Areia média	Brita 0	Aditivo (%)
REF	0,25	1	-	-	1,09	1,09	2,82	4,20
50FC	0,25	0,54	0,46	-	1,16	1,16	3	3,60
60FC	0,25	0,43	0,57	-	1,16	1,16	3	3,65
70FC10CV	0,25	0,21	0,69	0,1	1,16	1,16	3	3,56

Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

Tabela 3.14 - Consumo de materiais em kg por m^3 , aditivo em $L.m^{-3}$.

Traço	CP	Clínquer	FC	CV	Areia fina	Areia média	Brita 0	Aditivo	H ₂ O	Abatimento 100 ± 20 (mm)
REF	424	382	-	-	403	400	971	16,34	106	100
50FC	238	214	180	-	445	442	1.073	13,68	105	80
60FC	192	173	226	-	451	448	1.088	13,87	104	80
70FC10CV	97	87	283	36	467	463	1.125	13,46	104	80

Fonte: Elaborada pela Autora (2022).

Foram moldados 17 corpos de prova cilíndricos com dimensões 10x20 cm para as análises de resistência à compressão axial e penetração de íons cloretos, 2 corpos de prova cilíndricos de 15x30 cm para o ensaio de absorção de água e 2 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 4x8 cm para as análises microestruturais, para cada traço avaliado nas respectivas idades de controle dos ensaios efetuados, seguindo a recomendação da NBR 5738 (2015) para moldagem e adensamento.

Os corpos de prova foram adensados em mesa vibratória e mantidos em condições de cura conforme previsto para cada análise a ser realizada.

3.5 ENSAIOS REALIZADOS EM CONCRETOS

3.5.1 Resistência à compressão axial

Foi realizado o ensaio de resistência à compressão axial em corpos de prova 10 x 20 cm, moldados conforme a NBR 5738 (2015) e ensaiados conforme a NBR 5739 (2018). Os corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão foram curados imersos em água com cal, retirados do tanque no dia de ensaio, para serem retificados e posteriormente serem rompidos na prensa hidráulica. As amostras para cada idade de ensaio (28 e 91 dias) eram compostas por 4 corpos de prova, adotando-se a média entre os 4 valores, a fim de determinar a resistência a compressão axial de cada traço.

Os resultados das resistências à compressão axial dos diversos traços estudados foram, analisados e discutidos em verdadeira grandeza, em MPa, assim como por meio das resistências unitárias MPa/kg de CP, para inferir a influência do teor de clínquer contido em cada amostra.

3.5.1.1 Intensidade de clínquer

De acordo com Daminieli (2013) um dos principais caminhos para a diminuição das emissões de CO₂ no CP é sua substituição por AM, para tanto, é necessária a quantificação desta redução por meio de um índice. O autor abordou o assunto propondo a criação de um índice que pudesse representar o consumo de materiais aglomerantes através da correlação com a resistência à compressão axial do concreto.

O autor denominou este indicador de eficiência ambiental do CP de “Intensidade de Ligante (IL)” que correlaciona o consumo total de ligantes (impacto ambiental) em kg.m⁻³, com a resistência à compressão (desempenho) em MPa, conforme Equação 3.1.

$$IL = \frac{l}{rc} \text{ (Equação 3.1)}$$

Onde:

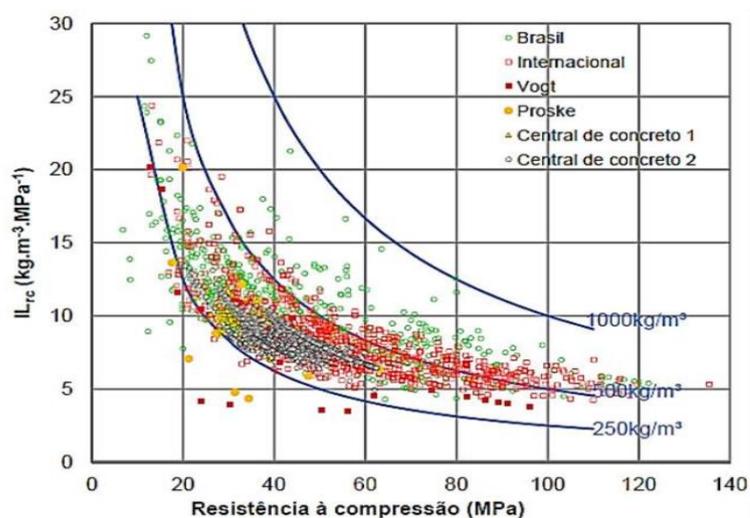
IL: Intensidade de ligante;

l: consumo de materiais ligantes em kg.m⁻³;

rc: requisito de desempenho (resistência à compressão aos 28 dias em MPa)

Na Figura 3.16 observa-se o gráfico relacionando a IL ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{MPa}^{-1}$) com a resistência à compressão (MPa). Neste estudo Daminieli (2013) apresenta a IL de diversos trabalhos publicados no âmbito nacional, internacional e de mercado.

Figura 3.16 - Intensidade de ligante (IL) versus a resistência à compressão aos 28 dias para dados internacionais, brasileiros e de mercado. As linhas representam concretos com o mesmo teor total de ligantes, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$



Fonte: Daminieli (2013).

Considerando a relevância do tema da sustentabilidade no contexto do presente trabalho, propõe-se uma releitura do conceito de IL proposto por Daminieli (2013). A alteração em relação ao trabalho executado por Daminieli (2013), refere-se à concepção do termo “consumo de materiais ligantes” ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) que leva em consideração o consumo de todos os materiais ligantes (exceto FC) como CP e CV. No presente trabalho propõe-se a utilização do termo “consumo de clínquer” ($\text{kg}_{\text{cq}}\cdot\text{m}^{-3}$).

A troca justifica-se em enfatizar o aspecto da sustentabilidade. De acordo com Kjellsen et al. (2005), 91% das emissões de CO_2 do concreto estão relacionadas ao clínquer. Desta forma o impacto ambiental, no que se refere às emissões de CO_2 , estão relacionadas, basicamente, ao teor de clínquer, assim sua contabilização, facilitará a comparação entre os traços em relação aos impactos ambientais causados por cada um.

Tendo em vista que no presente trabalho foi utilizado um CPV-ARI com teor de 7,5% de Calcita, 2,5% de gesso e 3,98% de perda ao fogo foi considerado um teor de clínquer de, aproximadamente, 90%. Logo, como premissa para o cálculo da intensidade de clínquer têm-se os seguintes parâmetros que não foram considerados nos cálculos: a) o teor de FC, gesso e perda ao fogo no CPV-ARI; b) o teor de FC que substituiu o CPV-ARI nos traços binários e

ternários; c) o teor de CV que substituiu o CPV-ARI no traço ternário. Desta forma a releitura da proposta de Daminieli (2013) apresenta-se da seguinte forma (Equação 3.2):

$$I_{cq} = lc \cdot rc^{-1} \text{ (Equação 3.2)}$$

Onde:

I_{cq} : intensidade de clínquer em $kg_{cq} \cdot m^{-3} \cdot MPa^{-1}$;

lc : consumo total de clínquer em $kg_{cq} \cdot m^{-3}$;

rc : resistência à compressão aos 28 ou 91 dias em MPa.

As diferenças relevantes entre a IL proposta por Daminieli (2013) e a I_{cq} proposta no presente trabalho consiste em: a CV não ter sido incorporada no cálculo da I_{cq} e cálculo de duas idades para o I_{cq} (28 e 91 dias). Justifica-se a adoção de duas idades de controle em virtude do desenvolvimento da resistência a compressão axial nos traços com CV dar-se a partir dos 28 dias de idade, assim sendo necessário aguardar a evolução até os 91 dias de idade para ter-se o real efeito da pozolana a médio prazo, também por que grande parte das peças estruturais são submetidas a carga de serviço total em idades posteriores a 28 dias.

3.5.1.2 Resistência à compressão unitária

A resistência à compressão unitária (fc_{unit}) consiste na relação entre a resistência à compressão (MPa) e o teor de clínquer ($kg_{cq} \cdot m^{-3}$), expresso em $MPa \cdot kg_{cq}^{-1} \cdot m^{-3}$. A fc_{unit} tem por objetivo a equalização dos resultados em uma mesma referência, ou seja, um mesmo teor de clínquer. Com isso, fica viabilizada a comparação entre as diferentes misturas (referência, binárias e ternárias) ao serem relacionadas às resistências à compressão axial com seus respectivos consumos de clínquer. A expressão da fc_{unit} é dada pela Equação 3.3.

$$fc_{unit} = R_{comp} \cdot C^{-1} \text{ (Equação 3.3)}$$

Onde:

fc_{unit} : resistência à compressão unitária em $MPa \cdot kg_{cq}^{-1} \cdot m^{-3}$;

R_{comp} : resistência à compressão aos 28 ou 91 dias em MPa;

C^{-1} : consumo de clínquer do CP na mistura em $kg_{cq} \cdot m^{-3}$.

A $f_{c_{unit}}$ relaciona-se diretamente com a $I_{c_{q}}$ sendo uma o inverso da outra. Enquanto na $f_{c_{unit}}$ tem-se a relação $MPa.kg_{c_{q}}^{-1}.m^{-3}$, na $I_{c_{q}}$ tem-se $kg_{c_{q}}.m^{-3}.MPa^{-1}$. Todos os parâmetros: teor de FC, CV, idade de controle, entre outros que compõe o cálculo da $f_{c_{unit}}$ são os mesmos adotados na $I_{c_{q}}$, considerando a correlação existente entre ambas.

3.5.2 Ensaio de penetração de cloretos por imersão (EPCI)

Com o objetivo de investigar a resistência à penetração de íons cloretos em concretos com altos teores de FC em misturas binárias e ternárias com CV, foi realizado o ensaio de penetração de íons cloretos por imersão (EPCI), devido esse método expor as amostras a condições próximas do que ocorre em uso. Nesse ensaio, simula-se em laboratório as condições de exposição do concreto à água do mar, por imersão dos corpos de prova em tanques com água salina.

O procedimento deste ensaio caracterizou-se pela moldagem de doze corpos de prova cilíndricos com dimensões de 10 x 20 cm para cada traço a ser analisado que, após completarem seu período de cura de 91 dias imersos em água com cal, foram cortados ao meio para gerar dois corpos de prova cilíndricos de 10 x 10 cm, totalizando vinte e quatro amostras por mistura. Logo após, as laterais e o fundo de cada corpo de prova foram impermeabilizados com três demãos de verniz poliuretânico, permitindo assim que ocorresse a penetração de íons cloretos somente em uma das faces circulares (10 cm de diâmetro), sendo a face exposta a face de corte. Após a preparação, as amostras foram colocadas em um reservatório com solução salina, na proporção de 31,94 g de NaCl para cada litro de água destilada, onde permaneceram totalmente imersas até o dia das leituras do ensaio. Esta proporção foi proposta por Mehta e Monteiro (2014).

Nas idades adotadas para o ensaio (7, 14, 28, 91, 180 e 360 dias), quatro amostras foram retiradas do reservatório com solução salina, lavadas com água potável e rompidas por compressão diametral na direção de penetração dos íons cloretos. Após a secagem das amostras, foi aspergido solução de nitrato de prata (17 g de $AgNO_3$ para cada litro de água deionizada), e realizada a análise visual da profundidade de penetração e o registro fotográfico da face exposta, sendo que a fotografia foi digitalizada e inserida no programa AutoCAD para que fosse possível traçar o contorno ao redor da região penetrada por íons cloretos.

No AutoCAD foi possível inserir a imagem em escala, traçar o contorno da região penetrada por íons cloretos e dividir a região em linhas paralelas espaçadas a cada 1 mm. Logo após, utilizou-se uma da rotina chamada COTA, desenvolvida em *AutoLisp* por Dalla Lana

(2005), para medir o comprimento das linhas e exportar os valores para uma planilha eletrônica, onde determinava-se a distância média de penetração de íons cloretos.

De posse das médias de profundidade de penetração das amostras, foram calculados os coeficientes dados pela inclinação da reta profundidade $x\sqrt{\text{tempo}}$, sendo que o coeficiente angular dessa reta é chamado de coeficiente de penetração.

3.5.3 Absorção por capilaridade

O ensaio de absorção capilar de água foi realizado de acordo com a Recomendação RILEM TC 116-PCD, utilizando-se amostras cilíndricas de concretos com 15 cm de diâmetro e 5 cm de altura, curadas e imersas em água por 91 dias.

De acordo com a Recomendação RILEM TC 116-PCD, anterior a coleta dos dados de absorção, as amostras devem ser submetidas ao pré-condicionamento. O objetivo do mesmo é, através de uma pré-secagem, dotar as amostras de uma concentração de umidade em equilíbrio, com 75 ± 2 % de umidade relativa de um ambiente aéreo e temperatura de 20 ± 1 °C, com distribuição uniforme da água evaporável nos corpos de prova.

Após a desmoldagem, realizada 24 horas após à moldagem, os corpos de prova (15x30 cm) foram armazenados em câmara úmida até a idade de 49 dias, momento em que foram retirados e serrados com disco diamantado, descartando-se as extremidades, como demonstra a Figura 3.17. A idade de 49 dias é estabelecida de forma retroativa, isto é, partindo-se da idade do ensaio, 91 dias, foram subtraídos, sucessivamente, os prazos previstos para as fases de redistribuição de umidade (14 dias), pré-secagem (± 10 dias), determinação dos parâmetros da pré-secagem (± 10 dias), selagem lateral (3 dias), corte (1 dia) e 4 dias de folga para imprevistos, que foram acrescentados ao período de redistribuição de umidade, quando não utilizados. A Figura 3.18 demonstra as etapas e prazos do pré-condicionamento.

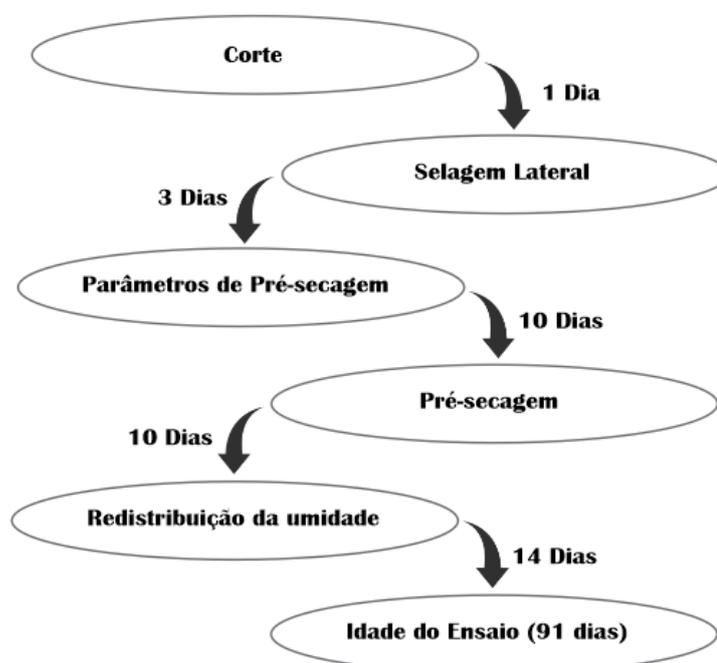
Foram utilizados para gerar os parâmetros do pré-condicionamento 2 amostras de 5 cm de altura por 15 cm de diâmetro e os outros seis para o ensaio. Esses seis foram pesados, pintados na face lateral com três demãos de verniz poliuretânico, tornando-os impermeáveis nesta superfície. A seguir, estocados em ambiente com umidade e temperatura controladas, até aguardar a pré-secagem controlada como ilustra a Figura 3.19.

Figura 3.17 – Amostras após o corte.



Fonte: Autora, (2021).

Figura 3.18 – Etapas e períodos do pré-condicionamento.



Fonte: Adaptado de Adorna, (2016).

Figura 3.19 – Amostras em espaço com temperatura e umidade controladas



Fonte: Autora, (2021).

Um dos corpos de prova destinados a gerar os parâmetros do pré-condicionamento, foi colocado em estufa a 105 °C, até atingir peso constante $\pm 0,5$ g, no intervalo de 24 horas, o que normalmente ocorre entre 3 e 10 dias.

O outro corpo de prova foi triturado, tomando-se cerca de 650 g do triturado menor de 5 mm, descartando-se partículas menores que 2 mm, com auxílio de uma peneira. Esse triturado foi colocado em uma bandeja e levado a um ambiente com umidade e temperatura controladas, até que, em pesagens sucessivas diárias, estabilizasse seu peso com diferença máxima de 0,1 g, o que demandou de 3 a 5 dias. Após levou-se a bandeja a uma estufa a 105°C e, a cada 24 horas, fez-se a pesagem, até obter-se o peso constante, com uma diferença de, no máximo 0,1 g, o que ocorreu entre 3 e 4 dias.

A seguir, calculou-se as concentrações de água evaporável total e a concentração da umidade equilíbrio a 75% de umidade relativa do ar e assim, determinou-se a perda de peso dos corpos de prova para a pré-secagem.

Para executar essa perda de peso, os corpos de prova foram colocados em uma estufa ventilada, a uma temperatura de 50 °C, monitorando-os até atingirem o peso pré-estabelecido, com tolerância máxima de 5% da diferença determinada, o que levou um período de 1 a 7 dias.

Em sequência, fez-se a selagem dos corpos de prova com filme de polietileno, com saco de polipropileno selado a quente e, por último, com saco de filme de polietileno e alumínio, utilizado em indústrias de café moído como apresentado na Figura 3.20 (a, b, c e d). Sendo esta a única combinação que se mostrou capaz de impedir a perda de massa por evaporação durante

a fase de redistribuição da umidade (Frizzo, 2001; Silveira, 2019), que consistiu em manter os corpos de prova por um período mínimo de 14 dias, à temperatura de 50°C, sem trocas com o meio ambiente. Nessa situação, os corpos de prova aguardam até um dia antes do ensaio, quando foram transferidos para um ambiente com temperatura e umidade controladas, mantendo-os selados até o momento do ensaio.

Após concluídas as etapas do pré-condicionamento e chegada à idade do ensaio (91 dias), as amostras foram retiradas das embalagens e preparadas para a coleta dos dados como pode-se visualizar na Figura 3.21.

Figura 3.20 – Selagem amostras para a etapa de redistribuição da umidade.



- a) Selagem com filme de polietileno; b) Selagem com duas embalagens de polipropileno; c) Selagem a quente com embalagens de alumínio; e d) Amostras Seladas.

Fonte: Autora, (2021).

Figura 3.21 – Amostra preparada para o ensaio de absorção de água.



Fonte: Autora, (2021).

O ensaio de absorção de água consistiu na imersão de três corpos de prova em água até a profundidade de 3 mm, onde a ascensão de água por absorção capilar foi medida pelo peso dos corpos de prova, avaliados em intervalos de tempo de dez minutos, uma hora, quatro horas e vinte e quatro horas. Antes de cada pesagem, a superfície de contato com a água era seca levemente com um pano, para retirada do excesso de água. Durante o ensaio, a superfície do topo dos corpos de prova permaneceu coberta com um capuz plástico, conforme prescrito na Recomendação RILEM TC 116-PCD, ilustrado na Figura 3.22.

Figura 3.22 – Ensaio de absorção de água em execução.



Fonte: Autora, (2021).

A água de absorção de cada corpo de prova foi registrada e apresentada para cada intervalo de tempo, conforme a Equação 3.4:

$$W(t) = m(t) - m_0 \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

W = a diferença de massa do corpo de prova no tempo considerado

m = a massa do corpo de prova no tempo considerado

m_0 = a massa inicial do corpo de prova

A absorção de água foi expressa por unidade de área da superfície de ensaio (g/m^2), conforme a Recomendação RILEM TC 116-PCD.

3.5.4 Análise estatística e tratamento de dados

Os dados coletados nos ensaios foram filtrados com o intuito de eliminar os valores espúrios das amostras. Foram considerados suspeitos quando o valor da resposta subtraído da média de suas repetições, era maior que o desvio padrão. Uma vez identificados, foram calculadas novas médias e novos desvios padrões, sem considerar esses valores atípicos.

Após o tratamento dos dados, os resultados foram analisados pelo método estatístico. A partir da análise de variância dos ensaios realizados é possível verificar se existem diferenças significativas entre os tratamentos. Foram analisados por estatística descritiva e análise de variância (ANOVA), de forma que os resultados se apresentassem em um intervalo de confiança de 95%. Também foi realizado o Teste de Tukey para se ter conhecimento quais misturas tiveram contribuições significativas nos dados obtidos.

De acordo com Castella e Berger (2010) uma definição simples sobre a metodologia da ANOVA, consiste na sua função de estimativa das médias de diversas amostras, que se pressupõe como normalmente distribuídas.

O valor de “F crítico” (F_{crit}) é um parâmetro de escala para o valor F. Se $F > F_{crit}$, o fator exerce um efeito estatístico significativo sobre o parâmetro, sendo que, quanto maior for a diferença entre o valor de F e F_{crit} , maior a influência do fator sobre este parâmetro. A coluna com o “valor-P” (nível de significância) expressa a probabilidade de que qualquer correlação entre a variável explicada (misturas) e o fator (relação a/al e tempo) seja ao acaso. Quando o valor-P < erro do experimento (neste caso, 1%), existem indicativos de que o fator exerça influência estatística significativa sobre o parâmetro, uma vez que, quanto menor este valor, maiores os indicativos de que a correlação entre o fator e a variável explicada não sejam ao acaso (CASTELLA; BERGER, 2010).

A correlação de Spearman foi realizada como auxílio na interpretação dos dados obtidos através do programa experimental. De acordo com Damásio (2021), o Coeficiente de Correlação por Postos de Spearman, é uma medida não paramétrica da dependência dos postos das variáveis. Este coeficiente pode ser chamado ainda de ρ (rho) de Spearman, r_s de Spearman ou Correlação de Spearman. A correlação de Spearman descreve a relação entre as variáveis através de uma função monotética. Isso significa, de maneira simplificada, que ele está analisando, quando o valor de uma variável aumenta ou diminui, a variável apresenta o mesmo comportamento. Para interpretarmos esta relação, o coeficiente da correlação de Spearman gera um número que varia de -1 a +1. Quanto mais próximo dos extremos (-1 ou 1), maior é a força da correlação. Já os valores próximos de 0 implicam em correlações mais fracas ou inexistentes.

O quão próximo do zero indica o poder da relação, mas também precisamos interpretar o sinal, se é positivo ou negativo, que indica a direção desta relação. Se positiva, o aumento em uma variável implica no aumento na outra variável. Os valores negativos indicam que o aumento de uma variável implica no decréscimo de outra.

3.6 ANÁLISES REALIZADAS EM PASTA

O estudo da microestrutura foi conduzido através da análise de pastas, moldadas em formas de 4 x 8 cm e curadas com os mesmos parâmetros que as amostras de concreto. Os materiais utilizados para compor os aglomerantes das pastas foram os mesmos utilizados no estudo em concreto: CP, FC, CV, além de água e aditivo, mantendo o fator a/al igual a 0,25. As análises foram realizadas na idade de 91 dias, momento em que as reações de hidratação foram paralisadas conforme descrito na sequência.

3.6.1 Propriedades microestruturais

3.6.1.1 Difração de raios X (DRX)

A análise DRX, permite que se possa correlacionar as proporções dos compostos com características físico-mecânicas tais como: resistências iniciais, finais e tempos de pega. A aplicação de DRX pode ser utilizada em estudos de cimentos com adições de diferentes materiais como: cinza volante, sílica ativa, pozolanas naturais ou artificiais (GOBBO, 2009).

Os difratogramas foram gerados em um Difratorômetro de raios X de pó da marca *Rigaku*, modelo *Miniflex® 300*, modo *Step*, com *Scan speed* de 0,5 s e *Scan step* de 0,03°, em ângulos de 5 a 100°. Foi utilizada radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. O software detecta o ângulo e a distância interplanar de cada pico, juntamente com a intensidade na posição do pico, e a largura do pico a meia altura.

A preparação das pastas consistiu na seguinte sequência: (1) preparação das misturas de pasta em misturador mecânico; (2) moldagem em formas cilíndricas de 4 cm de diâmetro e 8 cm de altura; (3) compactação das amostras em mesa vibratória por 10 segundos e endurecimento (4), deixando os espécimes por 24 horas em câmara úmida. Após esse período, as amostras foram desmoldadas e curadas em água saturada de cal, em ambiente de temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, tal como os demais corpos de prova de concreto.

Previamente a análise, na idade de teste de 91 dias, foi realizada a paralisação das reações de hidratação, conforme Lothenbach e Durdziński (2016):

- ✓ Escovação e lavagem dos corpos de prova com água corrente para retirar a cal;
- ✓ Corte dos corpos de prova em fatias de espessura entre 3 e 5 mm (a primeira fatia foi descartada).
- ✓ Moagem manual das fatias em almofariz;
- ✓ Peneiramento na peneira de malha # 75 μm ;
- ✓ Paralisação das reações de hidratação por exposição do pó a isopropanol por 30 minutos;
- ✓ Secagem das amostras em estufa a 40°C por 30 minutos;
- ✓ Acondicionamento em potes hermeticamente fechados selados com filme de PVC;
- ✓ Identificação das amostras e encaminhamento para análise.

3.6.1.2 *Análise termogravimétrica (TG/DTG)*

A análise TG/DTG é considerada a ferramenta mais precisa e rápida em comparação às curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) para identificar e quantificar todas as fases hidratadas presentes nas pastas, especialmente no cimento misturado com carbonato de cálcio.

Na idade de 91 dias, as amostras preparadas, tal como recomendado por Lothenbach, Durdzinski e De Weerd (2016), foram escovadas e lavadas em água corrente para retirada da cal. Logo após, foram preparadas da mesma forma que as amostras para a análise DRX, como descrito no item 3.3.3.1.

Para a análise termogravimétrica foi utilizado o equipamento TGA-50, Shimadzu. 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 se deu a partir da temperatura ambiente até ser atingida 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, sendo 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).

As análises de TG/DTG apresentam os compostos nas amostras sob a forma de água combinada, hidróxido de cálcio remanescente e carbonato de cálcio, além da perda de massa total.

As perdas iniciais de massa são referentes à água livre, sendo que os níveis de temperatura para essa faixa vão até aproximadamente 105°C. Após essa temperatura, de 105°C

até 400°C, a perda de massa corresponde a água quimicamente combinada. Esse teor foi obtido pela equação de Bhatti (1986), mostrada na Equação 3.5.

$$\mathbf{H_2O_{COMB} = (Ldh + Ldx) + [0,41 \times (Ldc)] \text{ (Equação 3.5)}}$$

Onde:

H_2O_{COMB} : teor de água combinada;

Ldh: perda de massa na desidratação do C-S-H gel entre 105° e 400°C;

Ldx: perda de massa da desidroxilação do CH entre 400° e 500°C;

Ldc: perda de massa na descarbonatação dos carbonatos acima de 600°C.

