JUAREZ HOPPE FILHO

SISTEMAS CIMENTO, CINZA VOLANTE E CAL HIDRATADA:

**MECANISMO DE HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E
CARBONATAÇÃO DE CONCRETO**

São Paulo

2008

JUAREZ HOPPE FILHO

SISTEMAS CIMENTO, CINZA VOLANTE E CAL HIDRATADA:

**MECANISMO DE HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E
CARBONATAÇÃO DE CONCRETO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2008

JUAREZ HOPPE FILHO

SISTEMAS CIMENTO, CINZA VOLANTE E CAL HIDRATADA:

**MECANISMO DE HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E
CARBONATAÇÃO DE CONCRETO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto

São Paulo

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de maio de 2008.

Juarez Hoppe Filho (autor)

Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto (orientadora)

FICHA CATALOGRÁFICA

Hoppe Filho, Juarez

Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto / Juarez Hoppe Filho. – São Paulo, 2008. *Edição Revisada*.

247 páginas

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Cimento pozolânico 2. Cal hidratada 3. Atividade pozolânica 4. Durabilidade de concreto I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II. t.

Sem a presença constante daqueles que são minha força permanente, com certeza teria sucumbido no meio do caminho. Aos meus pais, Juarez (*in memoriam*) e Tecla, e aos meus irmãos, Harold, José Carlos, Maria Lindley e Ana Maria, dedico este trabalho com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

- À Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto, pela orientação, dedicação e seriedade com que pautou a convivência durante estes anos de estudos; o meu respeito e enorme admiração por sua conduta, nos diversos momentos que se sucederam, até a conclusão desta importante etapa da minha vida;
- Ao Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia, pela grande amizade, confiança em mim depositada e pelos conselhos pessoais e profissionais que muito contribuíram para o engrandecer da minha formação;
- Aos docentes, funcionários e colaboradores, pela presteza e dedicação na realização de seus afazeres;
- À Instituição Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por disponibilizar a infraestrutura para a obtenção do título de Doutor em Engenharia;
- Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo (IPT) e seus colaboradores, pelo pronto atendimento na realização de etapas cruciais da pesquisa;
- Ao Luciano Gobbo, pelo importante auxílio na realização e interpretação de ensaios;
- Aos colegas do curso de pós-graduação, pela alegria da convivência em momentos profissionais e, principalmente, naqueles onde a integração social se fez por livre arbítrio, fruto da amizade, a qual irá perdurar por toda a vida;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por subsidiar financeiramente a realização deste trabalho;
- À Aracruz Celulose, por intermédio do Sr. Paulo Amaral, pela doação e alocação da cinza volante na Instituição;
- À Holcim Cimentos e à Cobrascal, pela doação de materiais;
- A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho;
- Ao Ser Supremo, o criador desta raça, pelo dom da vida;

Muito obrigado!!!

RESUMO

Tese de Doutorado
Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

SISTEMAS CIMENTO PORTLAND, CINZA VOLANTE E CAL HIDRATADA: MECANISMO DE HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E CARBONATAÇÃO DE CONCRETO

Autor: Juarez Hoppe Filho
Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto

A utilização de cinza volante na composição de material cimentício o torna mais sustentável, além de conferir à matriz hidratada características peculiares que melhoram o desempenho frente à ação de diferentes agentes deletérios. A principal desvantagem da utilização de pozolana no sistema cimentício é a maior susceptibilidade à carbonatação. A maior taxa de neutralização da solução aquosa dos poros é devida ao teor remanescente menor de portlandita na matriz. O conhecimento das características da cinza volante que influenciam a interação com a cal, é necessário para subsidiar medidas preventivas com relação ao consumo de portlandita. A presente pesquisa objetiva verificar a eficiência da adição de cal hidratada em concreto executado com cimento pozolânico como forma de reduzir a susceptibilidade à carbonatação. As etapas realizadas para cumprir o objetivo abrangem: a caracterização da cinza volante, com ênfase na determinação do teor de fase vítrea; a cinética de reação em sistema de cinza volante e hidróxido de cálcio; a evolução da hidratação, e a decorrente variação microestrutural. Nos sistemas cimentícios de concretos cujas composições são 100% de cimento ou 50% de cimento e 50% cinza volante, com e sem a adição de 20% de cal hidratada, foi caracterizado a microestrutura da camada de cobrimento e o seu desempenho frente à ação do anidrido carbônico, em ensaio acelerado. Na cinza volante estudada, o teor de fase vítrea foi de 57%, e o consumo máximo por atividade pozolânica, função da área específica BET, foi de 0,69 gramas de Ca(OH)_2 /grama de *fase vítrea* de cinza volante. No cimento portland pozolânico, este consumo é menor devido à estrutura formada pela hidratação do cimento. A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante, além de aumentar o consumo de cal por atividade pozolânica, restabeleceu, parcialmente, o teor remanescente de portlandita na matriz. A interação da cinza volante com a cal hidratada não interfere no volume total de vazios da matriz hidratada, porém, refina a microestrutura, aumentando o volume de mesoporos. A carbonatação, em concretos com mesma resistência à compressão de 55 MPa, atingiu maior profundidade quando executado com cimento pozolânico. A adição de cal hidratada não foi eficiente em reduzir a susceptibilidade à carbonatação acelerada.