A perda de massa proveniente do CH ocorre entre 400°C e 500°C. Já os carbonatos se decompõem entre 550°C e 990°C, conforme Thiery et al. (2007). Dessa maneira, através das equações de Lothenbach e Durdziński. (2016) é possível determinar os teores de CH e carbonatos. A Equação 3.6 apresenta o cálculo do teor de CH nas pastas.

$$\mathbf{CH_{MEDIDO} = WL_{CH} \times (m_{CH} / m_{H_2O}) = WL_{CH} \times (74/18) = WL_{CH} \times 4,11 \text{ (Equação 3.6)}}$$

Onde:

WL_{CH} : perda de massa devido à evaporação da água entre 400 °C – 500 °C;

m_{CH} : massa molecular do CH = 74 g/mol;

m_{H_2O} : massa molecular da água = 18 g/mol.

A determinação dos teores de carbonatos de cálcio, conforme Thiery et al. (2007), é determinada em três faixas. A faixa I ocorre entre 780°C < T < 990°C, a faixa II ocorre entre 680°C < T < 780°C e a faixa III ocorre 550°C < T < 680°C.

Thiery et al. (2007) exalta que a decomposição da calcita ocorre acima de 600°C, de acordo com a Equação 3.7.



O teor de calcita no concreto pode ser determinado pela equação 3.7.2.5.4:

$$\mathbf{CaCO_3 \text{ MEDIDO} = WL_{CaCO_3} \times (m_{CaCO_3} / m_{CO_2}) =}$$

$$WLCaCO_3 \times (100/44) = WLCaCO_3 \times 2,27 \text{ (Equação 3.7)}$$

Onde:

$WLCaCO_3$ = perda de massa do composto no ensaio acima de 600°C;

$mCaCO_3$: massa molecular do $CaCO_3 = 100\text{g/mol}$;

mCO_2 : massa molecular do $CO_2 = 44\text{g/mol}$.

Lothenbach e Durdziński (2016) destacam que os métodos descritos anteriormente não devem ser utilizados para a determinação de teores de C-S-H, pois a perda de água no ensaio de DTG envolve muita variação de temperatura. Os métodos descritos por Lothenbach e Durdziński (2016) podem ser utilizados para o cálculo dos teores de portlandita e calcita.

3.6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a Espectrometria por Dispersão de Raios-X (EDS), forneceu dados qualitativos importantes no que se refere a análise da microestrutura das pastas através das micrografias. O EDS permite a determinação dos compostos químicos presentes nas amostras, sendo de muita utilidade para análises qualitativas e semiquantitativas, visando a análise dos principais compostos presentes nas amostras das misturas.

Os resultados das espécies químicas detectadas pelo EDS mostraram a provável composição química no local pesquisado. A análise foi realizada na idade de 91 dias, realizando o procedimento de paralização das reações de hidratação conforme descrito:

- ✓ Coleta dos cubos com aresta de 3 a 5 mm com o auxílio de uma espátula e martelo;
- ✓ Imersão em álcool isopropílico por 15 minutos;
- ✓ Lavagem em éter dietílico para remover o isopropílico;
- ✓ Secagem em estufa a 40°C por 10 a 30 minutos;
- ✓ Acondicionamento em potes hermeticamente fechados e selados com filme de PVC;
- ✓ Identificação das amostras e encaminhamento para o laboratório, onde os dados foram coletados.
- ✓ Metalização, ou seja, revestidas com ouro.

3.6.1.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

A análise de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada em um Porosímetro de Mercúrio - Modelo *Autopore IV 9500* de 60.000 psia (414 MPa), que abrange uma faixa de diâmetro de poros entre 360 e 0,003 micrômetros.

As amostras para esta análise foram retiradas das pastas, confeccionadas conforme as mesmas proporções do concreto. Para tanto, foi necessário o uso de uma talhadeira para obter amostras cúbicas de aproximadamente 1,0 cm de aresta.

As reações de hidratação das amostras foram paralisadas na idade de 91 dias, conforme descrito:

- ✓ Coleta dos cubos com aresta de 1,0 cm;
- ✓ Imersão em álcool isopropílico por 15 minutos;
- ✓ Lavagem em éter dietílico para remover o isopropílico;
- ✓ Secagem em estufa a 40°C por 10 a 30 minutos;
- ✓ Acondicionamento em potes hermeticamente fechados e selagem com filme de PVC;
- ✓ Identificação das amostras e encaminhamento ao laboratório para a coleta dos dados.

Através dos dados obtidos com o PIM será possível mensurar a porosidade, volume de intrusão, bem como o diâmetro crítico poderá ser determinado levando em consideração o tamanho do poro onde a curva de porosidade cumulativa, registrou uma mudança brusca em sua inclinação, (GUIMARÃES et al., 2015). Ainda o diâmetro médio pode ser retirado do relatório fornecido pelo laboratório de análises de porosimetria por intrusão de mercúrio da UFRJ.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados, discutidos e analisados os dados referentes às pastas como: a difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria. Avaliando as mudanças ocorridas nos produtos de hidratação do CP em consideração a presença das adições minerais, bem como o cálculo dos teores de água quimicamente combinada, Portlandita e teor de Carbonato de Cálcio (CaCO_3).

Em um segundo momento, são apresentados, discutidos e analisados os dados referentes aos resultados dos ensaios de resistência à compressão axial, absorção de água e resistência à penetração de íons cloreto, analisando a evolução da resistência à compressão axial ao longo do tempo, intensidade de ligante e comportamento das misturas.

Finalizando o presente capítulo, faz-se correlações entre os dados obtidos a fim de identificar os prós e contras das misturas com níveis de substituição altos, comparados a mistura de referência.

4.1 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

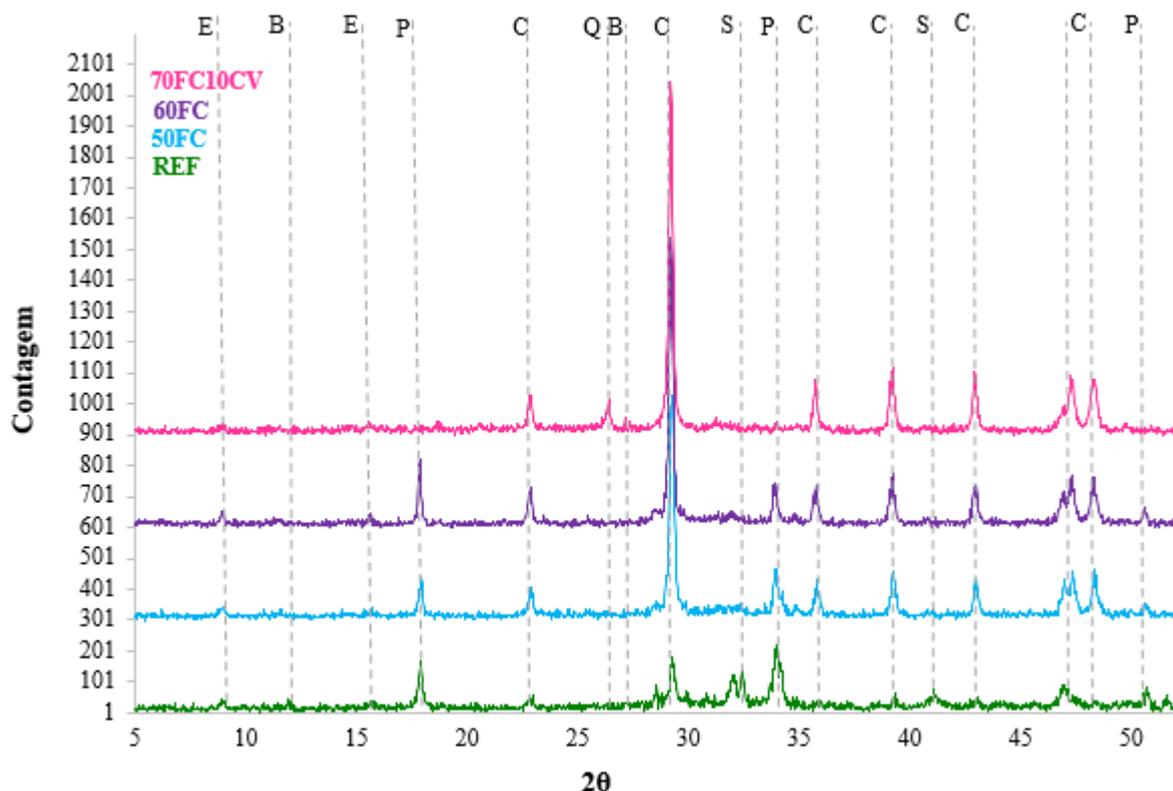
No presente item são apresentados os resultados da difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio para cada mistura estudada, bem como a realização de análises integradas entre as propriedades.

4.1.1 Difração de Raios-X

Os dados obtidos através da análise DRX são qualitativos. A análise qualitativa foi obtida através de uma base de dados apropriada, de maneira que cada material identificado tivesse seu perfil de difração analisado em conjunto com a amostra em questão, de modo que os picos fossem coincidentes.

As principais fases cristalinas identificadas foram etringita, portlandita, calcita e silicato de cálcio hidratado. A identificação do pico de C-S-H de forma isolada é muito difícil, por tratar-se de um composto pouco cristalino. A identificação de cada um dos compostos e/ou fases constituídas apresentadas foi determinada através de consulta ao Highway Research Board (1972), a Vasquez (1971) e artigos científicos já publicados, sendo considerados de um modo geral, os picos mais representativos do difratograma apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Difratogramas das amostras aos 91 dias.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Legenda: (E) Etringita - $C_3A.C_3S_3.H_{32}$; (P) Portlandita - CH; (C) Calcita - $CaCO_3$; (Q) Quartzo - SiO_2 ; (S) C-S-H; (B) Carboaluminato - $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$.

Os resultados das análises evidenciam que o uso de adições minerais em substituições ao cimento provoca mudanças nos produtos da hidratação do CP, particularmente na mistura ternária em relação as binárias, e ambas em relação a mistura de controle.

Quanto a presença de portlandita nas pastas cimentícias, através dos difratogramas é possível observar redução nas misturas binárias e praticamente esgotamento na ternária, salientando-se em relação as intensidades dos picos nos ângulos 2θ de $17,96^\circ$ e $34,01^\circ$.

Os picos de portlandita nas misturas binárias (50FC e 60FC) em relação a ternária (70FC10CV) apresentaram intensidades superiores, haja vista que na mistura ternária sua presença foi desprezível. Comparadas a mistura de controle (REF), foi possível observar que a mistura 50FC obteve redução na sua intensidade de pico comparada a REF, já na mistura 60FC a portlandita apresenta-se de forma considerável no ângulo 2θ ; $17,96^\circ$. De maneira geral conforme o teor de substituição foi aumentado, a presença da portlandita nas três misturas em comparação com a mistura REF, apresentou redução do seu teor.

Acredita-se que pela sua geometria e a densificação da matriz cimentícia através do empacotamento das partículas, o espaço disponível entre os compostos foi reduzido para a sua manifestação de maneira mais intensa, bem como o fator a/l utilizado nas misturas (0,25).

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). Observa-se através dos difratogramas da Figura 4.1 que a formação dos carboaluminatos foi baixa sendo evidente a presença da Calcita em virtude da capacidade disponível de FC na mistura. Acredita-se que o comportamento observado por Scholer et al., (2015) e confirmados por outros autores citados no Capítulo dois do presente trabalho não se ratificou na íntegra em função do alto teor de substituição do CP por FC. Pode-se inferir tal comportamento a mínima reserva disponível de CP para atuar nas reações de hidratação.

Outro fator relevante a ser apontado refere-se ao tipo de FC utilizado na confecção das amostras (pastas). Conforme apresentado na metodologia deste trabalho, o FC utilizado é de origem calcítica, ou seja, com alto teor de carbonato de cálcio em sua composição. Assim, em sistemas cimentícios ternários de FC e CV, a alumina presente na CV tende a interagir com os aluminatos para formar mono ou hemicarbonatos, no entanto, tal comportamento não foi evidenciado na mistura ternária desta pesquisa.

Avaliando a presença da etringita nas misturas, é possível identifica-la no ângulo 2θ na posição $9,11^\circ$ e $16,01^\circ$, oriunda da hidratação dos aluminatos e silicatos do CP. Observa-se através do difratograma que na mistura 60FC sua presença foi mais evidente entre as duas misturas binárias (50FC e 60FC) e em relação a mistura ternária (70FC10CV) sua manifestação é praticamente inexistente. Conforme as afirmativas de Lothenbach et al. (2008), a presença de FC contribui para a formação de monocarbonatos que vem a estabilizar a etringita. Com a estabilização da etringita, na presença de FC, ocorre um aumento de volume das fases hidratadas levando a redução da porosidade como um todo, porém a presença de monocarbonatos não foi possível ser identificada através dos dados obtidos da análise DRX.

4.1.2 Termogravimetria Analítica e Diferencial (DT/DTG)

Considera-se importante a análise termogravimétrica em pastas de CP, a fim de avaliar as perdas de massa dos compostos conforme a temperatura é aumentada, bem como a determinação dos produtos originados durante o processo de hidratação.

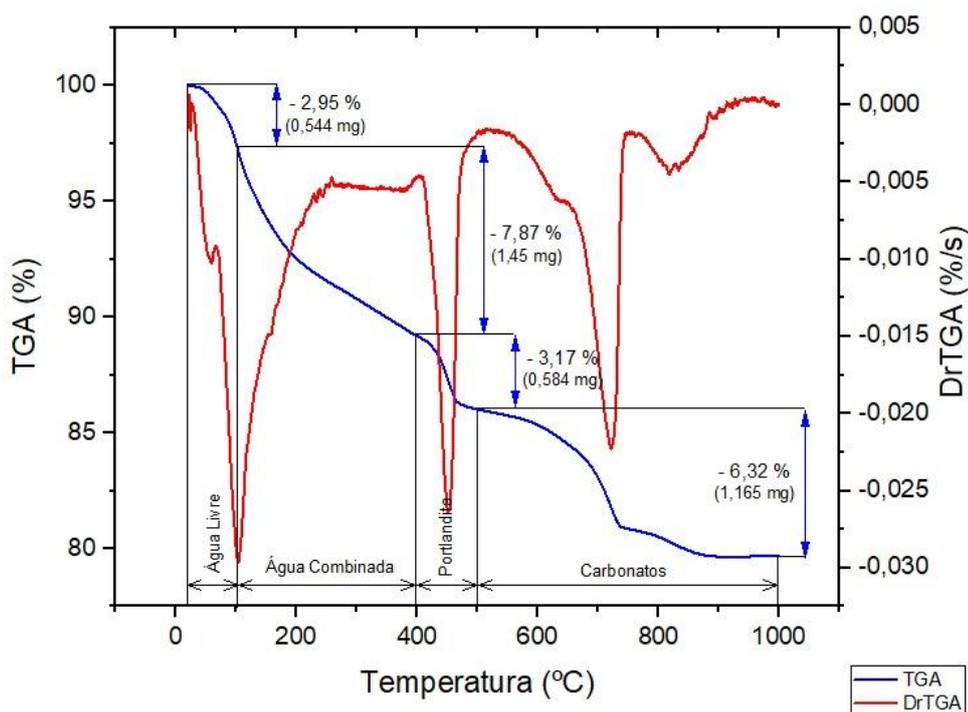
No estudo dos materiais cimentícios, especialmente nas misturas de CP com FC, a análise termogravimétrica apresenta papel relevante. Vale ressaltar também que, embora muitas vezes as informações não são suficientes para a verificação de determinados compostos, assim sendo, faz-se necessário a utilização de ensaios complementares, como a análise DRX.

Na presente tese foram utilizadas faixas de temperatura próximas em relação a cada tipo composto baseados em Bhatti (1986), Thiery et al. (2007) e Lothenbach et al. (2016).

Conforme afirma Blanco, Puertas e Vásquez (1992), o C-S-H gel é decomposto em um grande intervalo de temperatura, não sendo possível a sua determinação através da análise DTG.

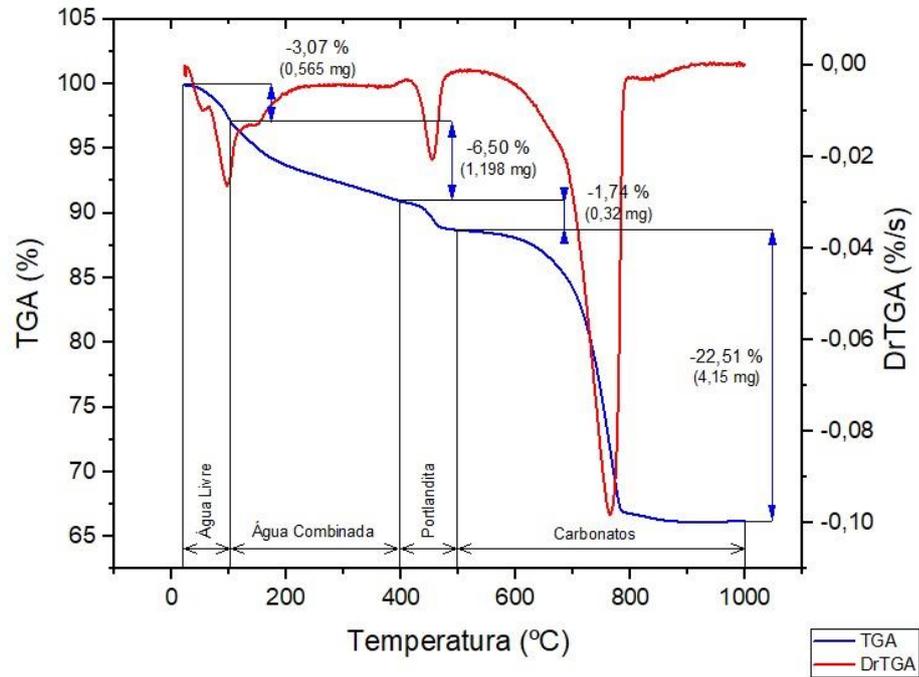
Para cada composto distinto, a posição dos picos é evidenciada nos diagramas de DTG referentes aos intervalos de temperaturas utilizados nos cálculos, como apresentados nas Figuras 4.2 a 4.5.

Figura 4.2 – Gráficos TG/DTG da mistura REF aos 91 dias.



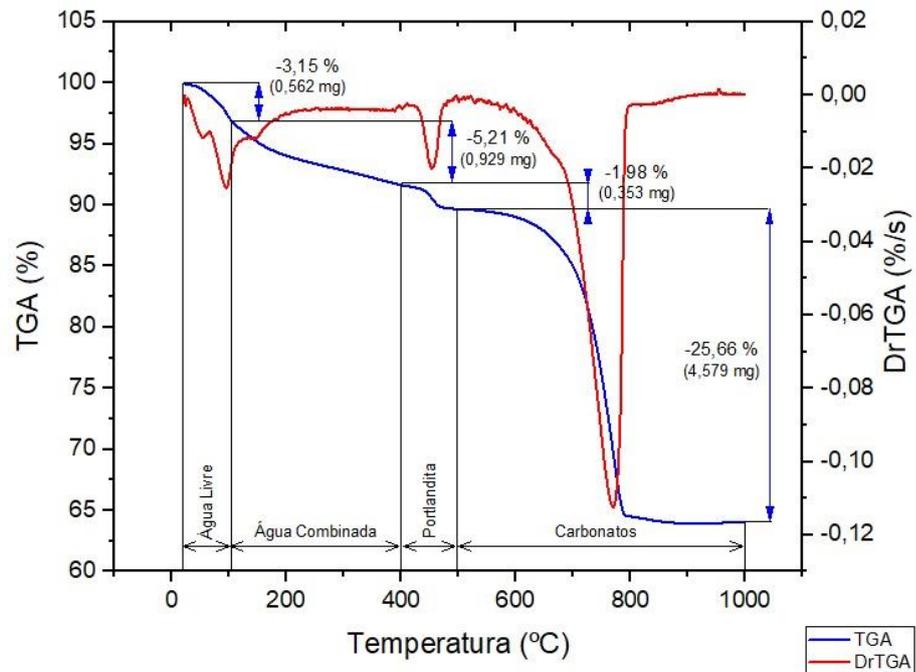
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.3 – Gráficos TG/DTG da mistura 50FC aos 91 dias.



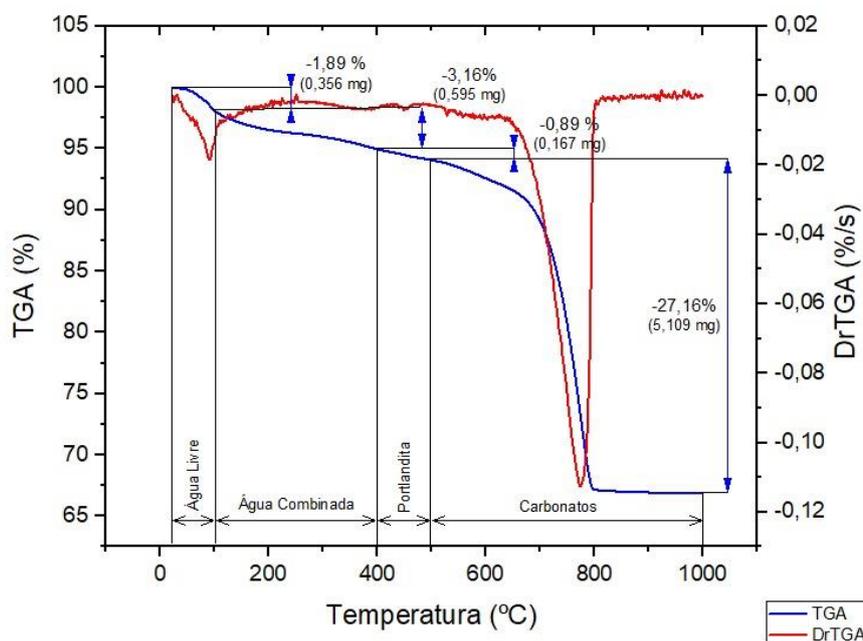
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.4 – Gráficos TG/DTG da mistura 60FC aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.5 – Gráficos TG/DTG da mistura 70FC10CV aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

A avaliação da TG/DTG permite que se realize uma análise conjunta da perda de massa com a formação dos compostos, sendo esse um ponto representativo da análise. De acordo com os gráficos das Figura 4.2 a 4.5, foram identificadas e delimitadas as faixas de temperatura da água livre, água quimicamente combinada, hidróxido de cálcio e carbonatos. Dessa maneira foi possível determinar em massa e em porcentagem as perdas de massa em função da temperatura, e realizar a associação com a decomposição térmica dos compostos em cada faixa de temperatura.

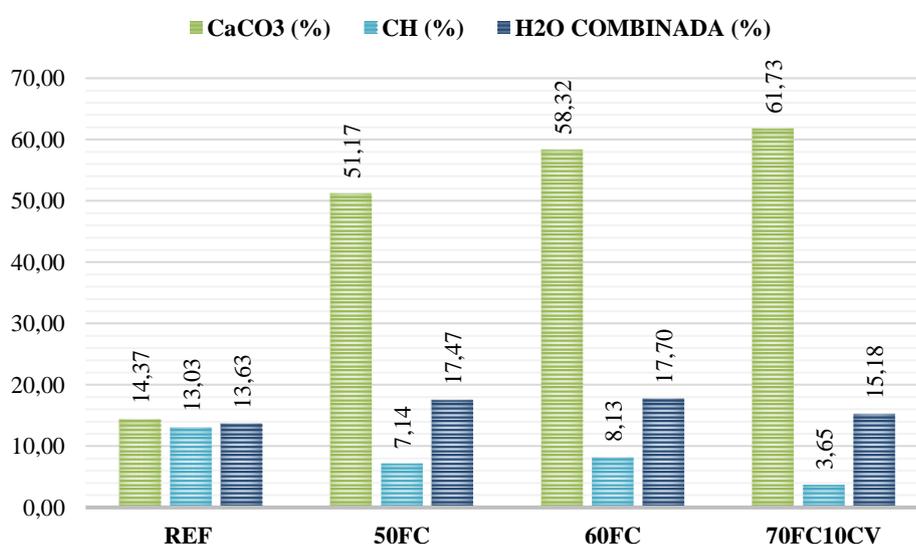
Percebe-se a presença de água livre nas análises. Através da troca de solvente seguida da evaporação do álcool em estufa a 40 graus, ela deveria ter sido esgotada. Ressalta-se a ineficiência parcial do método de preparo das amostras. O pico em aproximadamente a 50 graus indica que o processo não foi totalmente eficiente. Portanto, essas amostras sofreram considerável carbonatação. Ainda o teor de portlandita está muito abaixo do normal para amostras confeccionadas com cimento Portland CP V – ARI.

É possível identificar através das curvas apresentadas nas Figuras 4.2 a 4.5 e confirmado o comportamento de acordo com alguns autores (ALARCON-RUIZ et al., 2005; DWECK et al., 2000; JUNG et al., 2018; LOTHENBACH, DURDZINSKI, DE WEERDT, 2016), um pico acentuado por volta de 100°C referente a desidratação do C-S-H e etringita (fases AFt). Logo

em torno de 150°C, ocorreu um pequeno pico característico da decomposição de carboaluminatos, entre 400°C e 500°C um pico significativo referente a desidratação da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e entre 600°C e 1000°C o pico de descarbonatação da Calcita (Carbonato).

De posse desses dados e de acordo com as equações do item 3.4.1.2 foram calculados os teores de água quimicamente combinada, Portlandita e carbonatos, conforme ilustra a Figuras 4.6.

Figura 4.6 – Teor de água quimicamente combinada, Portlandita e carbonatos aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Através do gráfico da Figura 4.6 percebe-se que o teor de CaCO_3 aumentou conforme o nível de substituição do CP por AM, comportamento já esperado em função do alto nível de FC nas misturas. No entanto, a Portlandita foi reduzida.

O teor de água combinada corresponde à faixa de temperatura até 400°C, sendo os compostos provenientes da reação de hidratação do cimento, como C-S-H gel e etringita. Também corresponde as fases secundárias de C-S-H em função do efeito pozolânico, em misturas com AM.

A água quimicamente combinada é um indicativo da quantidade de compostos hidratados formados, sendo que os principais são o C-S-H e a portlandita. Uma das hipóteses é que o fornecimento de portlandita para reagir com as pozolanas refinaria a microestrutura da pasta, melhorando as propriedades mecânicas. Porém essa hipótese se verificou parcialmente na prática.

É importante salientar que a determinação de um dado composto nem sempre ocorre de forma clara nos gráficos dos ensaios termogravimétricos. Como exemplo cita-se o C-S-H gel, que apresenta perda de água de modo contínuo estando inserido em ampla faixa de temperatura. Logo, não há como se identificar o sinal próprio que caracterize este composto no gráfico de TG/DTG (BLANCO et al., 1992). Em contrapartida pode-se destacar, como um exemplo de sinal característico na TG/DTG, a Portlandita e a Etringita que perdem água a uma temperatura constante (SILVEIRA, 2019).

Realizada uma análise dos resultados da TG/DTG visando observar a tendência na formação de Carbonatos e Portlandita, bem como água combinada e sua relação com a resistência à compressão, fica evidente que à medida que a resistência à compressão diminui nas misturas ocorre uma redução da Portlandita, a elevação no teor dos Carbonatos e variação no teor de água quimicamente combinada conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Comparativo de teores de CaCO_3 , CH, H_2O Combinada e Resistência à Compressão Axial aos 91 dias.

Misturas	CaCO_3 (%)	CH (%)	H_2O Combinada (%)	Resistência (MPa)
REF	14,37	13,03	13,63	127,68
50FC	51,17	7,14	17,47	88,52
60FC	58,32	8,13	17,70	64,88
70FC10CV	61,73	3,65	15,18	51,95

Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Confirmando os dados obtidos através da análise DRX, na TG/DTG foi constatada a presença de Portlandita, sendo que o seu teor diminui à medida em que ocorre redução na resistência à compressão e consequentemente aumento do teor de substituição. Sendo o C-S-H o principal composto que contribui para a resistência à compressão do concreto, sua quantidade resultante das reações de hidratação implica em um efeito diretamente proporcional na formação de Portlandita, pois ambos são participantes da mesma reação química, em proporções recíprocas. Assim, quanto maior o teor de Portlandita, mais elevada será a resistência à compressão do concreto, ou quanto maior a substituição de CP por FC haverá menor formação tanto de C-S-H quanto de Portlandita, que se reflete na diminuição da resistência à compressão do material.

Observa-se através da Tabela 4.1 bem como através das curvas das Figuras 4.2 a 4.5 que o maior teor de Portlandita encontra-se na mistura REF. Comparando as duas misturas binárias

(50FC e 60FC) com a mistura REF, constatou-se uma redução no teor de CH de 54,8% e 62,40% respectivamente, podendo ser induzida pela redução de CP no sistema e o baixo fator ag/agl. A mistura ternária (70FC10CV) o teor de Portlandita foi ainda menor, podendo ser atribuído ao efeito pozolânico propiciado pela presença da CV e os mesmos efeitos atribuídos as misturas binárias. Acredita-se que se houvesse misturas com fator a/l superior ao utilizado na presente pesquisa, propiciaria a formação deste composto em virtude do maior espaço disponível, (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

A presença do FC na matriz cimentícia por ser um material inerte não consome CH devido a reação pozolânica, mas devido ao efeito físico, pode acelerar a reação do C_3S , (MOHAMMED, DAWSON, THOM, 2013).

Um ponto a ser considerado na análise de TG/DTG é destacado por Santos (2020) em relação à Portlandita onde a presença de Carbonatos na matriz cimentícia pode afetar sua formação. Neste caso a análise TG/DTG mostrou que à medida que o teor de Carbonatos aumentou, ocorreu uma diminuição da presença de Portlandita. O mesmo fenômeno ocorreu na DRX, reforçando as colocações de Souza (2006).

Reforçando o posicionamento de Santos (2020), tem-se as colocações de Song et al. (2006) e Wu e Ye (2017) os quais afirmam que, com o aumento no teor de Calcita (Carbonatos), ocorre, de maneira simultânea a desidratação da Portlandita, justificando, assim, a diminuição no seu teor na matriz cimentícia.

Avaliando o comportamento do teor de água quimicamente combinada vale ressaltar que ele apresentou variação em relação aos demais (Portlandita e Carbonatos). Acredita-se que a mistura 70FC10CV apresentou este incremento no teor de água quimicamente combinada em relação ao REF em virtude da presença do FC e CV no sistema, possibilitando um efeito sinérgico, (ISAIA, 1995). Cabe ressaltar também, de acordo com Gao et al. (2015), que é possível verificar maior teor de água quimicamente combinada em misturas ternárias de FC e CV, mesmo sem maior consumo de portlandita do que as respectivas misturas binárias. Desta forma, inferem que a incorporação de FC tende a levar a formação de produtos de hidratação adicionais. Pode-se mencionar também como justificativa ao aumento do teor de água quimicamente combinada em sistemas ternários devido a incorporação de novos pontos de nucleação a partir das partículas de FC, as quais promovem a formação de géis hidratados que resultam no refinamento da estrutura de poros, (THONGSANITGARN et al. 2014).

Em relação ao teor de Carbonatos, justifica-se sua presença conforme apresentado por Silveira (2019) e Thiéry et al. (2007), constata-se que o teor de Carbonatos é inversamente proporcional à resistência à compressão axial porque está relacionada a elevação da quantidade

de Cálcio devido a incorporação de FC. Com a substituição de CP por FC a resistência à compressão é minorada conforme apresentado e discutido anteriormente.

Outro aspecto a ser destacado diz respeito a excelente correlação entre a variação da resistência à compressão e o teor de Carbonatos ratificando as colocações de Courard et al. (2018) sobre as razões que levaram os traços com incorporação de FC a apresentarem uma resistência à compressão inferior ao REF. Com efeito, os autores colocam que teores elevados de Carbonatos aumentam a porosidade e, conseqüentemente, impedem a elevação da resistência à compressão.

De acordo com Adu-Amankwah et al. (2018), o aumento da quantidade de CaCO_3 nas misturas pode indicar que a cinética da reação do CaCO_3 é limitada pela disponibilidade de alumina e pela taxa de formação de carboaluminatos.

Comparando os dados obtidos no presente trabalho com os encontrados por Feltrin, (2019) em sua tese na qual avaliou o desempenho de pastas com diferentes teores de substituição do CP por AM, evidenciou que a presença da CV, provavelmente em função do seu alto teor de alumina, reage com o CaCO_3 para a formação de maiores teores de compostos hidratados.

Em contraponto, encontramos as afirmações de Kocak e Nas (2014), onde verificaram redução do teor de CaCO_3 com o aumento do teor de substituição de cimento por CV. Matschei et al. (2007b) avaliaram a termodinâmica de formação dos hidratos, e verificaram que os produtos da hidratação mudam significativamente se o FC (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.

Vale destacar, conforme afirma Cincotto (2011), algumas considerações para a análise de TG/DTG. Para obter-se dados com uma qualidade representativa, não é recomendada a paralisação das reações de hidratação por tratamento que utilize solventes do tipo metanol, etanol ou éter. Esses elementos podem ser fortemente absorvidos, sendo muito difícil a sua completa remoção, e os mesmos interagem com a amostra, gerando compostos químicos carbonatados e que superestimam os níveis de CO_2 , principalmente quando se tem fíler na amostra. Também não se deve realizar o aquecimento em estufa acima de 50°C , visto que, acima dessa temperatura, ocorrem simultaneamente a desidratação do C-S-H e hidratação de fases que ainda estão anidras. Cincotto (2011) ainda relata que o procedimento mais adequado é a secagem a vácuo, pois assim não há interação de fases e os níveis de portlandita quantificados são mais próximos da realidade.

Nesse contexto, os níveis de carbonatos encontrados neste trabalho podem ter sofrido variações. Vale ressaltar que as paralisações das reações de hidratação foram realizadas com álcool etílico absoluto e, como esse elemento deixa água como resíduo, foi realizada a lavagem da amostra em éter di-etílico (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHEMBACH, 2016). Para reduzir possíveis efeitos de interação da amostra com o álcool isopropílico e o éter di-etílico, o procedimento proposto por Lothenbach e Durdziński (2016) foi utilizado.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

De acordo com as Figuras (4.7 a 4.10), observa-se que foram utilizadas 4 faixas de ampliação, X500, X1000, X5000 e X10000. A partir de 5000 vezes, observou-se que a visualização foi bastante prejudicada. Dessa maneira, essas faixas foram delimitadas em função da melhor visualização da amostra, e foram adotadas para todas as misturas estudadas.

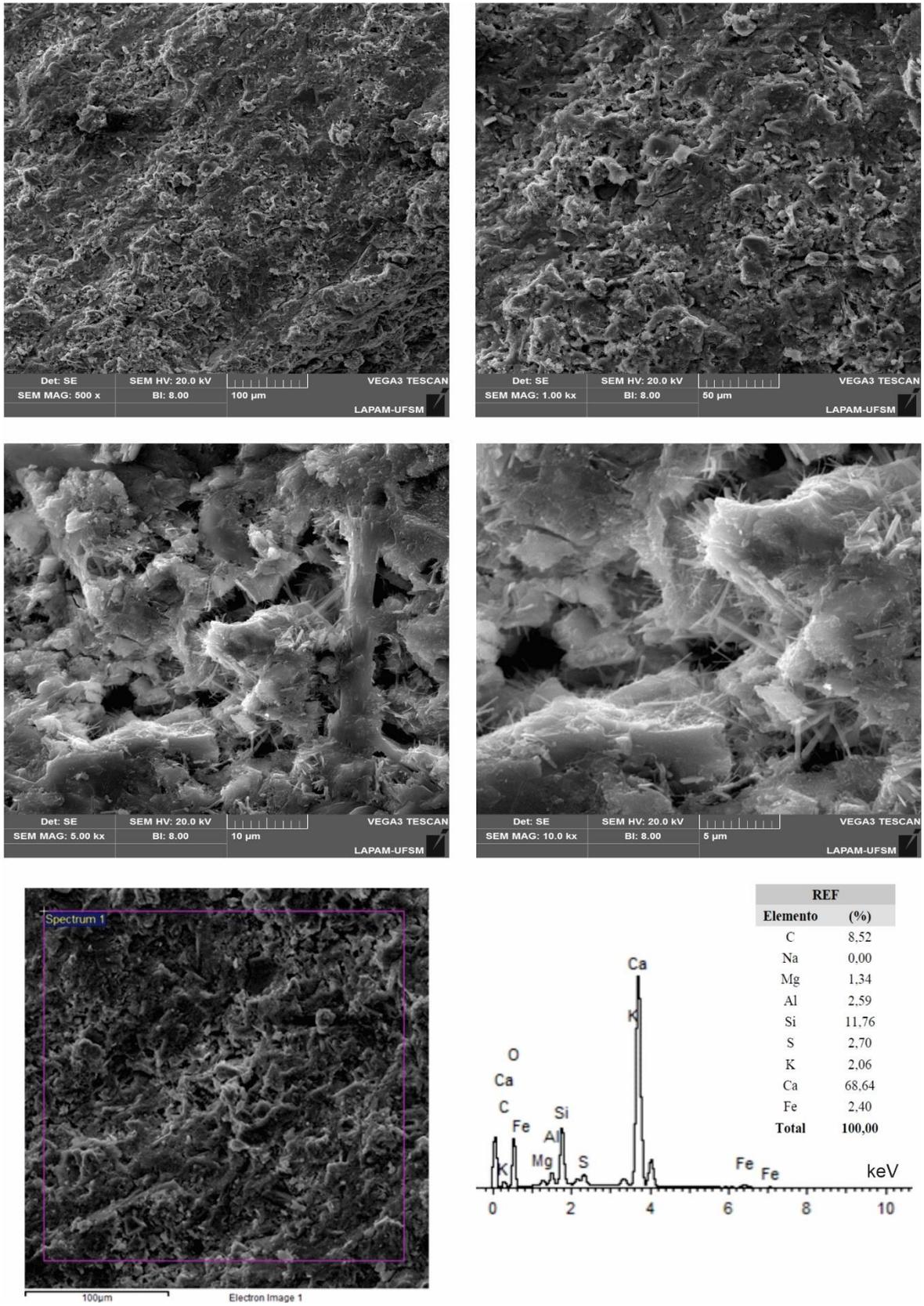
Um ponto relevante da análise MEV, que na verdade é um limitador da representatividade da amostra, é o ponto/área abrangido na análise EDS. Quanto maior a ampliação, menos representativo é a análise EDS, ou seja, menor é a área analisada. Para a execução do MEV com EDS, usou-se as mesmas faixas de ampliação, correspondentes a 100 µm para as 4 amostras.

É possível identificar através das micrografias das Figuras 4.7 a 4.10 possibilitou a visualização de cristais e sua identificação, além de uma visão quanto a porosidade, microfissuras e homogeneidade da matriz cimentícia resultantes das reações de hidratação do CP com a água e no sistema como um todo na presença do FC na idade analisada.

Percebe-se a mistura da pasta REF a presença de poros visíveis (será analisado e discutido no item 4.2.4), cristais de CH (Portlandita), Etringita e Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H).

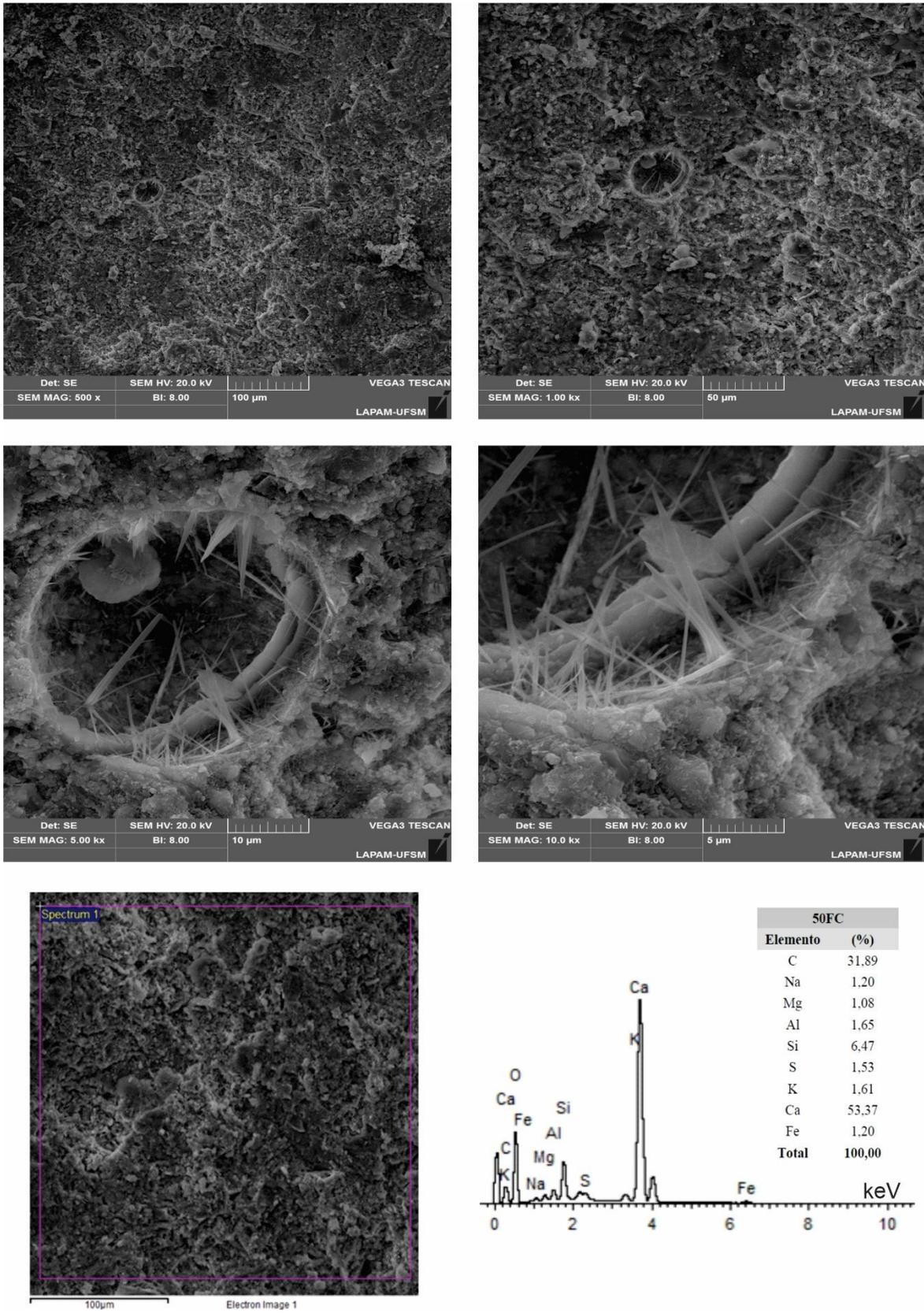
Observa-se que a presença destes compostos é reduzida à medida que o teor de substituição é aumentado, ainda que na mistura 50FC a sua presença pode ser considerável mesmo em um sistema no qual metade do componente cimentício foi substituído pelo FC. Já na mistura 60FC estes cristais (Etringita e C-S-H), não são encontradas de forma evidente através das micrografias.

Figura 4.7 – MEV com EDS da mistura REF aos 91 dias.



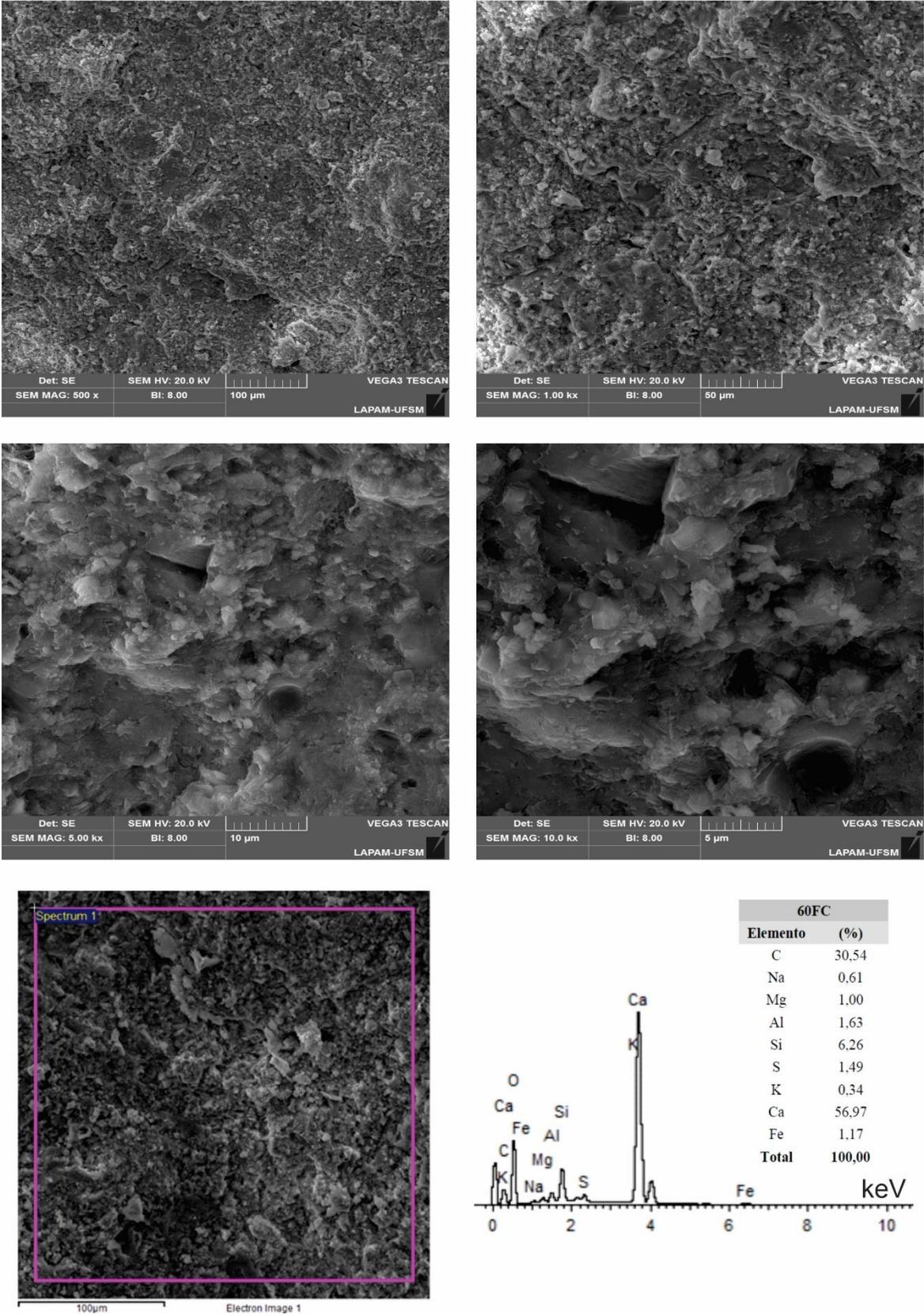
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.8 – MEV com EDS da mistura 50FC aos 91 dias.



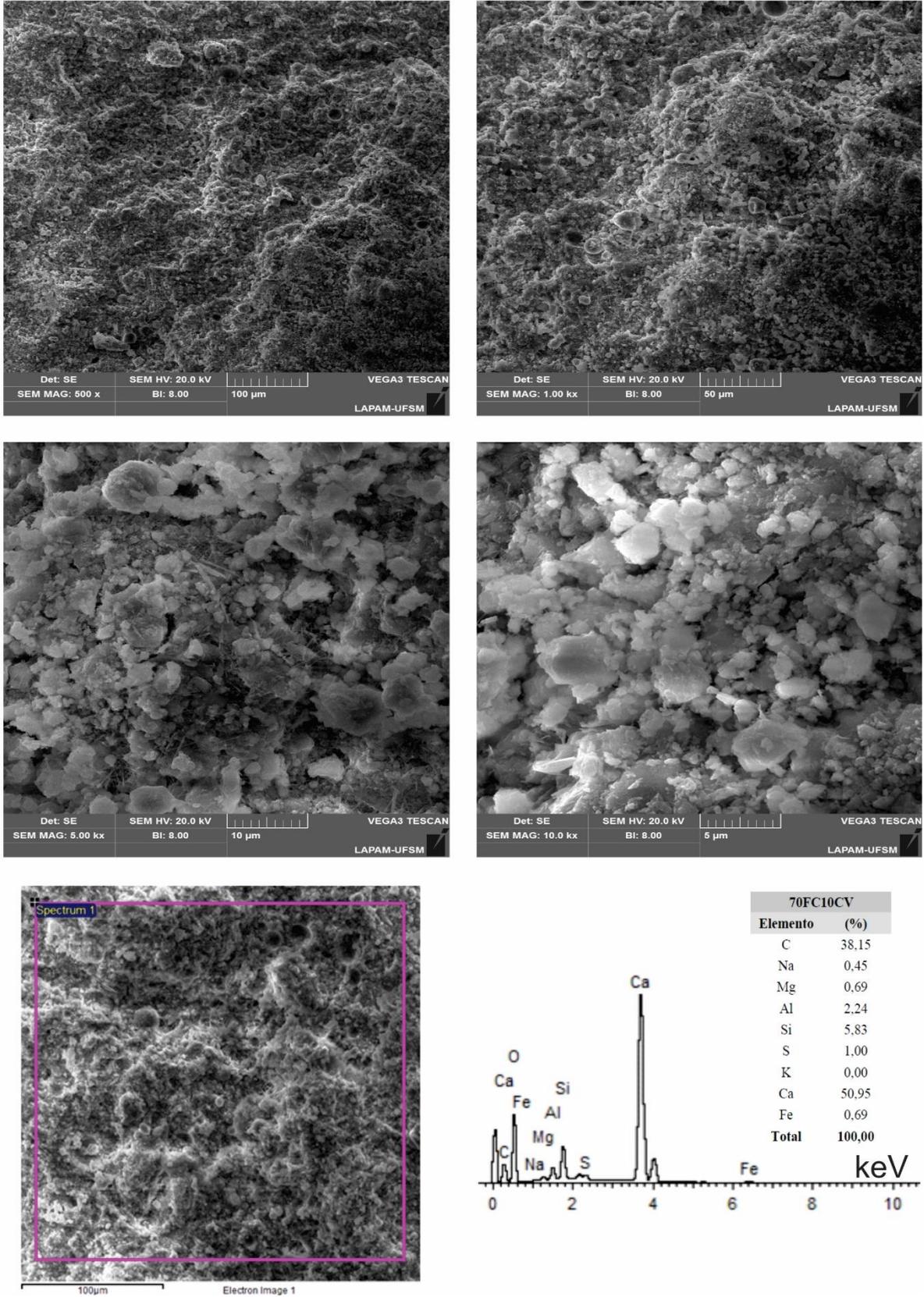
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.9 – MEV com EDS da mistura 60FC aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.10 – MEV com EDS da mistura 70FC10CV aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Avaliando a mistura 70FC10CV percebe-se através das micrografias da Figura 4.10 que a presença da CV em conjunto com o FC mesmo que em um teor considerado elevado comparado aos teores usuais e até mesmo recomendados por normas, percebe-se a presença de cristais de portlandita e etringita em níveis baixíssimos comparadas as demais misturas binárias e REF. Salienta-se que a mistura 70FC10CV é rica em calcita, composto este identificado na análise DRX, na TG/DTG através da decomposição do carbonato de cálcio na faixa de 500° a 1000° e confirmada através da análise microscópica com EDS.

Entende-se que os níveis de vazios vislumbrados através da análise MEV/EDS dá-se pelo fato da alta energia dispendida para a homogeneização dos materiais durante as moldagens (3.2.2), bem como o teor de aditivo incorporado as misturas (item 3.1.3), o que na forma de pastas propiciou o seu incremento sendo impossível a retirada de todas as bolhas de ar através do adensamento das amostras no estrado fresco. Ainda, pode-se inferir a presença dos vazios a inexistência de agregados, visto que as pastas foram dosadas da mesma maneira que para o concreto.

Comparando as micrografias do presente trabalho (Figuras 4.7 a 4.10) com as obtidas por Silva e Brito (2016) e confirmados por Witzke, (2018), onde os autores avaliaram a microestrutura de misturas com até 70% de FC em substituição ao CP, pode se dizer que em relação a presença de vazios o comportamento das pastas foi semelhante. Conforme o teor de substituição aumentou, houve uma densificação da estrutura de poros, promovendo o seu refinamento através dos compostos hidratados e pela distribuição granulométrica otimizadas das AM.

Avaliando a formação de CH, acredita-se que a mesma pode ter sido reduzida nas misturas binárias (50FC e 60FC), tendo em vista quantidade de material aglomerante disponível no sistema e o baixo teor a/l (0,25), o que dificultou a sua formação pela sua morfologia necessitar de maior espaço disponível. Ainda, pode-se atribuir tal comportamento a densificação da matriz cimentícia através do empacotamento de partículas, reduzindo os vazios livres entre os grãos do CP, FC e CV.

A etringita (Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado) forma-se a partir da reação do aluminato de cálcio com o sulfato de cálcio presentes no cimento, ou seja, os sulfatos solúveis (gipsita) e o cálcio das adições reagem com o Aluminato Tricálcico (C_3A). Desta forma, infere-se a redução da presença da etringita nas pastas com altos teores de AM, a minoração da disposição dos compostos necessários à sua formação. Na presença de íons carbonatos de forma abundante, a etringita tende a se converter de Monossulfoaluminato para Monocarboaluminato

promovendo a reconversão do Monossulfoaluminato em etringita devido aos sulfatos liberados durante a reação de substituição do carbonato, (BONAVETTI, 2001).

Ressalta-se a inexistência de cristais de Monossulfoaluminatos nas misturas analisadas, contrariando ao disposto por Bonavetti, (2001), vale destacar que o referido autor, considerou como uma disposição alta de íons carbonatos no seu sistema cimentício avaliando misturas com 20% de substituição do CP por FC. Comparado ao presente trabalho, tal fator de substituição, considera-se extremamente baixo, tendo em vista o teor de substituição tanto das misturas binárias com até 60% de substituição, e a ternária com 80% de substituição em relação a mistura REF, ou seja, o teor de substituição total utilizado no presente trabalho é de 3 vezes mais em relação ao desenvolvido pelo referido autor.