Palavras-chave: *Cinza volante. Cal hidratada. Cimento pozolânico. Microestrutura. Concreto. Carbonatação.*

ABSTRACT

Tese de Doutorado
Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PORTLAND CEMENT, FLY ASH AND HYDRATED LIME SYSTEMS: HYDRATION MECHANISM, MICROSTRUCTURE AND CONCRETE CARBONATION

Autor: Juarez Hoppe Filho
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Alba Cincotto

The use of fly ash in the composition of the cementitious material makes it more sustainable, besides conferring to the hydrated matrix peculiar characteristics which improve its performance with relation to the action of different deleterious agents. The main disadvantage of pozzolan utilization in cementitious systems is its susceptibility to carbonation. The greatest neutralization rate of the aqueous solution of the cement pore is, generally, attributed to the smallest amount of portlandite remaining in the matrix. It is necessary to widen knowledge about the characteristics of the fly ash which influence the interaction with calcium hydroxide in order to promote preventive measures with regard to portlandite consumption. This current research aims at verifying the efficiency of hydrated lime addition to concrete by using pozzolanic cement as a way of reducing its susceptibility to carbonation. The steps employed to attain this objective include: fly ash characterization with an emphasis on glass content; fly ash and calcium hydroxide systems kinetics; hydration evolution; and the consequent microstructure variation. In cementitious systems of concrete whose composition is either 100% cement or 50% cement and 50% fly ash _ with or without 20% addition of hydrated lime _ it was characterized the microstructure of covercrete and its performance with regard to the interaction with carbon dioxide in accelerated testing. In the studied fly ash, glass content was 57% and the maximum consumption per pozzolanic activity, which is function of BET specific surface area, was 0.69 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g of *glass content* in the fly ash. As far as pozzolanic Portland cement is concerned, this consumption is smaller due to the structure formed by the cement hydration. The addition of hydrated lime to the cement paste and fly ash, besides increasing the consumption of lime per pozzolanic activity, partially, reestablished the remaining content of portlandite in the matrix. The interaction of the fly ash with the hydrated lime does not interfere in the total volume of void spaces in the hydrated matrix; however, it refines the microstructure by increasing the volume of mesopores. Carbonation in concrete with the same compressive strength of 55 MPa reached its deepest point when performed in pozzolanic cement. The addition of hydrated lime was not efficient at reducing susceptibility to accelerated carbonation.

Key-words: *Fly ash. Hydrated lime. Pozzolanic cement. Microstructure. Concrete. Carbonation.*

SUMÁRIO

1 Introdução	1
1.1 Importância do tema	1
1.2 Principais pesquisas relacionadas ao tema	2
1.3 Originalidade	3
1.4 Objetivo	4
1.5 Justificativa	5
1.6 Estrutura da tese	7
1.7 Referências bibliográficas	10
2 Planejamento experimental	12
2.1 Introdução	12
2.2 Planejamento experimental do estudo em pasta	13
2.2.1 Atividade pozolânica	14
2.2.1.1 Moldagem dos corpos-de-prova	17
2.2.2 Simulação do efeito físico da cinza volante na hidratação do cimento	17
2.2.3 Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada	19
2.2.4 Métodos de ensaio	20
2.2.5 Síntese do planejamento experimental do estudo em pasta	25
2.3 Planejamento experimental do estudo em concreto	26
2.3.1 Parâmetros utilizados na proporção de mistura dos concretos	28
2.3.1.1 Teor de argamassa seca	28
2.3.1.2 Quantidade de água de mistura	28
2.3.2 Proporção de mistura unitária dos concretos, em massa	30
2.3.3 Proporção de mistura dos concretos, em volume	31
2.3.4 Proporção de mistura dos concretos	32
2.3.4.1 Moldagem dos corpos-de-prova	33
2.3.4.2 Resistência à compressão	34
2.3.5 Proporção de mistura para resistência de 55 MPa aos 91 dias	35
2.3.6 Microestrutura da camada de cobrimento	36
2.3.6.1 Moldagem e preparação dos corpos-de-prova	36
2.3.7 Carbonatação acelerada	38
2.3.7.1 Moldagem e preparação dos corpos-de-prova	38
2.3.8 Métodos de ensaio em concreto	39
2.3.9 Síntese do planejamento experimental do estudo em concreto	42
2.4 Materiais empregados	43
2.4.1 Cimento	43
2.4.2 Cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a.	46
2.4.3 Filler quartzoso	51
2.4.4 Agregado miúdo	53
2.4.5 Agregado graúdo	54
2.4.6 Aditivo dispersante	55
2.5 Referências bibliográficas	56
3 Caracterização da cinza volante	59
3.1 Introdução	59
3.2 Análise do carvão mineral	60
3.3 Caracterização da cinza volante	62