O local na micrografia destacado no retângulo destacado na cor magenta, refere-se ao ponto onde foi avaliado o EDS e, portanto, sendo coletados os dados constantes nas tabelas das respectivas figuras referentes a cada uma das misturas.

O equipamento de EDS foi apontado para uma região da pasta (*destacada nas Figuras de 4.7 a 4.10, através do retângulo na cor magenta*) e identificou a presença de cristais ricos em Cálcio (Ca) e Sílica (Si).

Desta forma, evidencia-se um decréscimo de 52,6% em média no teor de Si comparada a mistura de controle conforme o nível de substituição foi aumentado, e para o Ca, um decréscimo médio de 8,12%.

Autores como Huang et al. (2016) e Hoppe Filho (2008), destacam o comportamento da CV devido a sua morfologia, a sua reação ocorre em idades tardias. Observa-se na mistura ternária (70FC10CV) uma redução no teor de Si significativamente baixa se comparar com as misturas binárias (50FC e 60FC), vale ressaltar ainda que o sistema em análise do presente trabalho apresenta uma vasta disposição de cálcio em sua composição advindo do FC calcítico.

Conforme afirmativas de Cascudo, et al., (2017), a fase C-S-H, formada após a reação das fases do clínquer alita e belita com a água, representa entre 50% e 60% dos sólidos da pasta de cimento, sendo a principal responsável pela resistência. De acordo com a relação Ca/Si, existem três fases distintas do C-S-H, sendo elas: a) C-S-H- α – ($0,66 < C/S < 1$), b) C-S-H- β – ($1 < C/S < 1,5$) e o c) C-S-H- γ – ($1,5 < C/S < 2$). Já para Mehta e Monteiro, (2014), a relação C/S varia na faixa de 1,2 a 2,3 e ainda para autora como Cesari, (2021) está variação pode estar compreendida na faixa de 0,7 a 1,45 quando proveniente da mistura de materiais ricos em SiO₂ e CaO. Tal variação pode apresentar-se acima ou abaixo desta faixa caso haja no sistema a presença de sílica amorfa ou de portlandita, respectivamente. Devido a uma disponibilidade

maior de cálcio no sistema, este valor tende a ficar na faixa de 1,7, (LOTTHENBACH; NONAT, 2015).

De acordo com afirmativas de alguns autores como Taylor et al, (2010); Gallucci et al, (2013); Deschner et al, (2012); e Thomas et al, (2010), a composição de C-S-H em uma pasta de cimento é geralmente superior a 1,5 - 1,7 em média, e pode chegar a 2,0 em certas condições. Tais proporções altas podem ser observadas, porque durante a hidratação da alita, a solução é supersaturada em relação à portlandita. Em outras palavras, a concentração de hidróxido de cálcio é maior que a solubilidade da portlandita, o que leva inicialmente a um maior teor de cálcio em C-S-H, comportamento este que pode ser considerado raro e necessita de melhor investigação dentro do meio científico, (COURAULT, (2000); HAAS, NONAT, (2015)).

4.1.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Dentre as várias informações que podem ser obtidas através da porosimetria por intrusão de mercúrio, relativas à estrutura de poros, destaca-se: o volume total intrudido, a distribuição de tamanhos, a área de poros e a porosidade.

A resistência à compressão axial bem como as propriedades de durabilidade dos materiais cimentícios estão intimamente ligadas a rede de poros do material.

Os poros são classificados conforme o seu diâmetro e sua influência na microestrutura das pastas cimentícias

Entre os resultados fornecidos pelo ensaio de porosimetria, a distribuição do tamanho de poros é o que mais influencia as características de pastas e concretos endurecidos, como resistência à compressão e a permeabilidade. Entre os fatores que afetam a distribuição do tamanho de poros estão a relação a/l , a idade, o teor e tipo de adição (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Em uma pasta hidratada, a maior parte da porosidade capilar está situada entre 10 e 100 nm e os poros menores que 50 nm possuem menor influência na resistência à compressão e na durabilidade da pasta (JEONG ET AL., 2016; LIU; WANG, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Poros maiores que 100 nm causam maiores efeitos negativos nas características das pastas e estão associados a reduções na resistência à compressão (TIRONI ET AL., 2014).

Tendo como base as faixas de tamanho de poros citadas no parágrafo anterior, foram determinados os volumes de intrusão por faixa, sendo as mesmas divididas da seguinte forma: a) poros menores que 50 nm; b) poros entre 50 e 100 nm; c) poros entre 100 e 200 nm e d) poros maiores que 200 nm.

Esta classificação foi utilizada na análise da porosimetria do presente trabalho, tendo em vista que o equipamento utilizado para a obtenção dos dados, fornece a distribuição dos poros até o limite de 3,6 nm, para a pressão máxima do aparelho de 60.000 psi. Conforme a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) considerado como limite inferior dos mesoporos maiores do que 2 nm e, abaixo desta dimensão, os microporos. Em consequência por não haver leituras de dados de poros menores do que 3,6 nm, não seria possível a discussão e análise de microporos se fosse utilizada a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

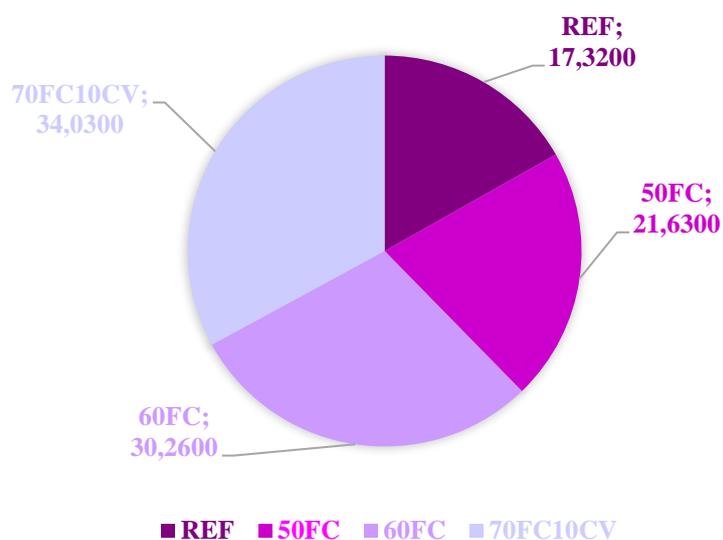
Para Chen e Wu (2013), as medidas colhidas através da porosimetria por intrusão de mercúrio servem como índices comparativos para a conectividade e o volume do sistema de poros em pastas de cimento hidratado.

Um dos fatores que apresenta influência significativa na estrutura de poros de um material cimentício é a relação a/c, no caso do presente trabalho a relação a/al. A sua influência dá-se, pois, a ela estão relacionados o espaçamento entre os grãos de cimento na mistura e a porosidade capilar inicial conforme afirmativas de Berodier et al. (2016).

Diante do exposto e frente ao objetivo proposto pelo presente trabalho em se observar as alterações físico/químicas das misturas desenvolvidas através do alto teor de substituição do CP, uma das premissas do estudo foi de reduzir o fator ag/l (0,25), visando obter resultados promissores referentes a rede de distribuição de poros, tornando assim a matriz cimentícia densa e um conseqüente refinamento da rede de poros.

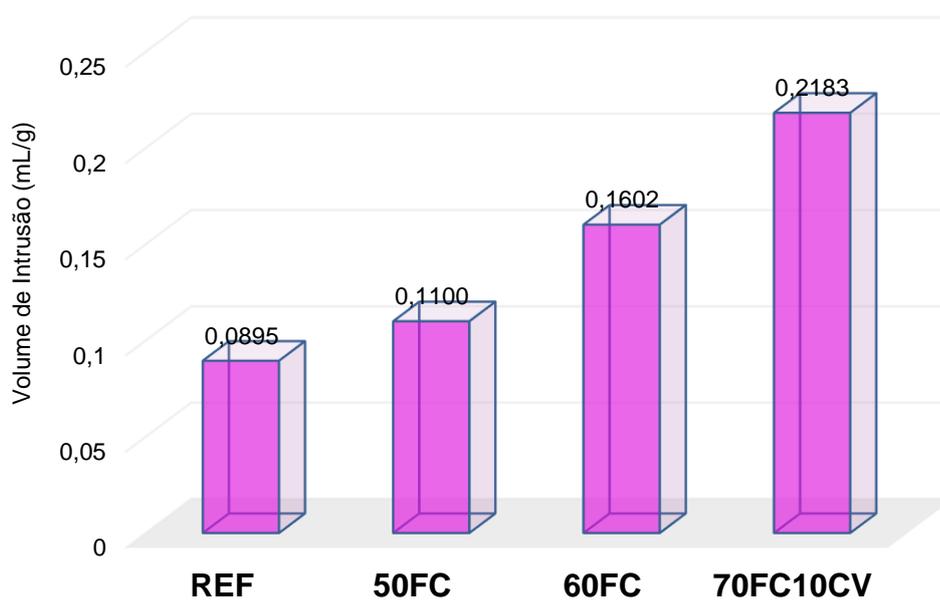
O gráfico da Figura 4.11 apresenta a porosidade para as quatro misturas avaliadas. Na Figura 4.12 são apresentados os volumes de intrusão das pastas das quatro misturas analisadas e na Figura 4.13 a área total de poros, onde se pode verificar, assim como já evidenciado em algumas das demais propriedades investigadas anteriormente, que à medida que o teor de substituição do CP por FC (Misturas Binárias) e do CP por FC+CV (Misturas Ternárias) foi aumentado, o volume de intrusão (mL/g), aumentou também bem como a porosidade foi aumentada.

Figura 4.11 – Porosidade (%).



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.12 – Volume de intrusão (mL/g).

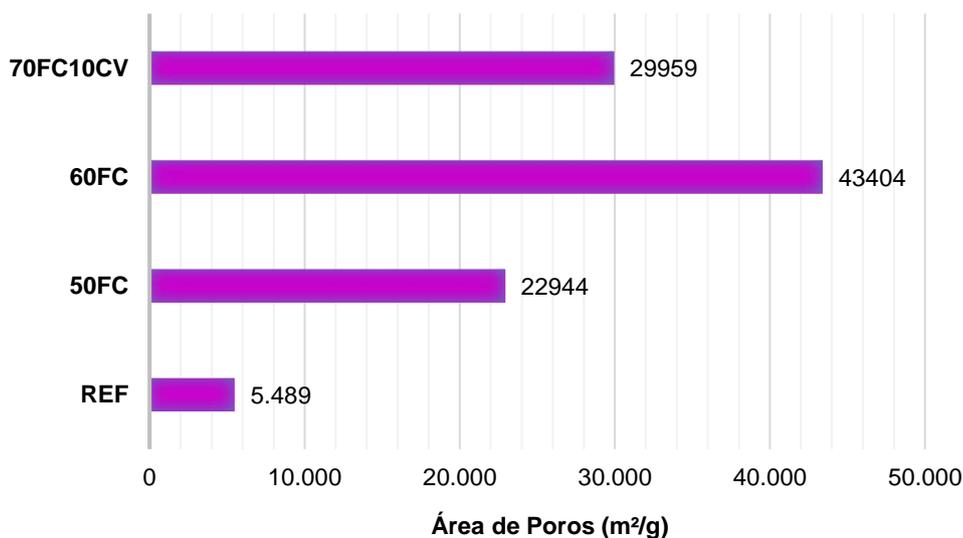


Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Comparada a mistura de controle (REF), observa-se um aumento no volume intrudido para as misturas binárias (50FC e 60FC) da ordem de 0,0456 mL/g, o que representa 20,89% de aumento médio. Já comparando a mistura REF com a mistura ternária (70FC10CV),

observa-se um aumento de 0,1288 mL/g, representando um aumento de 59,00%. Ainda se comparadas as misturas binárias em relação a mistura ternária, identifica-se um aumento de 0,0832 mL/g, correspondendo a 38,11% de acordo com o exposto na Figura 4.12.

Figura 4.13 – Área total de poros (m^2/g).



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

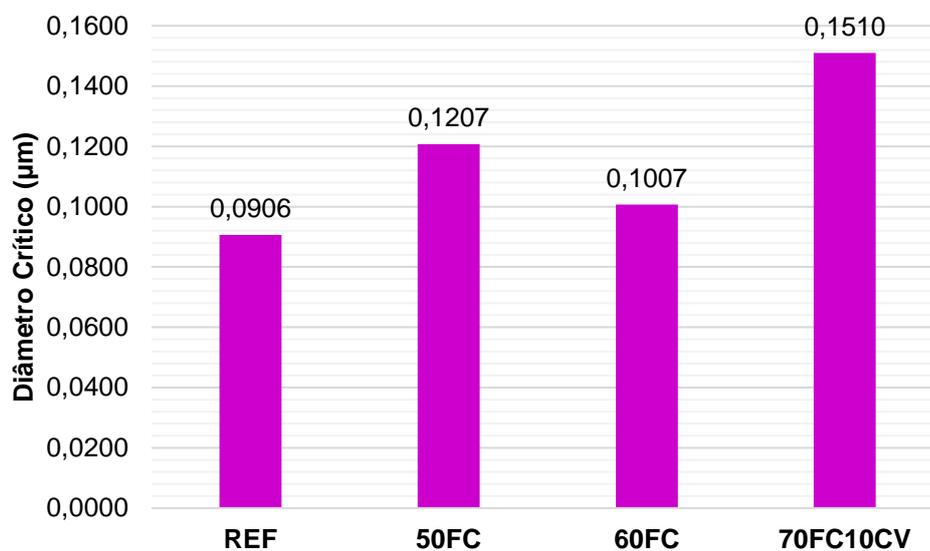
Observa-se através do gráfico da Figura 4.13 o comportamento das misturas frente a área de poros. Através da análise da área de poros é possível indicar se houve aumento ou redução na quantidade de poros de menor volume.

Assim como no volume intrudido tanto para as misturas binárias como para a ternária, identificou-se um aumento na área de poros quando comparadas a mistura de controle (REF). Porém, é possível visualizar uma redução acentuada na área de poros da mistura ternária (70FC10CV) se comparada com a mistura binária 60FC.

Pode-se inferir o aumento da área de poros a presença de poros de menor volume. Assim, a mistura ternária (70FC10CV) em relação as misturas binárias (50FC e 60FC) obteve uma área de poros superior a mistura 50FC e inferior a 60FC. Acredita-se que tal comportamento está atrelado a presença da CV que desenvolve o seu potencial em idades tardias (91 dias de idade no presente trabalho) e ainda a disposição de grãos de FC que são três vezes menores que o CP e uma superfície específica BET considerável, como pode-se observar através do gráfico da Figura 4.13.

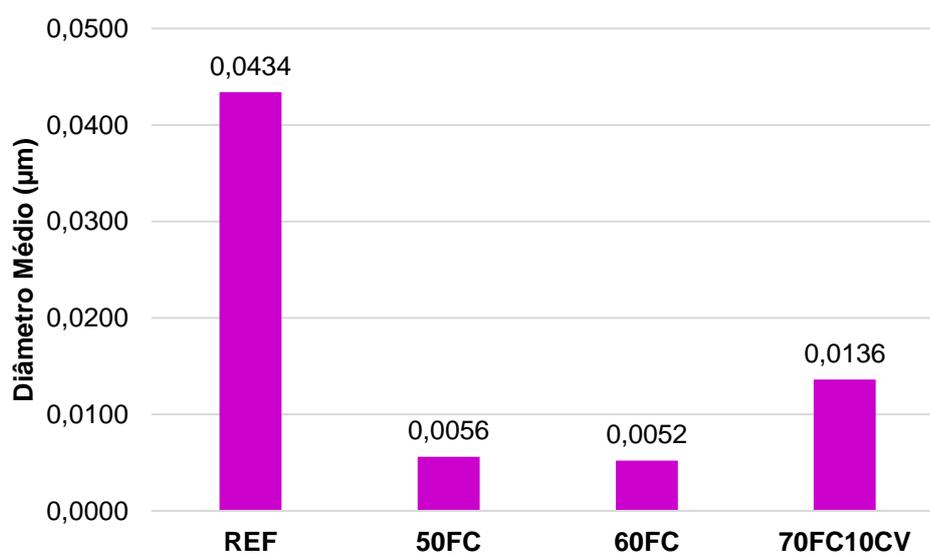
Através dos dados obtidos por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, é possível avaliar o diâmetro crítico e o diâmetro médio para cada uma das misturas como exposto nos gráficos das Figuras 4.14 e 4.15.

Figura 4.14 – Diâmetro Crítico (μm).



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Figura 4.15 – Diâmetro Médio (μm).



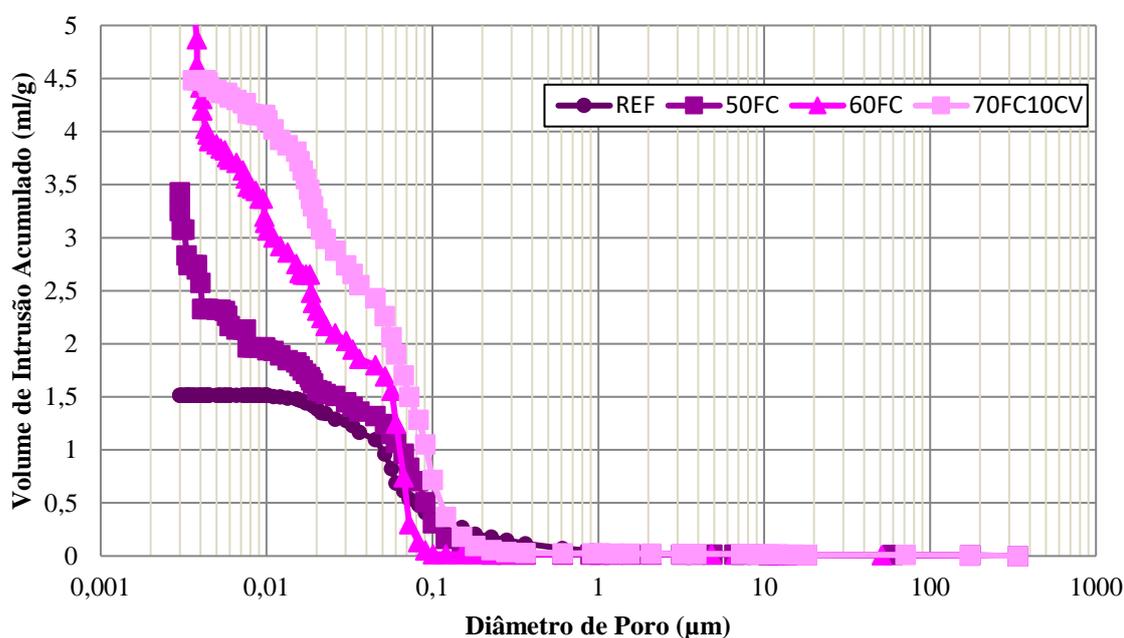
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Pode-se observar através do gráfico da Figura 4.14 que o diâmetro crítico verificado entre as quatro misturas analisadas foi para a 70FC10CV, seguida da 50FC com 0,1510 μm e 0,1207 μm , respectivamente. Já o menor diâmetro médio apresentado conforme o gráfico da Figura 4.15 foi de 0,0052 μm para a mistura 60FC entre as misturas binárias, e de 0,0136 μm para a 70FC10CV, ternária.

Avaliando a distribuição do tamanho dos poros (μm), percebe-se um volume maior de poros de menor dimensões como evidenciado nas análises anteriores e confirmado através da Figura 4.16 através do gráfico da distribuição do tamanho dos poros.

Em análises semelhantes de trabalho utilizando o FC este comportamento foi semelhante mesmo as misturas com AM (FC e CV) apresentarem um volume de intrusão superior a mistura de controle (REF), as curvas de distribuição do tamanho dos poros apresentam-se deslocadas para menores tamanhos de poros, indicando o refinamento da estrutura de poros, (TOBÓN; PAYÁ; RESTREPO, 2015).

Figura 4.16 – Distribuição dos tamanhos de poros (μm).



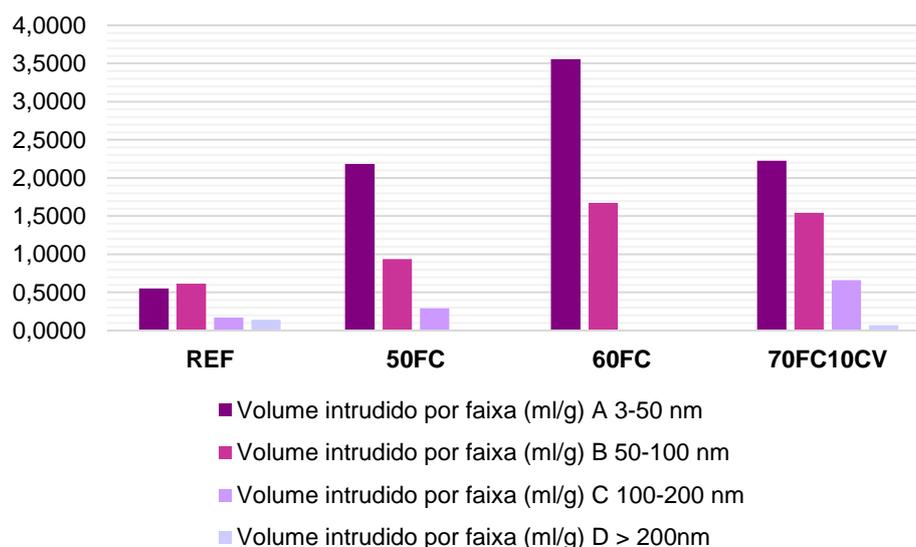
Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Avaliando o gráfico da Figura 4.17, observa-se através das faixas consideradas um acúmulo significativo de poros da ordem de 3-50 nm (Faixa A) para as misturas binárias (50FC

e 60FC) bem como para a ternária (70FC10CV), o que indica um aumento no volume de poros de menor diâmetro com o uso das AM.

De acordo com os dados obtidos através da análise PIM, algumas considerações podem ser feitas. Em uma pasta hidratada, a maior parte da porosidade capilar está situada entre 10 e 100 nm e os poros menores que 50 nm possuem menor influência na resistência à compressão e na durabilidade da pasta (JEONG ET AL., 2016; LIU; WANG, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Poros maiores que 100 nm causam maiores efeitos negativos nas características das pastas e estão associados a reduções na resistência à compressão (TIRONI ET AL., 2014). Diante do exposto pelos autores mencionados, pode-se inferir o desempenho mecânico da mistura ternária 70FC10CV a resistência a compressão axial, a sua distribuição de poros, contribuindo para o seu desempenho.

Figura 4.17 – Volume intrudido pelas faixas: A, B, C e D.



Fonte: Elaborada pela Autora, (2023).

Confirmando os resultados de PIM encontrados por Li (2022) e Yu et al. (2022), onde demonstraram que a adição de FC refina notavelmente a estrutura dos poros, reduzindo a proporção de poros capilares grandes, refinando assim a estrutura dos poros e proporcionando uma diminuição da porosidade total, conforme o aumento da finura do FC, no presente trabalho, observou-se que a adição de FC refinou a estrutura de poros pelo efeito físico e em conjunto com a CV através do efeito químico, propiciaram o desempenho das misturas analisadas.

A porosidade da matriz cimentícia está relacionada a diversos fatores que apresentam influência em seu desenvolvimento. Autores como Dhandapani e Santhanam, (2017) afirmam que desde as reações iniciais de hidratação irão influenciar diretamente o desenvolvimento da estrutura de poros.

Segundo Hagemann (2018) e Tironi et al. (2014) misturas que possuem maiores teores de substituição, o aumento no volume de poros inferiores a 50nm pode ser em consequência do efeito combinado entre o refinamento de poros e o maior volume total intrudido. Ainda, este comportamento pode estar relacionado ao efeito de diluição que ocorre quando parte do cimento é substituída por AM. Quando os produtos de hidratação da reação pozolânica compensa ou ultrapassam o efeito de diluição, resultam em mais fases hidratadas e uma redução no volume de poros. Quando o efeito de diluição é maior do que o efeito compensador pela reação pozolânica, a quantidade de fases hidratadas é menor, o que leva a um aumento considerável no volume dos poros.

De modo geral, os dados obtidos através da porosimetria por intrusão de mercúrio, evidenciaram que a utilização do FC em altos teores nas misturas binárias e na mistura ternária com CV, proporcionou misturas com um volume de intrusão maior, mas em contrapartida com poros menores, o que pode ser atribuído a estes materiais utilizados, sua composição granulometria através do empacotamento de partículas, bem como o baixo fator ag/agl utilizado na formulação das misturas, (0,25).

4.2 ANÁLISES MECÂNICAS E DE DURABILIDADE

No presente item são apresentados os resultados obtidos para a resistência à compressão axial, resistência à penetração de íons cloreto e absorção de água dos 4 traços elaborados, bem como a evolução da resistência nas idades de 28 e 91 dias.

4.2.1 Resistência à compressão axial

O ensaio foi realizado conforme a norma NBR 5739 (2018), nas idades de 28 e 91 dias. Para cada idade foram ensaiados 4 corpos de prova para cada traço.

Para a determinação da média de cada conjunto de dados, foi realizado um tratamento a fim de retirar os dados espúrios da amostra onde dos 4 dados coletados o que apresentou variação superior a 10% para mais ou menos, foi retirado. Assim sendo, utilizou-se de 3 dados para cada traço na referida idade de análise.

A Tabela 4.2 apresenta os dados médios obtidos para a resistência à compressão axial, o desvio padrão e o coeficiente de variação para os traços estudados nas respectivas idades.

Tabela 4.2 – Resistência média à compressão axial aos 28 e 91 dias.

Traços	28 dias			Resist Relativa (%)	91 dias			Incremento (28 – 91 dias) (MPa)
	Média (MPa)	Desvio Pad. (MPa)	Coef. Variação (%)		Média (MPa)	Desvio Pad. (MPa)	Coef. Variação (%)	
REF	117,7	4,4	3,7	100	127,7	1,0	0,8	10,0
50FC	79,2	0,4	0,5	67	88,5	2,0	2,3	9,3
60FC	56,5	0,3	0,5	48	64,9	0,2	0,3	8,6
70FC10CV	28,2	0,4	1,5	24	51,9	0,5	0,9	23,9

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Através da Tabela 4.2 é possível identificar a reduzida dispersão dos dados coletados para ambas as idades, 28 e 91 dias. NBR 5739 (2018), traz uma avaliação do ensaio através do coeficiente de variação, classificando os dados obtidos em Níveis de 1 a 5, sendo: a) Nível 1 Excelente ($CV_e \leq 3,0$); b) Nível 2 Muito bom ($3,0 < CV_e \leq 4,0$); c) Nível 3 Bom ($4,0 < CV_e \leq 5,0$); d) Nível 4 Razoável ($5,0 < CV_e \leq 6,0$); e e) Nível 5 Deficiente ($CV_e > 6,0$). Para os dados amostrados obteve-se um coeficiente de variação máximo aos 28 dias de 3,71 % (REF) e aos 91 dias de 2,31% (50FC). Assim sendo, pode-se classificar os dados obtidos como Nível 2, ou seja, muito bons.

4.2.1.1 Análise estatística da resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias

Nas Tabelas 4.3 a 4.5 é possível observar a análise estatística para os dados obtidos para a resistência a compressão axial nas idades de 28 e 91 dias.

Tabela 4.3 – Análise estatística (ANOVA), 28 e 91 dias.

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Mistura	22587.2	3	7529.06	2409.2	< .001
Idade	990.8	1	990.83	317.0	< .001
Mistura * Idade	240.8	3	80.28	25.7	< .001
Resíduos	50.0	16	3.13		

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Tabela 4.4 – Teste Tukey 28 e 91 dias.

Comparaçã		Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p _{Tukey}
Mistura	Mistura					
REF	- 50FC	38.8	1.02	16.0	38.0	< .001
	- 60FC	62.0	1.02	16.0	60.7	< .001
	- 70FC10CV	82.6	1.02	16.0	81.0	< .001
50FC	- 60FC	23.2	1.02	16.0	22.7	< .001
	- 70FC10CV	43.8	1.02	16.0	42.9	< .001
60FC	- 70FC10CV	20.6	1.02	16.0	20.2	< .001

Nota. Comparações baseadas nas médias marginais estimadas

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Tabela 4.5 – Comparações – idades (28 e 91 dias).

Comparaçã		Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p _{Tukey}
Idade	Idade					
28	- 91	-12.9	0.722	16.0	-17.8	< .001

Nota. Comparações baseadas nas médias marginais estimadas

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Tabela 4.6 – Comparações – Misturas X Idade.

Comparaçã		Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p _{Tukey}		
Mistura	Idade							
REF	28	- REF	91	-9.99	1.44	16.0	-6.92	< .001
		- 50FC	28	38.47	1.44	16.0	26.65	< .001
		- 50FC	91	29.17	1.44	16.0	20.21	< .001
		- 60FC	28	61.16	1.44	16.0	42.37	< .001
		- 60FC	91	52.82	1.44	16.0	36.59	< .001
		- 70FC10CV	28	89.52	1.44	16.0	62.02	< .001
		- 70FC10CV	91	65.74	1.44	16.0	45.55	< .001
	91	- 50FC	28	48.45	1.44	16.0	33.57	< .001
		- 50FC	91	39.16	1.44	16.0	27.13	< .001
		- 60FC	28	71.15	1.44	16.0	49.29	< .001
		- 60FC	91	62.80	1.44	16.0	43.51	< .001
		- 70FC10CV	28	99.51	1.44	16.0	68.94	< .001
		- 70FC10CV	91	75.73	1.44	16.0	52.47	< .001

Comparação									
Mistura	Idade		Mistura	Idade	Diferena Média	Erro-padrão	gl	t	P _{Tukey}
50FC	28	-	50FC	91	-9.29	1.44	16.0	-6.44	<.001
		-	60FC	28	22.70	1.44	16.0	15.72	<.001
		-	60FC	91	14.35	1.44	16.0	9.94	<.001
		-	70FC10CV	28	51.06	1.44	16.0	35.37	<.001
	91	-	70FC10CV	91	27.28	1.44	16.0	18.90	<.001
		-	60FC	28	31.99	1.44	16.0	22.16	<.001
		-	60FC	91	23.65	1.44	16.0	16.38	<.001
		-	70FC10CV	28	60.35	1.44	16.0	41.81	<.001
60FC	28	-	70FC10CV	91	36.57	1.44	16.0	25.34	<.001
		-	60FC	91	-8.35	1.44	16.0	-5.78	<.001
	91	-	70FC10CV	28	28.36	1.44	16.0	19.65	<.001
		-	70FC10CV	91	4.58	1.44	16.0	3.17	0.085
70FC10CV	28	-	70FC10CV	28	36.70	1.44	16.0	25.43	<.001
		-	70FC10CV	91	12.93	1.44	16.0	8.96	<.001
		-	70FC10CV	91	-23.78	1.44	16.0	16.47	<.001

Nota. Comparaes baseadas nas médias marginais estimadas

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Através dos dados evidenciados nas Tabelas 4.2 a 4.5   possível identificar que tanto a composio da mistura (teor de substituio) como a idade foram influentes, bem como a interao entre elas. Neste caso, pode-se atribuir que as variaes nas propores das misturas binárias (FC) e na ternária (FC e CV) ocasionaram impactos relacionados a resistência   compressão axial.

4.2.1.2 Análise e discussão dos dados de resistência   compressão axial aos 28 dias

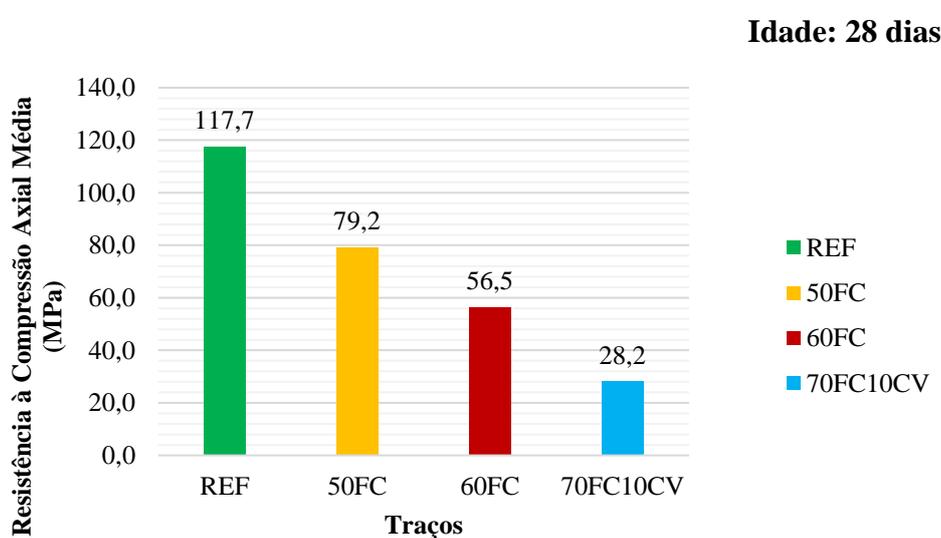
A Figura 4.18 apresenta os valores obtidos para as resistências   compressão axial aos 28 dias de idade. Observa-se que nenhuma das composies com substituio de CP por FC apresentou ganho de resistência   compressão axial, mas sim, teve sua resistência diminuída conforme o aumento do teor de substituio do FC comparados a mistura de controle (REF).

Através dos resultados obtidos não foi possível legitimar as afirmaes de Soroka e Setter (1977) e Feltrin et al. (2016) onde observou-se um incremento na resistência   compressão axial mesmo com o aumento da substituio de FC para um mesmo fator a/al. Também não foi possível corroborar os estudos de Damineli (2013) onde todas as misturas com

FC apresentaram resistências à compressão axial superiores quando comparadas com a referência para um fator a/al de 0,5.

No entanto, os valores indicam uma consonância com os trabalhos de Dhir et al. (2007), Zhao et al. (2015) e Madani et al. (2016) onde a resistência à compressão axial foi reduzida, em todas as idades, com o aumento do teor de FC. No trabalho de Dhir et al. (2007), os autores justificaram a diminuição das resistências à compressão, com o aumento dos teores de FC, por meio da redução no teor de CP.

Figura 4.18 – Resultados resistência à compressão axial aos 28 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Bonavetti et al. (2001) em seu trabalho constataram que a diminuição de resistência à compressão axial na idade de 28 dias (Item 2.2.1.4) deve-se ao início da formação, de maneira mais acentuada, dos teores de Monocarboaluminatos e Etringita. Conforme Lothenbach et al. (2008) o aumento do teor do primeiro, conduz a uma estabilização da Etringita o que leva a uma redução do volume total da fase hidratada e, por consequência, uma diminuição da porosidade do sistema, o que pode levar a um aumento da resistência à compressão axial.

O aumento do teor de Monocarboaluminato e da Etringita, a partir dos 28 dias de idade, deve-se a maior disponibilidade de íons Carbonato no sistema por meio do FC porque, a partir desta idade, inicia-se, de maneira mais acentuada, a transformação de Monosulfoaluminato em Monocarboaluminato, tendo em vista que o segundo é mais estável que o primeiro. Com isso

possibilita uma reconversão do Monosulfoaluminato em Etringita, permitindo a partir deste momento, um aumento no teor destes compostos.

Outra justificativa plausível de forma parcial de acordo com Perlot et al., (2013) relaciona-se ao fato de que a alta superfície específica (*BET*) e o alto teor de FC pode ter levado a uma aglomeração na mistura, dificultando o contato com a água, que, por sua vez, reduz a reatividade do FC. Uma reatividade mais baixa do FC leva a formação de menores quantidades de Carboaluminatos não permitindo uma diminuição na porosidade e conseqüentemente incremento na resistência à compressão axial, situação que pode vir a ser intensificada no caso de fatores *a/al* baixos (0,25). Ressalta-se que as misturas analisadas dispuseram de teor de superplastificante considerável comparado com o prescrito pelo fabricante para garantir o slump.

Ao comparar-se os valores da resistência à compressão axial do REF (117,7MPa) com o 50FC (79,23MPa), este último possui pouco mais da metade da quantidade de clínquer do primeiro (56%), sendo que a diferença de resistência à compressão axial, entre ambos, foi 32,6%, ou seja, o REF precisou, quase do dobro de clínquer para conseguir 30% a mais de resistência à compressão axial em relação ao 50FC.

Por outro lado, o 70FC10CV (28 MPa), apresentou uma menor disponibilidade de Aluminatos, aos 28 dias de idade, devido a diminuição de CP e baixa reatividade da CV na idade de 28 dias. Com isso, a formação de Carboaluminatos, nesta idade, ficou restrita a interação do Carbonato de Cálcio do FC com os Aluminatos do CP (*C₃A*), resultando em uma diminuição da resistência à compressão em relação aos demais traços.

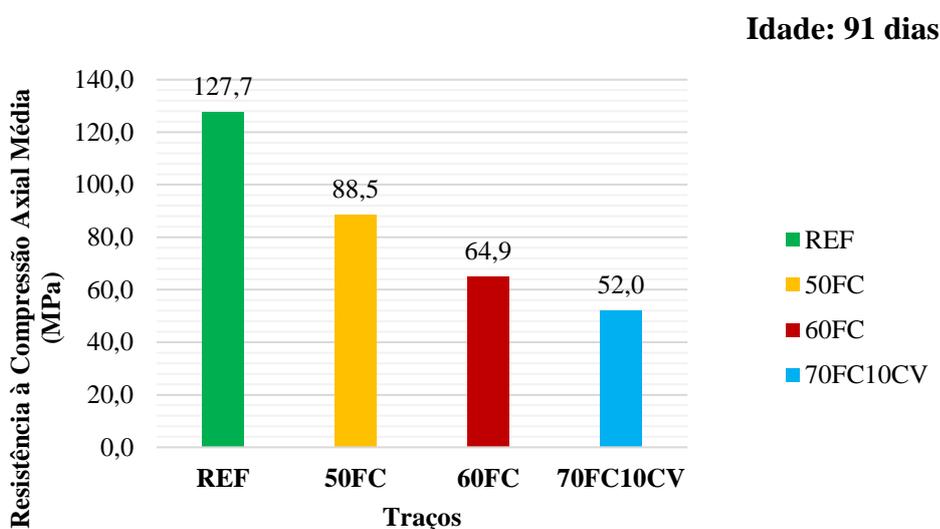
4.2.1.3 *Análise e discussão dos dados de resistência à compressão axial aos 91 dias*

Analisando-se os dados obtidos para a idade de 91 dias conforme a Tabela 4.2 e dispostos na Figura 4.19 corroboram as afirmações de Dhir et al. (2007) e Madani et al. (2016).

A redução da resistência à compressão axial com o aumento no teor de FC na idade de 91 dias pode ser explicada por Courard et al. (2018). Os autores esclarecem que, nas misturas cimentícias com FC, primeiro há formação de Etringita por consumo do Monosulfato; o qual, num segundo momento, é exaurido formando-se Monocarboaluminato pelo consumo do Hemicarboaluminato e num terceiro momento a fase Hemicarboaluminato é esgotada por Carbonato de Cálcio adicional, não reagindo mais, embora permaneça como uma fase estável. Tanto o primeiro momento como segundo resultam em preenchimento dos poros, redução da porosidade e, por conseqüência, um aumento da resistência à compressão, enquanto

quantidades adicionais de Carbonatos na reação aumentam a porosidade e conseqüentemente impedem a elevação da resistência à compressão. É importante lembrar que, nos traços estudados, o teor mínimo de substituição de CP por FC foi de 50%. Desta forma, as misturas cimentícias possuem quantidades substanciais de Carbonatos sendo elas, possivelmente, as responsáveis pelo aumento da porosidade o que pode ter comprometido o desenvolvimento da resistência à compressão axial.

Figura 4.19 – Resultados de resistência à compressão axial aos 91 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Assim, Courard et al. (2018) explicam o motivo pelo qual a previsão de Bonavetti et al. (2001) não pode ser confirmada. Bonavetti et al. (2001) estudaram a substituição de CP por 20% de FC, ou seja, teor onde a maior parte dos Carbonatos foi consumida para a formação de Carboaluminatos. Com isso, não ocorreu a disponibilidade de quantidades adicionais de Carbonatos responsáveis pelo aumento da porosidade e diminuição na resistência à compressão.

Não obstante as questões levantadas por Courard et al. (2018) e Perlot et al. (2013), uma explicação bastante plausível e simples consiste nas conclusões de Dhir et al. (2007) onde os autores justificam a diminuição da resistência à compressão com o aumento dos teores de FC por meio da redução no teor de CP. Neste caso ocorre o efeito “*diluição*”, tendo em vista a substituição de partículas de um material mais reativo (*CPV-ARI*), por outras de menor reatividade e/ou inerte (*FC*) (IRASSAR, 2009). Como consequência do efeito de diluição ocorre a diminuição dos produtos de hidratação, resultando na minoração da resistência à compressão axial do concreto em todas as idades.

Conforme Courard et al. (2018), a presença de Carbonatos não combinados em matrizes cimentícias contendo FC, leva a um aumento na porosidade e uma diminuição na resistência à compressão axial. Destaca-se que o aumento no teor de Carbonatos não ocorreu a partir dos 28 dias de idade, estando presente na matriz cimentícia desde o início das reações. Não obstante, até os 28 dias de idade, ocorreu uma compensação entre o aumento da resistência à compressão axial dada pela formação de Carboaluminatos e a diminuição da mesma através do incremento no teor de Carbonatos.

Quanto ao traço 70FC10CV, observa-se uma resistência à compressão axial inferior comparada as demais misturas. Os motivos para o menor desempenho do traço 70FC10CV, aos 91 dias de idade, estão relacionados a redução no teor de CP e grande disponibilidade de Carbonatos não combinados na matriz cimentícia, bem como a maior disponibilidade de alumina da CV para a formação de Carboaluminatos.

Desta forma é possível induzir o efeito sinérgico entre a CV e o FC conforme descrito por Deschener et al. (2012) e De Weerd et al. (2011). A sinergia ocorre pela interação do FC com os Aluminatos fornecidos pela CV durante a reação pozolânica, levando a formação de Carboaluminatos, permitindo uma redução na porosidade e um aumento da resistência à compressão.

Contudo, a manifestação dos efeitos sinérgicos entre o a CV e o FC não ocorreu até os 28 dias, como pode ser observado pela evolução da resistência à compressão. A explicação para o mecanismo de interação entre o FC e a CV é dada por Detwiler e Mehta (1989), quando explicam que há uma preeminência do efeito físico nas primeiras idades, até os 7 dias e que, somente após os 28 dias, a sinergia entre efeitos físicos e químicos se tornam relevantes.

4.2.1.4 Evolução da resistência à compressão axial

Através da Tabela 4.7 pode-se observar os resultados da evolução da resistência à compressão, na forma de porcentagem, para cada uma das misturas estudadas. Todas as misturas apresentaram a maior parcela de evolução na resistência à compressão aos 28 dias de idade, bem como à medida que o teor de FC aumentou, ocorreu um incremento na evolução da resistência à compressão axial aos 91 dias de idade.

A evolução da resistência à compressão axial da mistura de controle (REF, aos 28 dias), apresentou um percentual de 92,18%. Esta evolução era esperada tendo em vista que o CPV-ARI possui alta resistência inicial conforme a NBR 16697 (2018).

Tabela 4.7 – Evolução da resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias.

Traços	28 dias		91 dias		
	Média (MPa)	Evolução da Resistência (%)	Média (MPa)	Ganho de Resistência (Mpa)	Evolução da Resistência %
REF	117,7	92,18	127,68	9,98	7,82
50FC	79,23	89,51	88,52	9,29	10,49
60FC	56,53	87,13	64,88	8,35	12,87
70FC10CV	28,18	54,24	51,95	23,77	45,76

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Em relação ao traço 50FC a maior parcela da evolução na resistência à compressão ocorreu aos 28 dias com um percentual de 89,51%. Entre os motivos que levaram a uma evolução mais relevante nesta idade podem estar: a diminuição do tamanho dos poros pelo empacotamento de partículas, ou seja, pela contribuição do efeito físico (LOTHENBACH et al., 2008; RAMEZANIANPOUR; HOOTON, 2014; TSIVILIS; ASPROGERASKAS, 2010); e a nucleação heterogênea que pode levar a um aumento na resistência à compressão nas idades iniciais (KRISHNAN et al., 2018; MEDJIGBODO et al., 2018).

A reatividade do FC parece estar atrelada ao desenvolvimento de resistências à compressão axial para o traço 50FC, com mais intensidade, até os 28 dias de idade tendo em vista a reduzida evolução aos 91 dias (10,49%).

Observa-se que a evolução alcançada pelo 50FC (89,51%), aos 28 dias, foi muito próxima ao REF (92,8%). Pode-se inferir que para o desenvolvimento mais intenso da resistência à compressão axial, do 50FC, aos 28 dias em relação ao REF, pode estar relacionada ao elevado teor de FC na matriz cimentícia, atrelado à alta finura BET, quase 5 vezes mais alta que a do CP, o que colabora para a aceleração das reações resultando em um ganho de resistência à compressão axial em idades iniciais (TAYLOR, 1997).

Em relação a evolução da resistência à compressão nos traços com 60% de FC observou-se um maior crescimento, aos 28 dias, no 60FC (87,13%). Neste caso, a alta superfície específica (BET) do FC pode ter propiciado uma aglomeração na mistura, dificultando o contato da água com estas partículas e diminuindo, portanto, a evolução da resistência à compressão nesta idade. Conforme Perlot et al. (2013), em concretos com baixo fator a/al (0,25 no caso do presente trabalho) este comportamento pode ser intensificado.

Com relação ao 70FC10CV pode-se afirmar que a evolução da resistência à compressão axial foi semelhante nas duas idades, ou seja, 54,24% aos 28 dias e 45,76% aos 91 dias.

4.2.1.5 Intensidade de clínquer

Na I_{cq} é estabelecida uma relação entre a massa de clínquer necessária para a obtenção de uma unidade de resistência à compressão axial (MPa). Desta forma, quanto menor o valor da I_{cq} melhor será o desempenho do traço estudado.

Na Tabela 4.8 é possível observar que todos os traços com adições minerais apresentaram uma I_{cq} menor do que o REF. A explicação para o bom desempenho dos traços com adições minerais está relacionada a redução do consumo de clínquer propiciada pelo baixo fator a/l ($0,25$). A partir da redução do fator a/al ($< 0,4$) uma parcela do cimento permanece sem hidratação, pois não há espaço para alojar os compostos hidratados, especialmente a Portlandita, desta forma o mesmo pode ser substituído por partículas mais econômicas como o fíler calcário (BENTZ, 2006; BONAVENTTI et al., 2003). Assim, à medida que o fator a/al diminui a resistência à compressão axial aumenta levando a uma redução da I_{cq} .

Tabela 4.8 – Intensidade de clínquer aos 28 e 91 dias.

Traços	Resistência à Compressão Axial (MPa)		$(kg_{cq}.m^{-3})$	$I_{cq} (kg_{cq}.m^{-3} . MPa^{-1})$	
	28 dias	91 dias		28 dias	91 dias
REF	117,70	127,68	382	3,24	3,00
50FC	79,23	88,52	214	2,70	2,40
60FC	56,53	64,88	173	3,06	2,70
70FC10CV	28,18	51,95	87	3,09	1,70

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Pode-se observar que, aos 28 dias de idade, o traço 50FC apresentou o menor valor para a I_{cq} , abaixo de $3 kg_{cq}.m^{-3} . MPa^{-1}$, valor este considerado bastante relevante, pela comunidade científica da área, nesta idade de controle.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.8 os valores para a I_{cq} aos 91 dias de idade, comparados a evolução da I_{cq} dos 28 para os 91 dias, pode-se observar uma redução no valor referente a cada traço. Este comportamento ocorre devido a quantidade de clínquer ($kg_{cq}.m^{-3}$) ser constante em relação a idade, desta maneira o numerador da equação não muda. A variação ocorre no denominador (*resistência à compressão axial – MPa*) que aumenta com o tempo, logo a I_{cq} diminui com o tempo, também.

Uma tendência no comportamento na I_{cq} aos 91 dias de idade pode ser observada, ou seja, à medida que o teor de FC (%) aumentou nos traços, os valores da I_{cq} tenderam a diminuir. Este comportamento está relacionado a diminuição da quantidade de aglomerante à medida que

o teor de FC aumenta. Considerando que as resistências à compressão dos traços estudados aumentaram dos 28 para os 91 dias de idade, evidenciou-se uma tendência de diminuição da I_{cq} com o aumento no teor de FC.

4.2.1.6 Intensidade de ligante

Damineli (2013) propôs a criação de um índice que pudesse representar o consumo de materiais aglomerantes realizando a correlação com a resistência à compressão do concreto, denominando este indicador de eficiência ambiental do Cimento de “*Intensidade de Ligantes (IL - $kg.m^{-3}.MPa^{-1}$)*”. O índice correlaciona o consumo total de ligantes em $kg.m^{-1}$, com a resistência à compressão axial em MPa, aos 28 dias de idade. O autor elaborou um estudo no qual calculou a IL em 156 trabalhos publicados no âmbito nacional, internacional e de mercado.

No cálculo da IL não foi computado as substituições por FC tendo em vista o material ser considerado inerte do ponto de vista da reatividade. No caso do CP foi considerada uma reatividade (k) igual a 1 e para as demais AM (CV) o valor foi proporcional à reatividade do material, (HABERT, 2012). Com base na IL proposta por Damineli (2013), no presente trabalho foi adotada uma releitura do índice o qual foi denominado de “*Intensidade de Clínquer ($I_{cq} - kg_{cq}.m^{-3}.MPa^{-1}$)*”.

Os valores de I_{cq} , foram convertidos para IL com a intenção de realizar uma comparação entre os valores indicados por Damineli (2013), como apresentado na Tabela 4.9.

Conforme exposto no item 3.3.1.1, a Tabela 4.9 apresenta o resultado da intensidade de ligante para as misturas analisadas.

Tabela 4.9 – Intensidade de ligante (IL) aos 28 e 91 dias.

Traços	Resistência à Compressão Axial (MPa)		I ($Kg.m^{-3}$)	IL ($Kg_{cq}.m^{-3} . MPa^{-1}$)	
	28 dias	91 dias		28 dias	91 dias
REF	117,70	127,68	382,00	3,24	2,99
50FC	79,23	88,52	214,00	2,70	2,42
60FC	56,53	64,88	173,00	3,06	2,67
70FC10CV	28,18	51,95	87,00 + 22,00*	3,09	1,67

*Demais ligantes ($kg.m^{-3}$).k, neste caso a CV.

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Damineli (2013) observou que o valor mínimo da IL foi de $5 kg.m^{-3}.MPa^{-1}$ para concretos com resistência à compressão superior a 50 MPa. Para resistências à compressão

inferiores a 50 MPa o valor da IL foi maior que $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$. Scrivener et al. (2018) ampliaram o estudo propondo novos parâmetros para a IL onde concretos com resistência à compressão superior a 50 MPa a IL mínima seria de $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$; para 30 MPa a IL seria de $8 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$; enquanto a média global para todas as resistências seria de $12 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$.

O concreto apresentado por Damineli (2013) é um concreto de ultra alto desempenho obtido através do uso de empacotamento sob alta pressão, cura térmica e agregados diferenciados com um consumo de ligantes de $1.194,5 \text{ kg.m}^{-3}$ e resistência à compressão de 800 MPa, resultando em uma IL de $1,49 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$, um valor apreciável, no entanto, o concreto não pode ser considerado convencional.

Entre os concretos convencionais Damineli (2013) destacou os seguintes exemplos como sendo os mais notáveis encontrados na literatura como apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Concretos convencionais.

Consumo de Clínquer (kg.m^{-3})	Resistência à Compressão (MPa)	Intensidade de Ligante (kg.m^{-3})
100	23,9	4,2
100 + 20 de Sílica Ativa	30,2	4,0
150 + 30 a 45 de Sílica	50 a 56	3,6

Fonte: Adaptado de Damineli (2023).

No mesmo período de Damineli (2013), outros trabalhos foram publicados na literatura, ou datas posteriores foram encontrados os seguintes exemplos com IL inferiores a $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$: a) 150 kg.m^{-3} de ligantes com 32 MPa (*IL de $4,7 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$*) (UYSAL et al., 2012); b) 180 kg.m^{-3} de ligantes com 61 MPa (*IL de $3 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$*) (WONGKEO et al., 2014); c) 220 kg.m^{-3} de ligantes com 71 MPa (*IL de $3,1 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$*) (ANJOS et al., 2015); d) 188 kg.m^{-3} de ligantes com 51,3 MPa (*IL de $3,7 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$*) (REBMANN, 2016).

Dentre as misturas binárias nota-se que a 50FC apresentou um IL de $2,42 \text{ kg.m}^{-3}$, sendo o menor valor encontrado quando comparado com os dados apresentados por Damineli (2013) e demais exemplos da literatura já listados (WONGKEO et al., 2014) – ($3 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$). Desta forma, a IL da mistura 50FC apresenta-se como uma das menores encontradas na literatura, demonstrando o bom desempenho dos concretos com elevados teores de FC frente a redução do teor de ligantes.

Neste sentido, Damineli (2013) discorre que somente 2,2% dos dados analisados em seu estudo foram referentes a concretos com consumo de ligantes inferior a 250 kg.m^{-3} , indicando a dificuldade da elaboração de misturas abaixo deste valor com IL inferior a $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$. Em relação a este aspecto foi possível evidenciar que todas as misturas analisadas do presente

trabalho, a exceção do REF, apresentaram IL abaixo de $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ e consumo de ligante abaixo de 250 kg.m^{-3} .