3.3.1 Morfologia dos grãos da cinza volante	63
3.3.2 Massa específica	64
3.3.3 Distribuição granulométrica	66
3.3.4 Área específica Blaine e BET	67
3.3.5 Análise química	69
3.3.6 Termogravimetria	70
3.3.7 Difração de raios X	71
3.3.8 Ensaio Chapelle Modificado e análise dos solúveis	74
3.3.9 Atividade pozolânica em pasta com hidróxido de cálcio p.a.	77
3.4 Análise conjunta dos resultados	78
3.4.1 Ensaio Chapelle <i>versus</i> Método Rietveld	78
3.4.2 Grau de reação da fase vítrea da cinza volante	79
3.4.3 Resultados da caracterização física e química da cinza volante	80
3.5 Conclusões	81
3.6 Referências bibliográficas	83
4 Atividade pozolânica	85
4.1 Introdução	85
4.2 Interação hidróxido de cálcio / cinza volante	86
4.3 Cinética da reação hidróxido de cálcio / cinza volante	88
4.4 Análise e discussão dos resultados	91
4.4.1 Evolução da reação dos sistemas pozolânicos	91
4.4.1.1 Termogravimetria	91
4.4.1.2 Difração de raios X	97
4.4.2 Porosimetria	102
4.4.3 Resistência à compressão	106
4.4.4 Análise conjunta dos resultados	107
4.5 Conclusões	109
4.6 Referências bibliográficas	111
5 Efeito físico de material inerte na hidratação do cimento	113
5.1 Introdução	113
5.2 Influência de material inerte na hidratação de cimento portland	113
5.3 Análise e discussão dos resultados	118
5.3.1 Morfologia dos grãos do filler quartzoso	118
5.3.2 Evolução da hidratação	118
5.3.2.1 Termogravimetria	118
5.3.2.2 Difração de raios X	121
5.3.2.3 Calor de hidratação	126
5.3.2.4 Porosimetria	130
5.3.2.5 Resistência à compressão	135
5.3.2.6 Integração dos resultados	136
5.4 Conclusões	138
5.5 Referências bibliográficas	141
6 Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada	142
6.1 Introdução	142
6.2 Hidratação e microestrutura de cimento pozolânico	143
6.3 Adição de cal hidratada em sistema cimentício pozolânico	151
6.4 Análise e discussão dos resultados	153
6.4.1 Evolução da hidratação	153

6.4.1.1 Termogravimetria	153
6.4.1.2 Difração de raios X	160
6.4.1.3 Calor de hidratação e tempos de pega	164
6.4.1.4 Porosimetria	171
6.4.1.5 Resistência à compressão	175
6.4.1.6 Análise conjunta dos resultados	176
6.5 Conclusões	177
6.6 Referências Bibliográficas	180
7 Microestrutura da camada de cobrimento dos concretos	183
7.1 Introdução	183
7.2 Parâmetros que interferem na camada de cobrimento	183
7.3 Análise e discussão dos resultados	191
7.3.1 Proporção de mistura para 55 MPa aos 91 dias	191
7.3.2 Verificação da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias	193
7.3.3 Termogravimetria e resíduo insolúvel	195
7.3.4 Porosimetria	201
7.4 Conclusões	204
7.5 Referências bibliográficas	206
8 Análise do concreto sob carbonatação acelerada	207
8.1 Introdução	207
8.2 Propriedades do concreto com alto teor de cinza volante	208
8.3 Mecanismo de carbonatação	209
8.3.1 Coeficiente de carbonatação	210
8.4 Parâmetros estudados em pesquisas pertinentes ao tema	213
8.5 Análise e discussão dos resultados	215
8.5.1 Microestrutura da camada de cobrimento	215
8.5.2 Profundidade de carbonatação	217
8.5.3 Termogravimetria	219
8.5.4 Porosimetria	224
8.5.5 Difração de raios X	225
8.6 Conclusões	229
8.7 Referências bibliográficas	231
9 Análise sistêmica	234
9.1 Introdução	234
9.2 A cinza volante como constituinte do cimento	235
9.3 Influência de adição mineral ativa e inerte na hidratação por dissolução/precipitação do cimento	236
9.4 Influência da cinza volante na hidratação topoquímica do cimento	239
9.5 Influência da cinza volante na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros	239
9.6 Grau de reação da cinza volante	241
9.7 A adição de cal hidratada ao cimento pozolânico	242
9.8 Carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante e cal hidratada	243
9.9 Conclusões	244
9.10 Propostas para continuidade da pesquisa	246
APÊNDICE 1 - Atividade pozolânica	248
APÊNDICE 2 - Efeito físico de material inerte na hidratação do cimento	257
APÊNDICE 3 - Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada	271
APÊNDICE 4 - Concretos	281