Um IL abaixo de $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ ocorre em concretos com resistência à compressão acima dos 50 MPa. Para resistências inferiores a 50 MPa o consumo de ligantes mínimo é de 250 kg.m^{-3} . A NBR 12655 (2022) define para concretos convencionais um consumo mínimo de CP de 260 kg.m^{-3} , em relação à classe de agressividade I, classificada como fraca pela NBR 6118 (2014). Para este valor o concreto deverá apresentar uma resistência à compressão mínima de 20 MPa no caso de elementos estruturais. No presente trabalho, a exceção do REF, todos os traços apresentaram um consumo de ligantes abaixo do prescrito pela norma com resistências superiores a exigida pela mesma.

Damineli (2013) disserta que uma das causas para concretos com resistência à compressão abaixo de 50 MPa possuírem IL acima de $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ está relacionada a uma necessidade mínima de finos com o objetivo de garantir uma reologia adequada, bem como propiciar uma boa aderência entre aço e concreto (HABERT; ROUSSEL, 2009; WASSERMANN et al., 2009). Neste sentido, no presente trabalho, foi elaborada a mistura ternária 70FC10CV com 109 kg.m^{-3} de consumo de ligantes, 28 MPa e IL de $3,09 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}$. O autor coloca ainda que a diminuição da IL abaixo de $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ para concretos com resistência à compressão axial inferior a 50 MPa está relacionada com o entendimento de que é possível utilizar-se outros finos no concreto do que somente o CP, propiciando assim à obtenção de uma reologia ideal.

4.2.1.7 Resistência à compressão axial unitária

Conforme apresentado no item 3.3.1.2, a Tabela 4.11 mostra os resultados para a resistência a compressão axial unitária ($f_{c_{unit}}$) para cada uma das misturas analisadas, ou seja, a relação entre a resistência à compressão e o consumo de cimento. .

Tabela 4.11 – Resistência a compressão axial unitária ($f_{c_{unit}}$) aos 28 e 91 dias.

Traços	Resistência à compressão		C ($\text{Kg}_{\text{cq}}.\text{m}^{-3}$)	$f_{c_{unit}}$ ($\text{MPa}.\text{kg}_{\text{cq}}^{-1}.\text{m}^{-3}$)	
	28 dias	91 dias		28 dias	91 dias
REF	117,70	127,68	382,00	0,31	0,33
50FC	79,23	88,52	214,00	0,37	0,41
60FC	56,53	64,88	173,00	0,33	0,37
70FC10CV	28,18	51,95	87,00	0,32	0,59

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

De acordo com a Tabela 4.11, os valores apresentados para a $f_{c_{unit}}$ aos 28 dias de idade, é possível observar que todos os traços com substituições do CP por AM apresentaram uma $f_{c_{unit}}$ maior que a mistura de controle (REF). Este comportamento ocorre porque na $f_{c_{unit}}$ os efeitos físicos, químicos e sinérgicos são realçados indicando que, proporcionalmente à quantidade de clínquer, a resistência é maior com altos teores de FC nas misturas.

O desenvolvimento da $f_{c_{unit}}$ pode ter ocorrido através do “efeito filer”, ou seja, o FC interferiu nas reações de hidratação do CP por meio do potencial elétrico superficial, o potencial zeta, conforme os autores Scrivener et al. (2015) afirmam. Pode-se destacar o desempenho da mistura 70FC10CV com uma $f_{c_{unit}}$ de $0,32 \text{ MPa.kg}_{cq}^{-1}.\text{m}^{-3}$, 3% inferior a mistura 60FC com uma $f_{c_{unit}}$ de $0,33 \text{ MPa.kg}_{cq}^{-1}.\text{m}^{-3}$. É relevante ressaltar que a mistura 70FC10CV possui 50% do teor de clínquer inferior que a mistura 60FC e, ainda assim, a diferença da $f_{c_{unit}}$ foi muito insignificante. Acredita-se que o bom desempenho do traço pode ser atribuído, ao efeito sinérgico entre as duas AM (FC e CV).

Esperava-se a contribuição dos Óxidos de Alumínio presentes na CV com os Aluminatos adicionais para a reação pozolânica, intensificando o efeito de interação com o FC na produção de Carboaluminatos, colaborando desta forma para uma redução na porosidade do concreto e conseqüentemente um incremento de resistência à compressão unitária (DESCHENER et al., 2012; DE WEERDT et al., 2011). Tendo em vista que, aos 28 dias de idade, a CV não desenvolveu todo o seu potencial de contribuição para a resistência à compressão (MEHTA; MONTEIRO, 2014), pode-se inferir que, em baixos fatores a/l ($0,25$ utilizado no presente trabalho), a contribuição do efeito físico da CV tende a ser mais relevante do que a reação pozolânica aos 28 dias (MINDESS et al., 2003).

De acordo com Su e Miao (2003), uma $f_{c_{unit}}$ entre $0,11$ e $0,14 \text{ MPa.kg}^{-1}$ é indicada para concretos de média resistência e baixo teor de CP, já para Yu et al. (2015) valores entre $0,16$ e $0,19 \text{ MPa.kg}^{-1}$ caracterizam-se como concretos de alta performance ou como são normalmente chamados, concretos eco amigáveis. No presente trabalho a média de todas as misturas para a $f_{c_{unit}}$ foi de $0,33 \text{ MPa.kg}_{cq}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ou seja, 73,7% maior que o limite superior proposto por Yu et al. (2015).

Diante disso, de forma geral, pode-se dizer que as misturas analisadas obtiveram um bom desempenho em relação à $f_{c_{unit}}$, valores estes superiores aos intervalos propostos pelos autores mencionados.

Em relação as misturas 50FC e 60FC (*Misturas Binárias*), o aumento da $f_{c_{unit}}$ no período foi pequena com um incremento médio de 9,76%. Este comportamento deve-se ao fato de a evolução da resistência à compressão ter sido pequena nos traços citados com um crescimento

médio de 9,96%. Com isso, a evolução da $f_{c_{unit}}$ foi influenciada proporcionalmente aos valores médios mencionados. Assim, para estas misturas, não ocorreram modificações significativas no comportamento da $f_{c_{unit}}$ em relação ao mencionado anteriormente (28 dias), tendo em vista o pequeno aumento médio verificado no período.

A evolução da resistência à compressão axial da mistura 70FC10CV já foi mencionada anteriormente, no entanto vale destacar o desempenho da mistura frente a $f_{c_{unit}}$, destacando que, a partir de uma resistência à compressão, aos 91 dias, de 51,8 MPa e um consumo de clínquer de $87 \text{ kg}_{c_{q}} \cdot \text{m}^{-3}$, obteve-se uma $f_{c_{unit}}$ de $0,59 \text{ MPa} \cdot \text{kg}_{c_{q}}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, valor este o maior obtido no presente trabalho.

O desempenho positivo da mistura 70FC10CV, além das razões já mencionadas e discutidas, está relacionado a presença da CV. Conforme afirma Isaia et al. (2003) a $f_{c_{unit}}$ aumenta consideravelmente com a presença desta pozolana nas misturas de concreto explicando o desempenho da mistura 70FC10CV, o qual ocorreu pela ação combinada e sinérgica entre o “efeito de hidratação” do CP, o “efeito pozolânico” da CV e, principalmente, o “efeito físico” do FC, ou seja, uma combinação de benefícios.

No período, a média de todos os traços para a $f_{c_{unit}}$ foi de $0,42 \text{ MPa} \cdot \text{kg}_{c_{q}}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, valor este superior aos valores propostos por Su e Miao (2003) e Yu et al. (2015). Em relação a mistura 70FC10CV, o valor da $f_{c_{unit}}$ ($0,59 \text{ MPa} \cdot \text{kg}_{c_{q}}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) foi mais de 3 vezes o limite superior proposto por Yu et al. (2015) o que caracteriza um concreto “eco amigável de alta performance”.

4.2.2 Absorção de Água

As amostras foram ensaiadas sempre em grupo de três para cada mistura, e a massa de água absorvida por área (m^2) foi o resultado obtido para cada corpo de prova no período considerado de 24 horas (Q).

A Tabela 4.12 apresenta a média de absorção de água por unidade de área superficial (g/m^2) em 24 horas, para cada mistura ensaiada, bem como, a diferença de absorção entre elas. Ainda a Tabela 4.13 apresenta a ANOVA e a Tabela 4.14 o teste Tukey para os dados avaliados indicando que a substituição do CP por FC nas misturas binárias, bem como o FC e CV nas ternárias apresentou influência.

Tabela 4.12 – Absorção de água aos 91 dias.

Traço	Absorção (g/m ²)	Diferença (%)	≠ entre o > e o < valor
REF	138,21	5,61	-
50FC	739,79	30,08	5,35
60FC	1264,50	51,42	9,15
70FC10CV	2459,62	100,00	17,80

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Tabela 4.13 – ANOVA Absorção de água aos 91 dias.

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Mistura	7.62e+6	3	2.54e+6	280	<.001
Resíduos	72579	8	9072		

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Tabela 4.14 – Teste Tukey Absorção de água aos 91 dias.

Comparação							
Mistura	Mistura	Diferença Média	Erro-padrão	gl	t	p _{Tukey}	
REF	- 50FC	-598	77.8	8.00	-7.69	<.001	
	- 60FC	-1060	77.8	8.00	-13.63	<.001	
	- 70FC10CV	-2175	77.8	8.00	-27.97	<.001	
50FC	- 60FC	-462	77.8	8.00	-5.94	0.002	
	- 70FC10CV	-1577	77.8	8.00	-20.28	<.001	
60FC	- 70FC10CV	-1116	77.8	8.00	-14.35	<.001	

Nota. Comparações baseadas nas médias marginais estimadas

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Percebe-se entre as misturas analisadas que conforme o nível de substituição do CP pelas AM foi aumentando, a absorção seguiu a mesma tendência vindo de encontro com os dados obtidos para a porosidade através do PIM e abordados no item 4.2.4. A mistura binária 50FC apresentou uma absorção cinco vezes maior comparada a mistura de referência, já a mistura ternária 70FC10CV, de acordo com a Tabela 4.12 apresentou a maior absorção média, sendo de 17 vezes em relação a mistura de controle.

Diante do exposto, pode-se dizer que as misturas com maiores teores de substituição apresentaram maior absorção. Comportamento semelhante foi evidenciado através do ensaio de resistência à compressão axial, ou seja, conforme o teor de substituição aumentou a resistência foi diminuída.

Celik et al. (2015), analisaram misturas com 55% de substituição do CP por AM e a/c 0,35, observou que a absorção de água nas misturas binárias com CV apresentaram melhores resultados do que as ternárias de FC e CV, comportamento oposto evidenciado para os dados obtidos neste trabalho, onde as misturas binárias comparadas a ternária obtiveram absorção menor.

Acreditava-se que com a presença do FC nas misturas, ele proporcionaria o efeito físico de preenchimento, (“efeito filler”), estas matrizes teriam uma redução na dimensão dos poros. Através desta densificação da matriz e consequente redução dos poros da matriz cimentícia, a absorção de água seria reduzida em relação a mistura de referência, além do mais que as misturas do presente estudo possuem um fator a/l baixo (0,25).

Autores como Feltrin e Isaia (2018) que avaliaram a absorção de água em concretos com substituição do CP por FC, indicam que de forma geral as misturas com FC, em especial as de baixas relações a/al, exibem quantidades menores de absorção de água do que as misturas de controle, inferindo que é possível diminuir a porosidade intergranular com o uso do empacotamento e micropartículas de FC. No entanto, cabe ressaltar que os autores citados avaliaram misturas com baixo teor de substituição (10% e 15%) comparado ao realizado no presente trabalho, onde a mistura com mais baixo teor de substituição é de 50% em relação ao CP.

Pode-se dizer que a presença do FC em proporções de substituição baixas (10%), de acordo com o apresentado na literatura, a absorção é reduzida através do efeito de preenchimento e nucleação, porém substituições em níveis mais altos (50%), podem comprometer a absorção da água devido ao efeito de diluição. Ainda, para um mesmo teor de calcário um aumento da finura das partículas de FC pode levar a uma redução da absorção (Li, 2022).

Os resultados obtidos na presente análise vêm de encontro com as afirmações realizadas por Hosseini, et al. (2022), onde misturas com 5% de FC tiveram absorção extremamente baixa, no entanto, à medida que o teor de FC aumentou de 5% para 15% e 30%, a absorção de água aumentou também. Desta forma, pode se afirmar que na medida em que o CP é substituído por FC a absorção tende a aumentar proporcionalmente, ainda pode-se observar que de acordo com o aumento do teor de substituição a absorção aumentou de forma significativa. Os autores

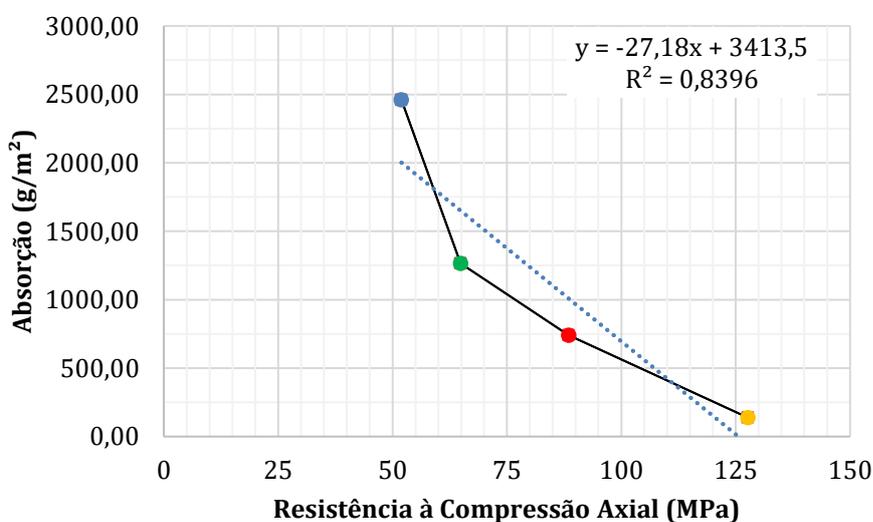
afirmam ainda que conforme a idade de cura aumenta, a absorção de água diminuiu. Tal comportamento não pode ser confirmado através da presente análise em virtude de a idade de ensaio ser somente de 91 dias.

A presença de FC e CV na mistura ternária deve propiciar efeitos físicos e químicos, visto que uma irá desempenhar propriedades físicas no caso do FC, e a CV por ser uma pozolana, irá propiciar o desempenho químico das misturas, o chamado efeito sinérgico. Acredita-se ainda que este efeito combinado pode trazer benefícios adicionais às matrizes cimentícias, como a interação do FC na hidratação do CP na formação de carboaluminatos e os aluminatos trazidos da CV amplificariam tais efeitos, Deschener et al. (2012), e De Weerd et al. (2011).

Tendo estas combinações na mistura 70FC10CV o esperado, como já mencionado, era de que haveria um refinamento e diminuição da porosidade das matrizes cimentícias, proporcionada pelo baixo fator a/al, a idade maior de cura (91 dias), e formação de C-S-H gel, tornando a matriz cimentícia de certa forma impermeável a água quando comparadas com a mistura de referência, Liu, et al. (2022).

De certa forma vários são os fatores que podem influenciar nas propriedades das misturas em relação a absorção. Misturas que apresentaram uma resistência à compressão axial maior, conseqüentemente a absorção será menor. Pode-se dizer que a absorção possui uma relação direta com a resistência a compressão e que são inversamente proporcionais, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.20.

Figura 4.20 – Relação entre a absorção e a resistência à compressão aos 91 dias.



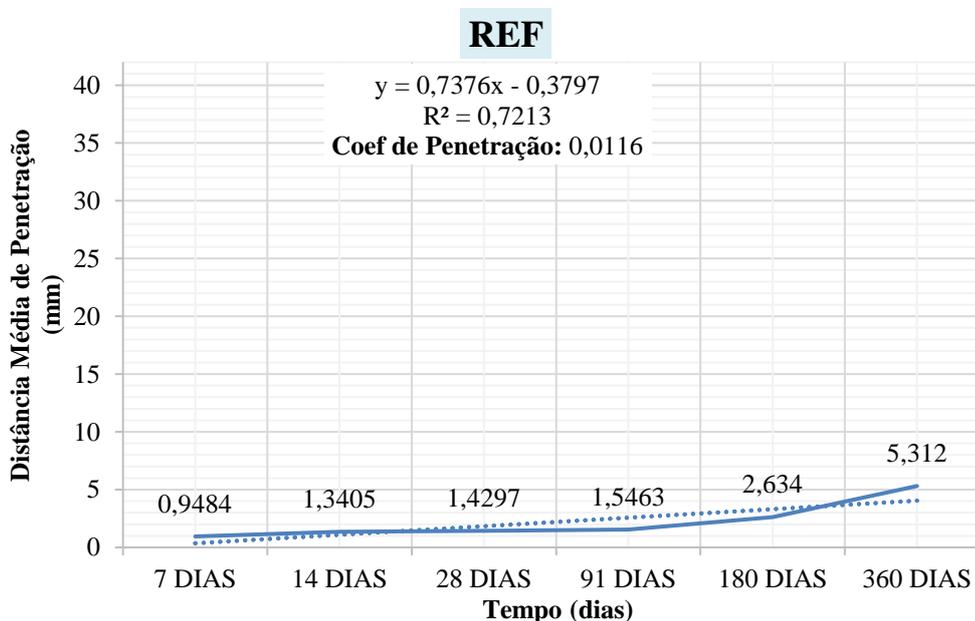
4.2.3 Resistência à Cloretos

Com base nos dados apresentados nas Figuras 4.21 a 4.24 é possível observar o desempenho das quatro misturas analisadas, nos períodos considerados.

Percebe-se através dos gráficos ilustrados nas Figuras que com o passar do tempo, conforme aumentou a taxa de substituição do CP por AM, a profundidade média de penetração dos íons cloretos aumentou também quando comparados com a mistura de controle em relação as misturas binárias.

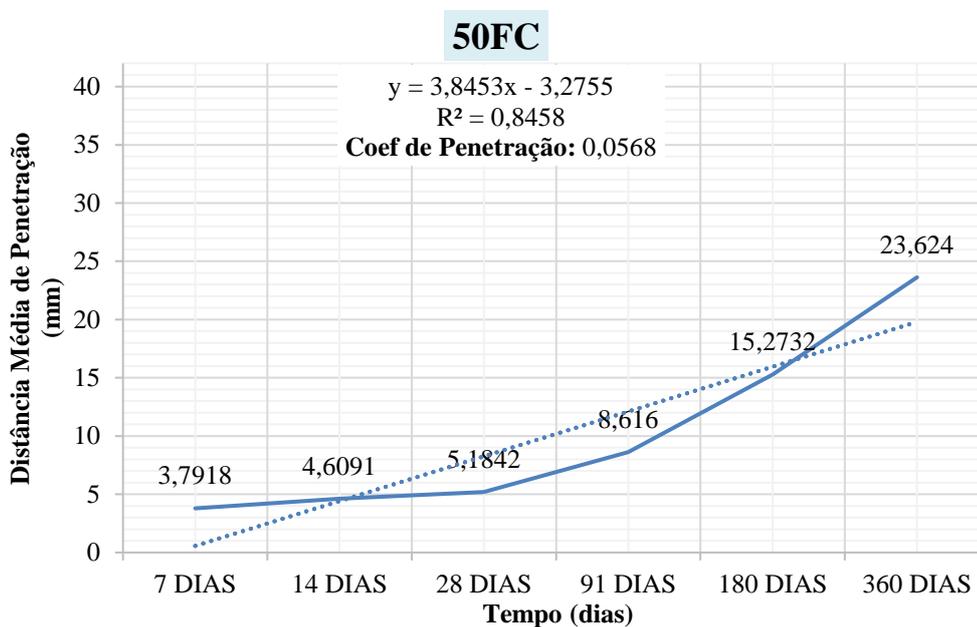
Analisando as duas misturas binárias (50FC e 60FC) comparadas a mistura de controle aos 360 dias, apresentaram coeficientes de penetrações superiores ao REF. Já a mistura ternária (70FC10CV), o coeficiente de penetração foi 2,67 vezes superior ao REF. Tal comportamento também pode ser evidenciado através das imagens coletadas no programa experimental aos 180 dias, Figura 4.25, onde de forma visual é possível identificar as profundidades obtidas em cada uma das misturas analisadas.

Figura 4.21 – Penetração de Cloretos para a mistura REF dos 7 aos 360 dias.



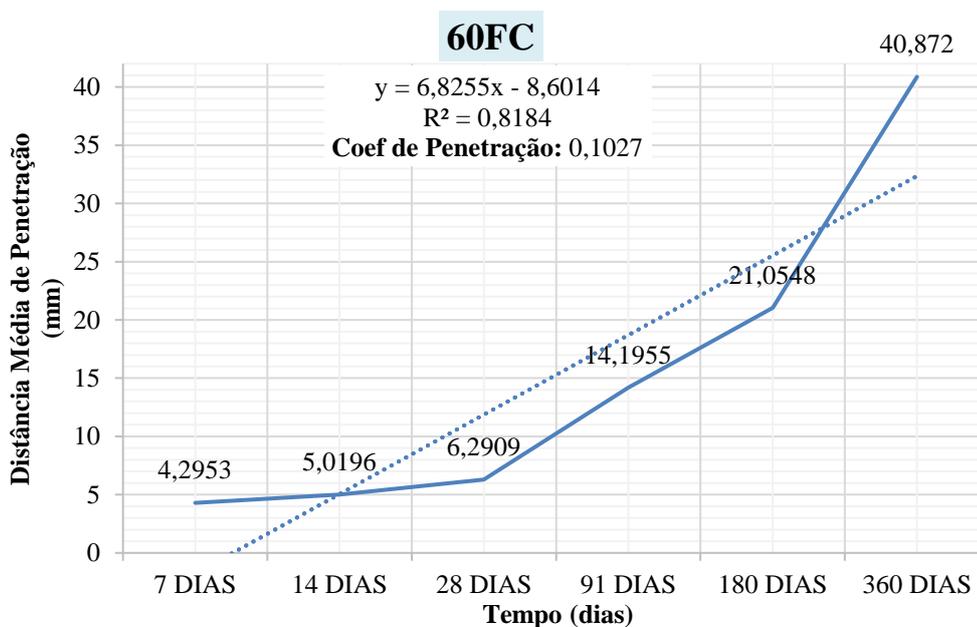
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Figura 4.22 – Penetração de Cloretos para a mistura 50FC dos 7 aos 360 dias.



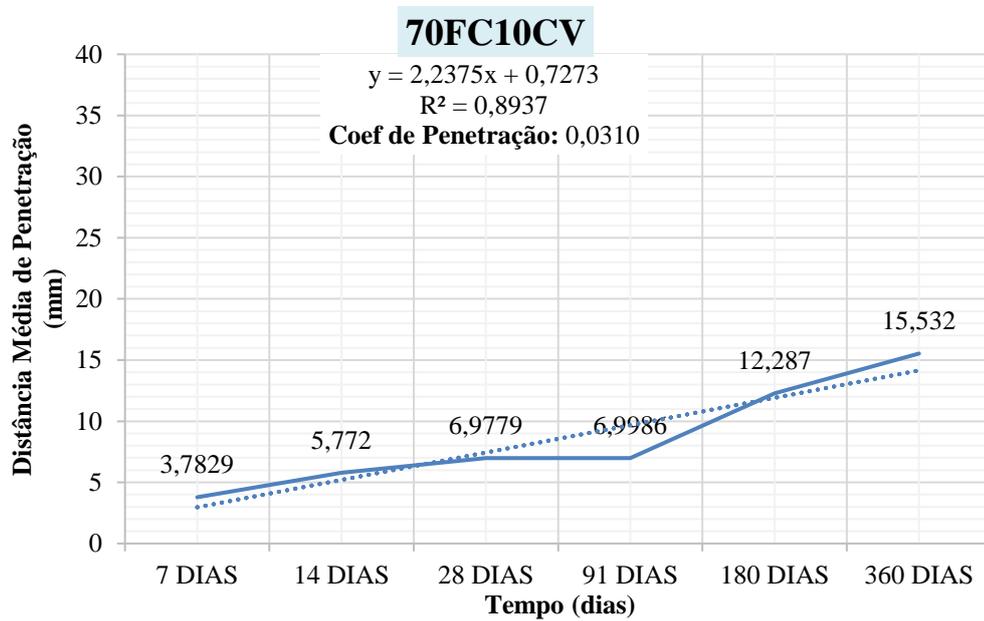
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Figura 4.23 – Penetração de Cloretos para a mistura 60FC dos 7 aos 360 dias.



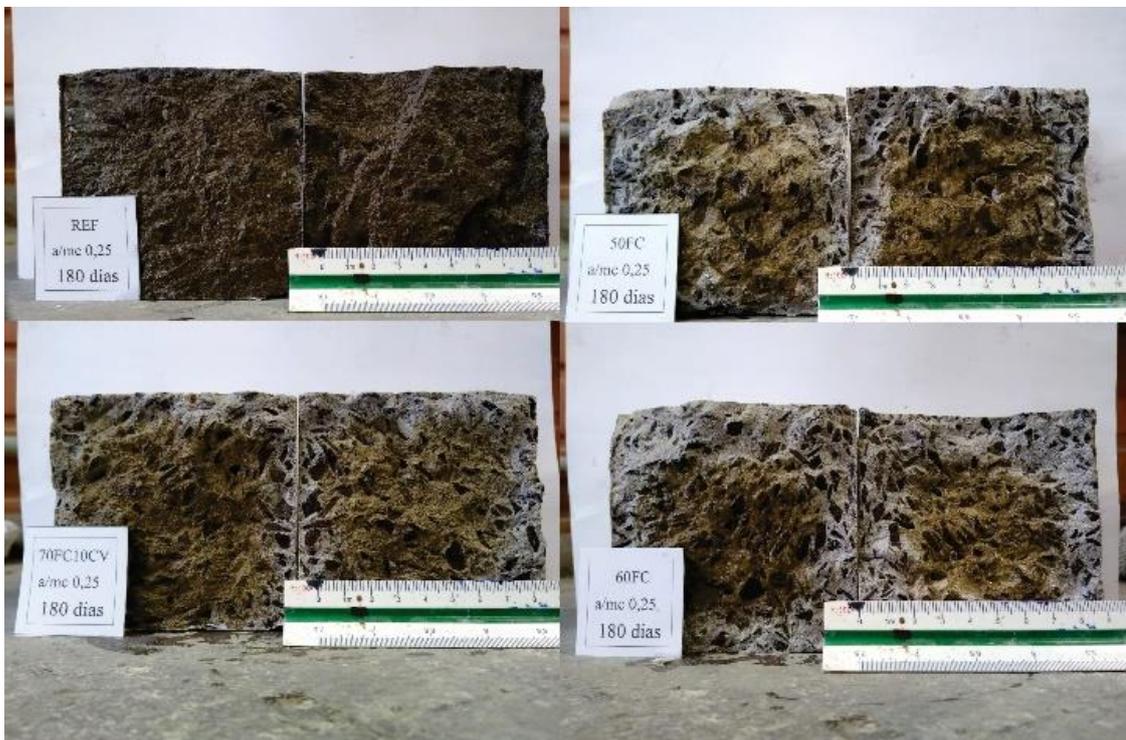
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Figura 4.24 – Penetração de Cloretos para a mistura 70FC10CV dos 7 aos 360 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Figura 4.25 – Penetração de Cloretos aos 180 dias.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Sabe-se que o comportamento frente à penetração de cloretos de um determinado concreto, entre outros fatores, é influenciado tanto pelas alterações na sua microestrutura quanto pela quantidade de aluminatos do aglomerante, resultantes da substituição do cimento pelas adições minerais, sendo sua capacidade final de resistir à penetração de íons uma combinação desses dois fatores.

Autores como Madani et al., (2016), afirmam que a presença do FC em concretos, especialmente com finura elevada inibem a penetração dos íons cloretos. No presente trabalho acredita-se que em virtude do alto teor de substituição este comportamento não foi evidenciado devido à baixa disposição de aglomerante (CP) e o alto teor de adição mineral (FC).

Hosseini, et al. (2022) afirmam que, para condições normais de cura e até 5% de substituição de CP por FC, não há evidências de efeito prejudicial na resistência à compressão e nas propriedades de permeabilidade do concreto (cloreto), mas para 30% de substituição, há uma redução significativa nas propriedades do concreto.

Analisando o coeficiente de permeabilidade a cloretos das 4 misturas analisadas, percebe-se que a mistura 70FC10CV comparada a misturas binárias (50FC e 60 FC) mesmo ela possuindo um teor de substituição superior, o seu coeficiente de permeabilidade foi menor. Tal comportamento pode ser associado a presença da CV. Por ocasião da incorporação da CV, ela interage com a portlandita produzindo hidratos de silicato e aluminato de cálcio do mesmo tipo ou similar aos formados na hidratação normal do CP, sendo estes produtos pozolânicos responsáveis por preencher os vazios capilares, reduzindo a difusão dos agentes agressivos como o cloreto. A difusão do cloreto pode ser significativamente inibida pela adição de mistura enriquecida com alumina, devido à reação pozolânica, formação de carboaluminato e resultante matriz mais densificada, (Siddique e Khan, 2011; Wang et al., 2019).

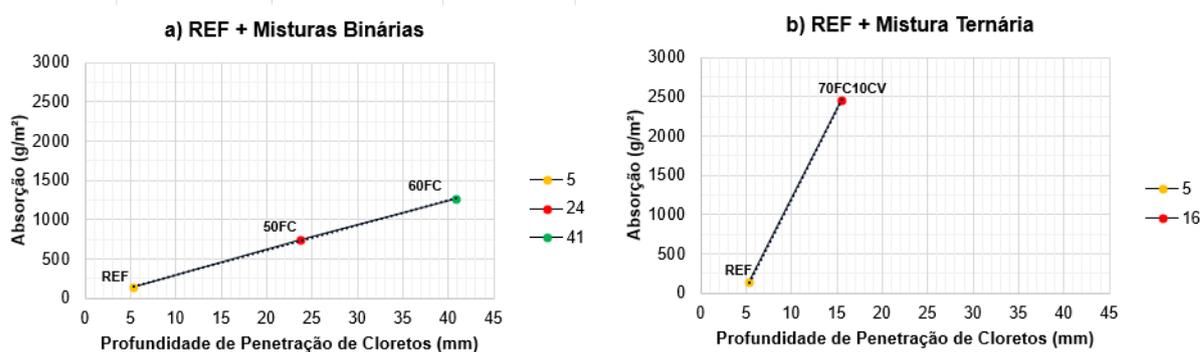
Outro fator importante a ser considerado é que no presente trabalho, as misturas possuem um consumo baixo de clínquer e mesmo assim o desempenho frente a penetração de cloretos pode ser considerado baixo. Autores como Cândido et al., (2022) evidenciaram tal comportamento, que mesmo nos concretos com teores de cimento abaixo do mínimo recomendado pelas normas, o desempenho apresentado foi melhor que os concretos comuns quanto à penetração do cloreto.

A presença da CV na mistura ternária (70FC10CV) propiciou uma reação pozolânica com o passar do tempo, tornando a matriz cimentícia mais densa e benéfica para um aumento da resistência à penetração dos íons cloretos, (SOLDADO et al., 2021).

Entre as propriedades analisadas e discutidas, sabe-se que a porosidade do material irá interferir de maneira direta na absorção de água bem como na resistência a penetração de

cloretos. Entende-se que quanto mais refinada e reduzida a porosidade, ter-se-á uma redução na absorção de água pelo refinamento da matriz cimentícia bem como uma redução na profundidade de penetração do cloreto. A Figura 4.26 apresenta a relação entre a absorção de água aos 91 dias de idade, e a profundidade de penetração de cloretos aos 91 dias.

Figura 4.26 – Relação entre Absorção de água e a Profundidade de Penetração de Cloretos aos 91 dias: a) REF+Misturas Binárias e b) REF+Misturas Ternárias.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Através da Figura 4.26 percebe-se que houve uma tendência entre as misturas REF, 50FC e 60FC, onde à medida que a profundidade de penetração de cloretos aumentou, a absorção de água tendeu a aumentar também. No entanto o mesmo comportamento não foi evidenciado para a mistura 70FC10CV, contrariando a tendência evidenciada pelas demais, onde a absorção de água foi a maior em relação as demais misturas, mas em contrapartida a profundidade de penetração de cloretos foi inferior as demais, exceto a mistura REF.

Os comportamentos relacionados entre a absorção de água e a profundidade de penetração de cloretos foi obtida em virtude dos diferentes fatores já mencionados anteriormente. Tal relação vem colaborar com os dados já evidenciados.

Autores como Chaipanich, et al (2020), quando avaliaram misturas com 50% de substituição do CP por AM (FC e CV), mesmo que com idades inferiores as utilizadas no presente trabalho (7 e 28 dias), evidenciaram uma redução da absorção, diminuição do número de vazios, bem como uma melhora na resistência do material avaliado.

Ainda, confirmando os dados obtidos foi possível avaliar a relação entre as misturas como apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Matriz de correlações para os dados de penetração de cloretos aos 360 dias.

		Idade	Penetração
Idade	Rho de Spearman	—	
	p-valor	—	
Penetração	Rho de Spearman	0.698	—
	p-valor	< .001	—

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Percebe-se que houve uma correlação influente entre as misturas conforme os dados apresentados na Tabela 4.15, considerada uma correlação moderada pois encontra-se superior a 0,6.

De maneira geral, diante dos resultados obtidos pode-se considerar viável a elaboração de concretos com substituição do CP por FC em altos teores desde que haja um rigoroso controle de dosagem, principalmente em relação a quantidade de água incorporada as misturas (relação a/al), bem como utilizar-se de boas práticas de projeto e controle de misturas para a elaboração de concretos com FC com desempenhos semelhantes aos concretos sem AM.

5 CONCLUSÃO

Através da análise e discussão dos dados obtidos no Capítulo 4, as principais conclusões podem ser apresentadas.

5.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL DOS CONCRETOS

Ficou evidente que à medida que o teor de substituição do CP por AM foi aumentado, houve uma redução da resistência a compressão axial dos concretos e em nenhuma das misturas analisadas apresentaram desenvolvimento semelhante ou igual a mistura REF. Mesmo o desempenho das misturas com substituição sendo inferior a mistura REF, pode-se observar uma resistência média à compressão axial aos 91 dias de 68,45 MPa.

Comportamento relevante em relação aos resultados obtidos se dá a mistura 70FC10CV, pois ela apresentou uma resistência a compressão axial de 51,95 MPa aos 91 dias tendo em sua composição apenas 20% de CP em relação a REF.

Pode-se observar que, tanto aos 28 dias como aos 91 dias de idade, exceto a mistura 70FC10CV todas as demais misturas apresentaram resistências a compressão axial superiores a 55 MPa, caracterizando dessa forma, Concretos de Alta Resistência (CAR).

Em relação a evolução da resistência à compressão axial, as quatro misturas apresentaram o maior desenvolvimento aos 28 dias de idade (0 a 28 dias), bem como à medida que, o teor de FC foi aumentado, ocorreu incremento na resistência à compressão axial aos 91 dias de idade.

Avaliando a intensidade de clínquer (I_{cq}) e a intensidade de ligante (IL) concluiu-se que, todas as misturas com AM apresentaram uma I_{cq} menor que a mistura REF aos 28 dias de idade como aos 91. Destacou-se aos 91 dias a mistura 70FC10CV, que resultou no menor valor obtido nas análises e em relação aos valores existentes na literatura, encontra-se entre os mais baixos. Já a IL, excetuando-se a mistura REF, todas as demais apresentaram valores abaixo de 5 kg.m^{-3} e um consumo de ligante inferior a 250 kg.m^{-3} , destacando-se a mistura 70FC10CV que obteve uma resistência a compressão axial de 28,18 MPa aos 28 dias (abaixo de 50 MPa) com um consumo de ligante de 109 kg.m^{-3} .

Para a resistência à compressão unitária ($f_{c_{unit}}$) todas as misturas com AM apresentaram valores superior a mistura REF indicando que os efeitos físicos, químicos e a combinação de ambos (efeito sinérgico) foram intensificados, concluindo-se que, proporcionalmente a quantidade de clínquer, a resistência à compressão axial foi superior com os altos teores de FC

nas misturas. Ressalta-se a mistura 70FC10CV aos 91 dias de idade com uma $f_{c_{unit}}$ de 0,59 MPa.kg_{cq}⁻¹.m⁻³, sendo a maior encontrada no trabalho. Na mesma idade considerada a resistência à compressão unitária média, para todas as misturas, foi de 0,46 MPa.kg_{cq}⁻¹.m⁻³ indicando concretos eco amigáveis de alta performance.

5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

à medida que o teor de substituição do CP por FC foi aumentado, a absorção de água seguiu a mesma tendência, as misturas binárias comparadas a ternária obtiveram absorção menor.

5.3 RESISTÊNCIA À CLORETOS

conforme aumentou o teor de substituição do CP por AM, a profundidade média de penetração dos íons cloretos aumentou também quando comparados com a mistura REF.

Pode-se associar o baixo coeficiente de penetração da mistura ternária (70FC10CV) comparada a misturas binárias (50FC e 60 FC) a presença da CV. Por ocasião da incorporação da CV, ela interage com a portlandita produzindo hidratos de silicato e aluminato de cálcio do mesmo tipo ou similar aos formados na hidratação normal do CP, sendo estes produtos pozolânicos responsáveis por preencher os vazios capilares, reduzindo a difusão do agente agressivo (cloreto).

5.4 MICROESTRUTURA

5.4.1 Difração de Raios-X

A presença da Portlandita nas pastas, apresentou tendências semelhantes nas duas misturas binárias (50FC e 60FC) com diferentes intensidades, sendo inferior ou praticamente desprezível na mistura ternária (70FC10CV).

Avaliando a presença da etringita nas misturas conclui-se que é possível identificá-la no ângulo 2θ na posição 9,11° e 16,01°, oriunda da hidratação dos aluminatos e silicatos do CP, onde na mistura 60FC sua presença foi mais evidente entre as duas misturas binárias (50FC e 60FC) e em relação a mistura ternária (70FC10CV) sua manifestação foi praticamente inexistente.

Já a formação de monocarbonatos, que tendem a estabilizar a etringita, não foram identificados nas misturas analisadas.

Diante do exposto, conclui-se que as misturas analisadas de forma qualitativa através da DRX, tendem a apresentar redução da resistência à compressão axial, aumento da absorção de água e permeabilidade dos cloretos, pela reduzida disposição dos compostos resistentes formados através do processo de hidratação.

5.4.2 Termogravimetria Analítica e Diferencial (DT/DTG)

A determinação dos teores de água combinada, portlandita e carbonatos se deu através das faixas de temperaturas utilizadas nos diagramas DTG onde concluiu-se que, a Portlandita apresentou redução, ainda boa parte da portlandita não foi consumida pela reação pozolânica, e isso ficou evidenciado nos teores de água combinada para as misturas com substituições do CP por FC.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Através da análise MEV foi possível perceber na mistura da pasta REF a presença de poros visíveis, cristais de CH (Portlandita), Etringita e Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e que estes compostos apresentaram redução conforme foi aumentado o teor de substituição.

Acredita-se que pela sua morfologia e necessidade de maior espaço, a formação de CH pode ter sido reduzida nas misturas em virtude da quantidade de material aglomerante disponível no sistema e o baixo teor a/al (0,25). Ainda, infere-se a redução da presença da etringita nas pastas com altos teores de AM, a minoração da disposição dos compostos necessários à sua formação.

5.4.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Através da análise PIM foi possível identificar entre outras características o volume total intrudido, a distribuição de tamanhos, a área de poros e porosidade. Assim, à medida que o teor de substituição do CP por FC (Misturas Binárias) e do CP por FC+CV (Mistura Ternária) foi aumentado, o volume de intrusão (mL/g), aumentou também. Ainda, através da análise da área de poros foi possível indicar se houve aumento ou redução na quantidade de poros de menor volume. Tanto para as misturas binárias como para a ternária, identificou-se um aumento na

área de poros quando comparadas a mistura de controle (REF). Porém, foi possível visualizar uma redução acentuada na área de poros da mistura ternária (70FC10CV) se comparada com a mistura binária 60FC, podendo ser atribuído o aumento da área de poros, a presença de poros de menor volume.

A porosidade das quatro misturas investigadas apresentou aumento conforme o teor de substituição do CP por FC e FC+CV foi aumentado.

Foi identificado um acúmulo significativo de poros da ordem de 3-50 nm para as misturas binárias (50FC e 60FC) bem como para a ternária (70FC10CV), o que indicou um aumento no volume de poros de menor diâmetro com a presença do FC bem como na mistura ternária.

5.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível verificar a viabilidade da elaboração de misturas binárias e ternárias de concretos com elevados teores de AM através da utilização de aditivo superplastificante o que permitiu a redução do teor a/al (0,25) em conjunto com a otimização dos materiais através do empacotamento de partículas, resultando em uma trabalhabilidade de 100 ± 20 mm e resistências à compressão axial variando de 28,18 a 79,23 MPa em média aos 28 dias e de 51,95 à 88,52 MPa em média aos 91 dias de idade.

Assim, o trabalho evidenciou a possibilidade de elaboração de concretos com teores elevados de FC, iguais ou acima de 50%, tendo em vista os resultados obtidos em relação a resistência à compressão axial.

Levando-se em consideração os dados obtidos para a absorção de água, resistência à penetração de cloretos, bem como através das análises microestruturais, ressalta-se a necessidade de avaliar a finalidade a qual os respectivos concretos poderão ser utilizados, ainda o processo de produção deverá possuir rigoroso controle para garantir um desempenho satisfatório.

5.6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo mostrou que a utilização de altos teores de FC em misturas binárias e ternárias de FC+CV em substituição ao CP, são alternativas interessantes do ponto de vista mecânico, microestrutural bem como ambiental tendo em vista a disponibilidade dos materiais e os efeitos benéficos, que propiciam ao concreto.

A fim de complementar os estudos relativos ao uso de AM em substituições ao CP em altos teores, sugere-se os seguintes temas a serem investigados:

- ✓ Aprofundar as análises da microestrutura das pastas em diferentes idades e proporções de substituição;
- ✓ Avaliar o comportamento reológico em diferentes proporções de substituição em altos teores do CP por AM a fim de melhorar a reologia dos aglomerantes;
- ✓ Estudar a durabilidade por meio da análise da carbonatação acelerada e natural, bem como a resistência a sulfatos dos concretos com altos teores de FC nas misturas binárias e nas ternárias com CV;
- ✓ Investigar a porosidade por meio da análise da permeabilidade dos concretos ao oxigênio com altos teores de FC nas misturas binárias e nas ternárias com CV;

REFERÊNCIAS

ABDURRAHMAN, A. E. et al. Limestone addition effects on concrete porosity. **Cement and concrete composites**, v. 72, p. 222-234, 2016.

ABRACAL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PROPRIETÁRIOS DE CALCÁRIO AGRÍCOLA. **Estatísticas**. Disponível em: < <http://abracal.com.br/site/wp-content/uploads/2022/04/PRODUCAO-BR-1987-A-2021.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2022.

ADORNA, D. L. **Carbonatação acelerada em concretos com adição de cinzas de lodo de estação de tratamento de água**. 2016. Dissertação (*Mestrado em Engenharia Civil*) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7932> . Acesso em: 02 nov. 2021.

AGOPYAN, V. **Construção civil consome até 75% da matéria-prima do planeta**. Rio de Janeiro: Globo Ciência, 2014. Disponível em: <http://redeglobo.globo.com/globociencia/noticia/2013/07/construcao-civil-consome-ate-75-da-materia-prima-do-planeta.html>. Acesso em: 22 dez. 2019.

AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. **O desafio da sustentabilidade na Construção Civil**. São Paulo Blucher, 2011 (Série Sustentabilidade, 5).

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.

ALBUQUERQUE, D. Os 15 países que mais produzem cimento. Disponível em: <https://socioficial.com.br/os-15-paises-que-mais-produzem-cimento/>. Acesso em 31 mai 2023.

ANDEREGG, F. O. Grading Aggregates – II. – The application of mathematical formulas to mortars. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1058-1064, 1931. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50261a018>. Acesso em 7 dez. 2020.

ANDRADE, J. J. O; POSSAN, E; SQUIAVON, J. Z; ORTOLAN, T. L. P. Evaluation of mechanical properties and carbonation of mortars produced with construction and demolition waste. **Construction and Building Materials**, v. 161, p. 70-83, 2018

ANDREASSEN, A. H. M.; ANDERSEN, J. Ueber die beziehung zwischen kornabstufung und zwischenraum in producten aus losen koernern (mit einigen experimemten). **Kolloid - Zeitschrift**, v. 50, p. 217-228, 1930. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01422986>. Acesso em 7 nov. 2020.

ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; CHANIOTAKIS, E.; TSIMAS, S. Improving the performance of ternary blended cements by mixing different types of fly ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 877–885, 2007.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1579-1589, 2012.

AQEL, M.; PANESAR, D. K. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 359-368, 2016.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11579**: Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 nm (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11768**: Aditivos químicos para concretos de cimento Portland – Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12821**: Preparação de concreto em laboratório - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16606**: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16607**: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16889**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5738**: Concreto: Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7809**: Agregado graúdo - Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro – Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9779**: Argamassas e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 10**: Cimento Portland - Análise química - Disposições gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 11-1**: Cimento Portland - Análise química - Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria. Parte 1: Método ISO. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 11-2**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxidos principais por complexometria Parte 2: Método ABNT. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 12**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 13:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 14:** Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 15:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 16:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 17:** Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 19:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de enxofre na forma de sulfeto. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 21:** Cimento Portland - Análise química - Método optativo para a determinação de dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido férrico, óxido de cálcio e óxido de magnésio. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 248:** Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 45**: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 51**: Agregado graúdo - Ensaio de Abrasão "Los Angeles". Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 53**: Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 1998. ATIS, C. D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. **Construction and Building Materials**, v.17, p. 147-152, 2003.

BARKER, A. P.; CORY, H. P. The early hydration of limestone-filled cements. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE – UNIVERSITY OF SHEFFIELD, 1991, Sheffield. **Proceedings** [...]. Essex: Elsevier Science Publisher, 1991. Disponível em: <https://trid.trb.org/Results?q=&serial=%22BLENDED%20CEMENTS%20IN%20CONSTRUCTION.%20%20PAPERS%20PRESENTED%20AT%20THE%20INTERNATIONAL%20CONFERENCE%20%20UNIVERSITY%20OF%20SHEFFIELD%20%20UK%20%209-12%20SEPTEMBER%201991%22#/View/376802>. Acesso em: 25 dez. 2020.

BARKER, A. P.; MATTHEWS, J. D. Concrete durability specification by water/cement or compressive strength for European cement types. *In*: 3º INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE DURABILITY OF CONCRETE, 1994, Detroit. **Proceedings** [...]. Detroit: ACI, 1994.

BAROGHEL-BOUNY, V.; DE LARRARD, F. In Place durability assessment for the next millennium-long-term study. *In: 5° INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE*, 2000, Barcelona. **Proceedings** [...]. Farmington Hills: **ACI**, 2000.

BASHEER, P. A. M.; RUSSEL, D. P.; RANKIN, G. I. B. Design of concrete to resist carbonation. *In: 8° INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS*, 1999, Vancouver. **Proceedings** [...]. Ottawa: NRC Research Press, 1999.

BATAGGIN, A. Cimento Portland. *In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais***. 3. ed. São Paulo: Ibracon, 2017. p. 761-792.

BATAGGIN, A. F.; SILVA, M. G. Por que os cimentos com adições vieram pra ficar? **Concreto & Construções**, p. 33–39, 2019

BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. O cimento Portland no Brasil. *In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais***. São Paulo: IBRACON, 2017.

BHATTY, I. J. Hydration versus strength in a Portland cement developed from domestic mineral wastes – A comparative study. **Termochimica Acta**, v. 106, p. 93-103, 1986.

BENÍTEZ, P.; RODRIGUES, F.; TALUKDAR, S.; GAVILÁN, S.; VARUM, H.; SPACONE, E. Analysis of correlation between real degradation data and a carbonation model for concrete structures. **Cement and Concrete Composites**, n. 95, p. 247-259, 2019.

BENTZ, D. P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 124-129, 2006. Acesso em: 28 nov. 2020.

BENTZ, D. P.; IRASSAR, E. F.; BUCHER, B. E.; WEISS, W. J. Limestone fillers conserve cement. Part 1: An analysis based on powers' models. **Concrete International**, v. 31, p. 35–46, 2009.

BERGOLD, S.T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v.93, p. 32-44, mar. 2017.

BERODIER, E.; BIZZOZERO, J.; MULLER, A.C.A. Mercury intrusion porosimetry. In: SCRIEVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Org.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. CRC Press, 2016, p. 419- 444.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 25-35, 2015.

BLANCO, M. T.; PUERTAS, F.; VÁZQUEZ, T. Técnicas y métodos adecuados para la identificación del cemento aluminoso y de cemento de base Portland en hormigones. **Materiales de Construcción**, v. 42, n. 228, 1992.

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.

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

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.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração (ANM). **Sumário mineral brasileiro**. Brasília: ANM, 2019. Disponível em: <https://brasilminingsite.com.br/anuario-mineral-brasileiro-2018/>. Acesso em: 12 dez. 2020.

BULLARD, J.W. et AL. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, dez. 2011.

CALMON, J. L. Resíduos industriais e agrícolas. *In*: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2017.

CASCUDO, et al., Microestrutura dos materiais cerâmicos. *In*: ISAIA, G.C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3 ed. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2017.

CASTRO, A. L.; 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.

CÂNDIDO, T. G.; MEIRA, G. R.; QUATTRONE, M.; JOHN, V. M. Mechanical performance and chloride penetration resistance of concretes with low cement contents. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, 15(6), 2022.

CASTELLA, G.; BERGER, R. L. **Inferência Estatística**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. Acesso em: 25 ago. 2020.

CELIK, K.; MERAL, C.; GURSEL, A. P.; MEHTA, P. K.; HORVATH, A.; MONTEIRO, P. J. M. 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.

CIENTEC, Fundação de Ciência e Tecnologia, “Botelim técnico 36: Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil”, 2016. Disponível em: <https://docplayer.com.br/28056498-Quantificacao-das-cinzas-de-carvao-fossil-produzidas-no-brasil.html> . Acesso em: 25 out. 2022.

CINCOTTO, M.A. Reações de hidratação e pozolânicas. *In*: ISAIA, G.C. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2011, p. 381-413.

CIRINO, M. A. G. et al. Caracterização e avaliação da atividade pozolânica das cinzas provenientes da queima de carvão mineral das termelétricas do Pecém, Ceará, Brasil. **Revista Matéria Rio de Janeiro** [online]. 2021, v. 26, n. 04. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1390> . Acesso em: 25 out. 2022.

CHAIPANICH, A. et al. Thermogravimetric analysis and phase characterizations of Portland fly ash limestone cements. **J Therm Anal Calorim** **142**, p.183–190, 2020. Disponível em: <https://doi-org.ez47.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10973-020-10016-2> . Acesso em: 20 jul. 2021.

CHENZHI, L et al. Effect of limestone powder addition on threshold chloride concentration for steel corrosion in reinforced. **Cement and Concrete Research**, V (131): 106018, 2020.

CORNERSTONE. **The rise and potential peak of cement demand in the urbanized world**. Disponível em: <http://cornerstonemag.net/the-rise-and-potential-peak-of-cement-demand-in-the-urbanized-world/>. Acesso em: 10 dez. 2020.

COSTA, U.; MASSAZZA, F. Some properties of pozzolanic cements containing fly ashes. *In*: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE USE OF FLY ASH, SÍLICA FUME, SLAG AND OTHER MINERAL BY- PRODUCTS IN CONCRETE, 1983, Montebello. **Proceedings** [...]. Detroit: ACI, 1983. Disponível em: <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal/m/details/id/6694> . Acesso em: 25 dez. 2020.

COURARD, L.; HERFORT, D.; VILLAGRÁN, Y. Limestone powder. *In*: DE BELIE, N.; SOUTSOS, M.; GRUYART, E. **Properties of fresh and hardened concrete containing supplementary cementitious materials**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018.

COURAULT, A. Simulation expérimentale des C–S–H dans les betons modernes: etude de la composition et des proprietes a l'equilibre dans des milieux complexes, **Université de Bourgogne**, Dijon, France, p. 203, 2000.

CZARNECKI, L.; WOYCIECHOWSKI, P.; ADAMCZEWSKI, G. Risk of concrete carbonation with mineral industrial by-products. **Journal of Civil Engineering**, n. 22, p. 755-764, 2018.

DALLA LANA, E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7940> . Acesso em: 19 nov. 2021.

DAL MOLIN, D.C.C; KIRCHHEIM, A.P. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G.C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3 ed. 2 v. São Paulo: IBRACON, 2017.

DAMÁSIO, B. F. O que é correlação de Spearman? *Psicometria*. Disponível em: <https://psicometriaonline.com.br/o-que-e-correlacao-de-spearman/#:~:text=O%20Coeficiente%20de%20Correla%C3%A7%C3%A3o%20por,Spearman%20ou%20Correla%C3%A7%C3%A3o%20de%20Spearman>. Acesso em: 25 jul. 2023.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: Controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DE LARRARD, F. **Concrete mixture proportioning: A scientific approach**. London: E & FN Spon, 1999. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=2UVZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Concrete+mixture+proportioning:+A+scientific+approach&ots=C8MCEjDs_&sig=e1kE80Ukn7NdZxOkYWInW1GrSW4#v=onepage&q=Concrete%20mixture%20proportioning%3A%20A%20scientific%20approach&f=false. Acesso em: 25 dez. 2020.

DE WEERDT, K. et al. Fly ash–limestone ternary cements: effect of componente fineness. **Advances in Cement Research**, v. 23, n.4, p. 203–214, out. 2011.

DE WEERDT, K. **Ternary blended cements with fly ash and limestone. Part I: Activation of fly ash**. Trondheim: SINTEF Building and Infrastructure, 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM (DNER). **DNER-EM367/97: Material de enchimento para misturas betuminosas**. Rio de Janeiro: DNER, 1997.

DESCHNER, F. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, p. 1389-1400, 2012.

DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; SUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, 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.

DHIR, R. K.; LIMBACHIYA, M. C.; McCARTHY, M. J.; CHAIPANICH, A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction. **Materials and Structures**, v. 40, p. 459-473, 2007.

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined Clay cementitious system and its implications for performance. **Cement & Concrete Composites**, v. 84, p. 36–47, 2017.

DIAMANTONIS, N.; MARINOS, I.; KATSIOTIS, M. S.; SAKELLARIOU, A.; PAPATHANASIOU, A.; KALOUIDAS, V.; KATSIOTI, M. Investigations about the influence of fine additives on the viscosity of cement paste for self-compacting concrete. **Construct and Building Materials**, v. 24, p. 1518–1522, 2010.

DUAN, P.; SHUI, Z.; CHEN, W.; SHEN, C. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 1-6, 2013.

DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, 2000.

EDWARDS, P. The rise and potential peak of cement demand in the urbanized world. **Conerstonemag**, v. 3, p. 37-41, 2015. Disponível em: <https://abmec.org.uk/wp-content/uploads/2019/10/Cornerstone-Volume-3-Issue-2.pdf#page=39>. Acesso em 21 ago. 2020.

ELGALHUD, A.; DHIR, R.; GHATAORA, G. Chloride ingress in concrete: Limestone addition effect. **Magazine of Concrete Research**, v. 70, p. 292-313, 2018.

ELKEM. **Site da empresa**. Oslo: Elkem, 2020. Disponível em: <https://www.elkem.com/>. Acesso em: 18 dez. 2020.

EMMA. **Elkem Materials Mixture analyser**. Disponível em: <http://www.clubedoconcreto.com.br/2015/07/empacotamento-com-software-da-elkem-emma.html>. Acesso em: 05 dez. 2020.

ERYANTO, T.; AMRINA, E. Determination of optimal clinker factor in cement production by chemical grinding aids addition. **Applied Mechanics and Materials**, v. 776, p. 223-228, 2015.

ESPINING, O. Effect of limestone filler BET (H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 938-944, 2008.

FAGERLUND, G. **Imaginable effects of limestone filler on chloride transport**. Lund: Lund University, 2005. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=Imaginable+effects+of+limestone+filler+on+chloride+transport&btnG=. Acesso em: 19 dez. 2020.

FÉLIX, E. F.; CARRAZEDO, R.; POSSAN, E. Análise paramétrica da carbonatação em estruturas de concreto armado via redes neurais artificiais. **Revista ALCONPAT**, v. 7, p. 302-316, 2017.

FELTRIN, C. S. **Efeitos sinérgicos de adições minerais em concretos por empacotamento de partículas: resistência, microestrutura e absorção de água**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019.

FELTRIN, C. S. et al. Empacotamento de partículas com fíler calcário em concretos: um estudo das propriedades e sustentabilidade. Anais CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 58., 2016, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte: IBRACON, 2016.

FELTRIN, C. S.; ISAIA, G. C. Propriedades do concreto com adição de fíler calcário dolomítico. *Revista De Ciência E Inovação*, 3(1), 58-71, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.26669/2448-4091182>. Acesso em: 30 nov. 2022.

FENNIS, A. 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. *In: 9º INTERNATIONAL FIB SYMPOSIUM*, 2008, Amsterdam. **Proceedings** [...]. London: Taylor & Francis, 2008. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=ptBR&as_sdt=0%2C5&q=Measuring+the+packing+density+to+lower+the+cement+content+in+concrete&btnG=. Acesso em: 19 dez. 2020.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; SIMONS, S. J. R.; HILLS, C. D.; CAREY, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 193-205, 2004

FERREIRA Jr. E. L. Avaliação de propriedades de concretos de cimento Portland de alto forno e cimento Portland de alta resistência inicial submetidos a diferentes condições de cura. Campinas. **Dissertação (Mestrado)** – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2003

FRIZZO, B. **Influência do teor e da finura de pozolanas na permeabilidade ao oxigênio e na absorção capilar do concreto**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 139p.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Particle packing - Part III: Discrete versus continuous particles sizes. **Interceram**, n. 41, p. 332-334, 1992.

FURNAS, C. C. Grading aggregates – I. – Mathematical relations for beds of broken solids os maximum density. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1052-1058, 1931.

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Properties of alkali activated slag–fly ash blends with limestone addition. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 119–128, 2015.

GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, K. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C–S–H), *Cement. Concrete*. 53, 185–195, 2013.

GHRICI, M.; KENAI, S.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 542–549, 2007.

GIRÃO, A. V.; RICHARDSON, I. G.; TAYLOR, R.; BRYDSON, R. M. D. 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, p. 1350–1359, 2010.

GITHACHURI, K.; ALEXANDER, M. G. Durability performance potential and strength of blended Portland limestone cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 115-121, 2013.

GJORV, O. E. **Projeto da durabilidade de estruturas de concreto em ambientes de severa agressividade**. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

GOBBO, L. A. **Aplicação de difração de raio X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**. 2009. 273 p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOLDMAN, A.; BENTUR, A. The influence of microfillers on enhancement of concrete strength. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 962–972, 1993.

GRAZIA, M. T.; SANCHEZ, L. F. M.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G. Investigation of the use of continuous particle packing models (PPMs) on the fresh and hardened properties of

low-cement concrete (LCC) systems. **Construction and Building Materials**, v. 195, p. 524–536, 2019.

GUERRA, R. S. **Clube do Concreto**. Empacotamento (8) software Elkem. 2014. Disponível em: <<http://www.clubedoconcreto.com.br/2014/01/empacotamento-8-software-elkem.html>. Acesso em: 05 nov. 2018.

HAGEMANN, S. E. **Aglomerantes a base de cimento, cinza de lodo de eta e calcário: influência na hidratação, resistência à compressão e estrutura de poros**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)–Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.

HABERT, G. A method for allocation according to the economic behaviour in the EU-ETS for by-products used in cement industry. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 18, p. 113-126, 2012. Disponível em: https://doc.rero.ch/record/317842/files/11367_2012_Article_464.pdf. Acesso em: 30 nov. 2022.

HAWKINS, P.; TENNIS, P.; DETWILER R. J. **The use of limestone in Portland cement: A state of the art review**. Skokie: Portland Cement Association, 2005. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=.The+use+of+limestone+in+Portland+cement%3A+A+state+of+the+art+review&btnG=. Acesso em: 19 dez. 2020.

HAAS, J. NONAT, A. From C–S–H to C–A–S–H: experimental study and thermodynamic modelling, **Cement Concrete Res.** 68, 124–138, 2015.

HELENE, P. R. L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: PINI, 1992.

HELMUTH, R. **Fly ash in cement and concrete**. Skokie: Portland Cement Association, 1987. Disponível em: <https://trid.trb.org/view/351109>. Acesso em: 26 dez. 2020.

HEMALATHA, M. S.; SANTHANAM, M. Characterizing supplementary cementing materials in blend mortars. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 440-459, 2018.

HORNAIN, H.; MARCHAND, J.; DUHOT, V.; MORANVILLE-REGOURD, M. Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 1667–1678, 1995.

HOOTON, R. D.; NOKKEN, M.; THOMAS, M. D. A. **Portland-limestone cement: State of the art report and gap analysis for CSA A 3000**. Toronto: University of Toronto, 2007.

HOPPE, J. F.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P.; ISAIA, G. C. High-volume fly ash concrete with and without hydrated lime: chloride diffusion coefficient from accelerated test. **Asce library**, V. 25, 2013.

HOSSEINI, S. A.; EFTEKHARI, N. Permeability of Concrete Containing Limestone Powder in Marine Curing Conditions. **SpringerLink Journals. Iranian journal of science and technology. Transactions of civil engineering**, Vol.46 (3), p.1853-1861. 2022

HUSSAIN, S.; RASHEEDUZZAFAR, E. Corrosion resistance performance of fly ash blended cement concrete. **ACI Materials Journal**, v. 91, p. 264-272, 1994.

H. et al. Use of rice husk ash for mitigating the autogenous shrinkage of cement pastes at low water cement ratio. **Proceedings of the HiPerMat 2016 4th international symposium on ultra-high performance concrete and high performance construction materials**, Kassel, Germany, p. 9-11, 2016.

HUANG, W. et al. Study on the Hydration and micro structural Development of Ultra- High Performance Concrete with two kinds of Fly Ash. **Proceedings of HiPerMat 2016 4th International Symposium on Ultra-High Performance Concrete and High Performance Construction Materials**. Kassel, p. 23-24, march, 2016.

INTERNATIONAL UNION OF LABORATORIES AND EXPERTS IN CONSTRUCTION MATERIALS, SYSTEMS AND STRUCTURES (RILEM). TC 116-PCD tests for gas permeability of concrete. **Materials and Structures**. v. 32, p. 174-179, 1999.

IPAVEC, A.; GABROVSEK, R.; VULK, T.; KAUCIC, V.; MACEK, J.; MEDEN, A. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1238-1242, 2011.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 241 - 254, 2009.

IRASSAR, E. F.; BONAVENTTI, V. L.; MENENDEZ, G.; CARRASCO, M. F. Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria. **Revista ALCONPAT**, v. 5, p. 84-96, 2015.

ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho**: Um estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura. 1995. Tese (Doutorado)–Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1995.

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 & Concrete Composites**, v. 25, p. 69-76, 2003.

ISAIA, G. C.; MORAES, R. G.; GASTALDINI, A. L. G.; WINCK, M. L. Influência das adições minerais sobre as ações físicas e químicas intervenientes na resistência mecânica do concreto. *In*: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2000, Foz do Iguaçu. **Anais** [...]. São Paulo: IBRACON, 2000.

ISAIA, G. A.; RIZZATTI, E. Concretos de alta resistência com elevados teores de Filler Calcário: Viabilidade econômica. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**. Ano 05, Ed. 11, Vol. 17, pp. 114-138. Novembro de 2020. ISSN: 2448-0959, Link de acesso: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-civil/filer-calcario>. Acesso em: 19 jan. 2020.

JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K.; SATA, V.; LEEKEERATIKUL, T. Use of ground coarse fly ash as a replacement of condensed silica fume in producing high-strength concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34 p. 549–555, 2004.

JAMBOR, J. Pore structure and strength development of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 948–954, 1990.

JAWED, I.; SKALNY, J.; BACH, T.; SCHUBERT, P.; BIJEM, J.; GRUBE, H.; NAGATAKI, S.; HOGA, H.; WARD, M. A. Hardened mortar and concrete with fly ash. *In*: WESCHE, K. **Fly ash in concrete properties and performance**. New York: Taylor & Francis, 1991. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=UUNZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Fly+ash+in+concrete+properties+and+performance&ots=W4PKymwRh&sig=116JMqAKO2LHAP47UE8DjBP1vAo#v=onepage&q=Fly%20ash%20in%20concrete%20properties%20and%20performance&f=false>. Acesso em: 26 dez. 2020.

JOHN, M. V. et al. Fillers in cementitious materials – experience, recent advances and future potential. **Cement Concrete Research**, 2018.

JOHN, V. M. Personalidade Entrevistada. **Revista Concreto & Construções**, p. 16-25, 2019.

JUNG, S. et al. Microstructure characteristics of fly ash concrete with rice husk ash and limestone powder. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, 2018. Springer Singapore.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. **ACI materials Journal**, v. 99, p. 138-142, 2002.

KOÇAK, 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.

KUMAR, A. et al. Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 20-29, 2013.

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.

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.

LI, C., JIANG, L.; XU, N.; JIANG, S. "Pore Structure and Permeability of Concrete with High Volume of Limestone Powder Addition." **Powder Technology**, v. 338, p. 416-424, 2018.

LI, C. Relationship between water absorption and porosity in concrete with limestone powder addition, **Structural concrete: journal of the FIB**, Vol.23 (5), p.3284-3293, 2022.

LIU, S.; YAN, P. Effect of limestone powder on microstructure of concrete. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, v. 25, p. 328-331, 2010.

LIU, J.; LIU, J.; FAN, X.; JIN, H.; ZHU, J.; HUANG, Z.; XING, F.; SUI, T. Experimental analysis on water penetration resistance and micro properties of concrete: Effect of supplementary cementitious materials, seawater, sea-sand and water-binder ratio. **Journal of Building Engineering**, Vol.50, p.104153, 2022.

LIVESEY, P. Performances of limestone-filled cements. *In*: SWAMY, R. N. **Blended cements in construction**. Essex: Elsevier Science Publishers 1991.

LOLLIINI, F.; REDAELLI, E.; BERTOLINI, L. Effects of Portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 46, p. 32-40, 2014.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848-860, 2008.

LOTHENBACH, B.; DURDZINKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. *In*: SRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244–1256, 2011.

LOTTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 57-70, 2015.

KULAKOWSKI, M. P., PEREIRA, F. M., DAL MOLIN, D. C. C. Carbonation-induced reinforcement corrosion in sílica fume concrete. **Construction and Building Materials**, n. 23, p. 1189-1195, 2009.

KUZEL, H.J.; POLLMANN, H. (1991). "Hydration of C 3 A na presença de Ca (OH) 2, CaSO 4 · 2H 2 O e CaCO3. **Cement and Concrete Research** Vol. (21): 885-895. Locher, FW (1966). ACI-SP 90, Washington, 300-308,

MA, H. Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n.2, p. 207-215, abr. 2014.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; HABA, M. B.; KJELSEN, K. O.; GEIKER, M. R.; DE WEERDT, K. Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone – Similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 214-225, 2017.

MADANI, H. et al. The influence of Ultrafine Filler Materials on Mechanical and Durability Characteristics of Concrete. **Civil Engineering Infrastructures Journal**, p. 251-262, 2016.

MAKHLOUFI, Z.; CHETTIH, M.; BEDERINA, M.; KADRI, E. I. H.; BOUHICHA, M. Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 647-657, 2015.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. *In*: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

MATOS, L. W. de. Análise Dos Métodos De Redução De Emissão De Co2 Em Uma Indústria De Cimento. **Anais... CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO**, Rio de Janeiro, 2015.

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.

MATTHEWS, J. D. Performance of limestone filler cement concrete. *In*: DHIR, R. K.; JONES, M. R. **Euro-cements – Impact of ENV 197 on concrete construction**. London: E&FN Spon, 1994. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=pUxZDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Euro-cements+%E2%80%93+Impact+of+ENV+197+on+concrete+construction&ots=bW6tL-TNSr&sig=JTwnE3pXn5NKNKwePet6_xiwdxs#v=onepage&q=Euro-cements%20%E2%80%93%20Impact%20of%20ENV%20197%20on%20concrete%20construction&f=false. Acesso em: 26 dez. 2020.

MCCARTER, W.J. et al. Characterization of physio-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 50, p. 26-33, ago. 2013.

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.

MEHDIPOUR, I.; KUMAR, A.; KHAYAT, K. H. Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials. **Materials & Desing**, v. 127, p. 54-56, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2. ed. São Paulo, IBRACON, 2014.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.
NANTHAGOPALAN, P.; DESAI, D. Potential use of industrial by-products for developing high strength concrete under normal curing conditions. **CIEC**, p. 215-223, 2013.

NATH, P.; SARKER, P. Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete. **Procedia Engineering**, v. 14, p. 1149–1156, 2011.

NEPOMUCENO, A. A. Mecanismo de transporte no concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. 2ª ed. IBRACON, 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Bookman, São Paulo, 2016.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILLEGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

OLLIVIER, J. P.; TORRENTI, J. M. **A estrutura porosa dos concretos e as propriedades de transporte**. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. **Durabilidade do concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. CASCUDO, O; CARASEK, H. (Ed. Trad.). 1 ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 615 p. ISBN: 978-85-98576-22-0.

ONU. **Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future**. Disponível em: <http://www.un-documents.net/our-common-future.pdf>. Acesso em: 22. dez. 2020.

ONU. United Nations. **World population prospects, 2017 revision. Key findings and advance tables**. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Download/Standard/Population/>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

PALM, S. et al. Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 308-318, 2016.

PALOU, M. et al. The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin–lime–gypsum ternary systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n.1, p. 77-86, jul. 2018.

PANG, X.; MEYER, C. Cement chemical shrinkage as measure of hydration kinetics and its relationship with nonevaporable water. **ACI Materials Journal**, v. 109, n.3, p. 341-351, mai-jun. 2012.

PAPADAKIS, V. G. Efficiency factors (k-values) for supplementary cementing materials regarding carbonation and chloride penetration. *In: 5° INTERNATIONAL CONFERENCE OF DURABILITY OF CONCRETE*, 2000, Barcelona. **Proceedings** [...]. Farmington Hills: ACI, 2000.

PASSAN et al. Estudo da durabilidade de concretos com adição cinza volante via metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, v. 2, 2011.

PENNA, P. C. **Cimento menos cinza, mais verde**. Saneamento Ambiental, 2019.

PERLOT, C.; ROUGEAU, P.; DEHAUDT, S. Slurry of metakaolin combined with limestone addition for self-compacted concrete. Application for precast industry. **Cement & Concrete Composites**, v. 44, p. 50-57, nov. 2013.

PIMENTEL, C. **Tipos de Calcário (Dolomítico, Calcítico e Margas)**. Ciências – geologia blogspot, 2013. Disponível em: <http://ciencias-geologia.blogspot.com/2013/09/tipos-de-calcario-dolomitico-calcitico.html>. Acesso em: 19 nov. 2018.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, p. 57–72, 2004.

POON, C. S.; LAM, L.; WOONG, Y. L. A study of high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 447-455, 2000.

PROSKE, T.; HAINER, S.; REZVANI, M.; GRAUBNER, C. A. Eco-friendly concretes with reduced water and cement contentes – Mix design principles and laboratory tests. **Cement and Concrete Research**, v. 51, p. 38-46, 2013.

POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C.; ANDRADE, J. J.; KULAKOWSKI, M. P. Carbonatação em ambiente urbano: Correlação entre ensaios acelerados e não acelerados. *In: 8° CONGRESSO LATINOAMERICANO DE PATOLOGIA DA CONSTRUÇÃO, 10°*

CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE NA CONSTRUÇÃO - CONPAT, 2005, Assunção. **Anais** [...]. Mérida: ALCONPAT, 2005.

RAMACHANDRAN, V.S. Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate, **Thermochimica Acta**, v. 127, p. 385-394, ISSN 0040-6031, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87515-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87515-4) . Acesso em 20 jul. 2021.

RAMEZANIANPOUR, A. M.; HOOTON, R. D. A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs. **Cement and Concrete Composites**, v. 51, p. 1-13, ago. 2014.

RAVINA, D. Optimized determination of PFA (fly ash) fineness with reference to pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 10, p. 573–580, 1980. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008884680901015>. Acesso em 27 ago. 2020.

RILEM. International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures. CPC-18 measurement of hardened concrete carbonation depth. **Materials and Structures**, v. 21 p. 453-455, 1988. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02472327>. Acesso em: 31 mai. 2023.

_____. TC 116-PCD tests for gas permeability of concrete. **Materials and Structures**. v. 32, p. 174-179, 1999. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02481510>. Acesso em: 31 mai. 2023.

ROADMAP. **ROADMAP Tecnológico**. Rio de Janeiro: SNIC, 2019.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016. Disponível em: http://www.cientec.rs.gov.br/upload/20160708140547boletim_tecnico_36.pdf. Acesso em: 27 jan. 2021.

SAHA, A. K. Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 25–31, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468203917301334>. Acesso em: 27 dez. 2020.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. **Capítulo 16 - Calcário e Dolomito**. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/teste/livros/16-agromineraiscalcario-dolomito.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2017.

SANTOS, H. C. Influência de nanopartículas de carbonato de cálcio na formação de Etringita tardia em pastas de cimento submetidas à cura térmica. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Sergipe**, Aracajú, 2020.

SONG, H. W.; KWON, S. J.; BYUN, K. J.; PARK, C. K. Predicting carbonation in early- aged cracked concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 979-989, 2006.

SOUZA, R. B. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – Método de ensaio acelerado**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. March, p. 2–26, 2018.

SCRIVENER, K. L.; LOTHENBACH, B.; DE BELIE, N.; GRUYAERT, E.; SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R.; VOLLPRACHT, A. TC 238-SCM: Hydration and microstructure of concrete with SCMs. **Materials and Structures**, v. 48, p. 835-862, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-015-0527-4>. Acesso em: 20 dez. 2020.

SCRIVENER, K.L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO. P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, dez. 2015.

SHACKELFORD, J.F. Ciência dos materiais. Tradução: Daniel Vieira. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. **Supplementary cementing materials**. New York: Springer, 2011.

SILVA, J. O. Produto RT 55 Perfil do calcário agrícola. **Projeto Estal – Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia**, 2009. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P29_RT55_Perfil_do_Calcxrio_Agrxcola.pdf/7de1c2ae-daa1-3c95-5ccb-1b1ff57a118f?version=1.0 . Acessado em: 10 jun. 2022.

SILVA, P. R.; BRITO, J. Experimental study of the porosity and microstructure of self-compacting concrete (SCC) with binary and ternary mixes of fly ash and limestone filler. **Constructions and Build Materials**, v. 86, p. 101-112, 2015.

SILVA, P. R.; BRITO, J. Durability performance of self-compacting concrete with binary and ternary mixes of fly ash and limestone filler. **Materials and Structures**, v. 49, p. 2749-2766, 2016.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. *In*: SRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis Group, 2016. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=yJ2mCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA107&dq=Xray+powder+diffraction+applied+to+cement&ots=nPTFfrXoup&sig=oVQKNU4N3zFhLYdBp8U1xGmmOBM#v=onepage&q=Xay%20powder%20diffraction%20applied%20to%20ce&f=false>. Acesso em: 27 dez. 2020.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Relatório anual 2021**. Disponível em: http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2021.pdf. Acesso em: 31. mai. 2023.

SOROKA, I.; SETTER, N. The effect of fillers on strength of cement mortars, **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 4, p. 449-456, 1977.

SOLDADO, E.; ANTUNES, A.; COSTA, H.; CARMO, R.; JÚLIO, E. Durability of mortar matrices of low-cement concrete with specific additions, **Construction and Building Materials**, Volume 309, 125060, ISSN 0950-0618, 2021.

STARK, J.; FREYBURG, E.; LÖHMER, K. Investigations in to the influence of limestone additions to Portland cement clinker phases on the early phase of hydration. *In*: DHIR, R. K.; DYER, T. D. **Modern concrete materials: Binders, additions and admixtures**. London: Thomas Telford, 1999. Disponível em: <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/abs/10.1680/mcmbaaa.28227.0007>. Acesso em: 27 dez. 2020.

SUN, H. et al. Jet mill grinding of portland cement, limestone, and fly ash: Impact on particle size, hydration rate, and strength. **Cement Concr Comp.**, v. 44, p. 41-49, 2013.

SWAMY, R. N. Fly ash concrete – Potential without misuse. **Materials and Structures**, v. 23, p. 397-411, 1990. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02472022>. Acesso em: 27 dez. 2020.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997. Disponível em: <https://www.amazon.com/Cement-Chemistry-H-F-Taylor/dp/0727725920>. Acesso em: 27 dez. 2020.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I.G.; BRYDSON, R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, *Cement Concrete*. 40, 971–983, 2010.

THONGSANITGARN, P.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A.; POON, C. S. 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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061814005443>. Acesso em: 27 dez. 2020.

THIERY, M. et al. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1047-1058, 2007.

THOMAS, J.; JENNINGS, H.; ALLEN, A. Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale CaO–SiO₂–H₂O, *J. Phys. Chem. C* 114, 7594–7601, 2010.

TOBÓN, J.I.; PAYÁ, J.; RESTREPO, O.J. Study of durability of Portland cement mortars blended with sílica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 92-97, 2015.

TSIVILIS, S. A study on the chloride diffusion into Portland limestone cement concrete. **Materials Science Forum** 2010; 636–37(2):1355–61.

TSIVILIS, S.; ASPROGERAKAS, A. A study on the chloride diffusion into Portland limestone cement concrete. **Materials Science Forum**, v. 636–637, p. 1355–1361, 1999.

TSIVILIS, S.; CHANIOTAKIS, E.; BADOGIANNIS, E.; PAHOULAS, G.; ILIAS, A. A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 107-116, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946598000316>. Acesso em: 27 dez. 2020.

TUTIKIAN, B. F.; ISAIA, G. C.; HELENE, P. Concreto de alto e ultra alto desempenho. *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries 2021**. Reston: USGS, 2021. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2022.

VANCE, K.; AGUAYO, M.; OEY, T.; SANT, G.; NEITHALATH, N. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93-103, 2013.

VERNET, C. P.; NOWORYTA G. Mechanisms of limestone fillers reactions in the system {C₃A-CSH₂-CH-CC-H}: Competition between calcium monocarbo - and monosulfo-aluminate hydrates formation. *In*: 9º INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 1992, New Delhi. **Proceedings** [...]. Ballabgarh: National Council for Cement and Building Materials, 1992. Disponível em: <https://www.worldcat.org/title/9th-international-congress-on-the-chemistry-of-cement-new-delhi-india-1992/oclc/54822789>. Acesso em: 28 dez. 2020.

VISEDO, G.; PECHIO, M.; BATTAGIN, A. Bases para o lançamento do Mapeamento Tecnológico do Cimento - Brasil 2050. **Concreto & Construções**, p. 26-32, 2019.

VOGLIS, G. KAKALI, E. CHANIOTAKIS, S. TSIVILIS, Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements, **Cement and Concrete Composite**. V (27): 191–196. 2005.

WBCSD. World Business Council For Sustainable Development. **The Cement Sustainability Initiative (CSI)**, 2007. 8 p. (CSI Report). Disponível em: <http://wbcso.org>. Acesso em: 28 dez. 2020.

WITZKE, F. B. **Propriedades de concretos estruturais contendo cinza volante em substituição parcial ao cimento portland**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)–Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC, 2018.

WORLDTLAS. **What is limestone**. Disponível em: <https://www.worldatlas.com/articles/limestone-facts-geology-of-the-world.html>. Acesso em: 23 dez. 2020.

WORLDOMETERS. **WORLDOMETERS**. Disponível em: <https://www.worldometers.info/co2-emissions/>. Acesso em: 14 dez. 2020.

WU, B.; YE, G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. **Construction and Buildings Materials**, n. 145, p. 52-61, 2017.

YILMAZ, B.; OLGUN, A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 194–201, 2008.

YONG, Z.; GUANG, Y. Effect of Limestone Powder on Microstructure of Ternary Cementitious System. **New York University**, 2015.

YUNYAO, W.; ZHONGHE, S.; XU, G.; RUI, Y.; YUN, H.; SHUKAI, C. Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone

cement-alumina enriched pozzolans, **Construction and Building Materials**, Volume 198, Pages 207-217, ISSN 0950-0618, 2019.

ZHAO, H.; SUN, W.; WU, X.; GAO, B. The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures. **Journal Of Cleaner Production**, v. 95, p.66-74, 2015.