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Distribuição percentual média, entre os anos de 2001 e 2006, dos diferentes tipos de cimento produzidos no Brasil (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC).	5
Figura 1.2 – Produção anual de cimento portland pozolânico (CP IV) segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC.	6
Figura 1.3 – Localização das termelétricas brasileiras e da Aracruz Celulose, principais responsáveis pela queima de carvão mineral e geração de cinza volante.	6
Figura 1.4 – Estrutura da tese.	9
Figura 2.1 – Descrição das pastas estudadas.	14
Figura 2.2 – Termogravimetria da pasta de cimento CP V – ARI, aos 91 dias, na relação água/cimento 0,45 (amostra seca em estufa a 40°C, sob vácuo).	15
Figura 2.3 – Distribuição granulométrica a laser do filler quartzoso e da cinza volante.	18
Figura 2.4 – Detalhe da preparação das amostras destinadas aos ensaios microestruturais.	21
Figura 2.5 – Detalhe da rótula utilizada para romper os corpos-de-prova (meramente ilustrativo – corpo-de-prova sem capeamento).	24
Figura 2.6 – Ensaios realizados nos sistemas pozolânicos.	25
Figura 2.7 – Ensaios realizados nas pastas cimentícias.	26
Figura 2.8 – Aumento de volume do material cimentício quando 50% do cimento ARI é substituído por cinza volante, em massa.	30
Figura 2.9 – Volume percentual de pasta nos concretos, em igualdade de relação água/materiais cimentícios.	32
Figura 2.10 – Resistência à compressão dos concretos aos 28 e 91 dias.	35
Figura 2.11 – Resistência à compressão dos concretos aos 91 dias.	36
Figura 2.12 – Representação esquemática dos corpos-de-prova extraídos e posteriormente cortados em camadas para análise da microestrutura.	37
Figura 2.13 – Representação esquemática dos corpos-de-prova extraídos para ensaio de carbonatação acelerada.	38
Figura 2.14 – Etapas iniciais do planejamento experimental realizado em concreto.	42
Figura 2.15 – Planejamento experimental realizado nos concretos com diferentes materiais aglomerantes, em igualdade de resistência à compressão.	43
Figura 2.16 – Distribuição granulométrica a laser do cimento.	44
Figura 2.17 – Difração de raios X do cimento CP V – ARI anidro.	45
Figura 2.18 – Termogravimetria do cimento CP V – ARI anidro.	46
Figura 2.19 – Distribuição granulométrica a laser da cal hidratada (lote 1).	47
Figura 2.20 – Distribuição granulométrica a laser da cal hidratada (lote 2).	47
Figura 2.21 – Difração de raios X da cal hidratada (lote 1).	48
Figura 2.22 – Termogravimetria das cales utilizadas.	49
Figura 2.23 – Termogravimetria do hidróxido de cálcio p.a. (analítico).	51
Figura 2.24 – Distribuição granulométrica a laser do filler quartzoso.	51
Figura 2.25 – Difração de raios X do filler quartzoso.	52
Figura 2.26 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.	53
Figura 2.27 – Distribuição granulométrica do agregado graúdo.	54
Figura 3.1 – Técnicas utilizadas para a caracterização da cinza volante.	60
Figura 3.2 – Termogravimetria do carvão mineral utilizado na unidade Guaíba da Aracruz – município de Guaíba, Estado do Rio Grande do Sul.	61
Figura 3.3 – Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial do carvão mineral.	62
Figura 3.4 – Imagens de elétrons secundários da cinza volante. Observam-se partículas originadas da cinza fundida: esféricas e plerosfera (a massa fundida envolve as partículas esféricas menores). <i>Laboratório de caracterização tecnológica (LCT) – Escola Politécnica – USP.</i>	63
Figura 3.5 – Imagens obtidas por EDS ilustrando a distribuição dos elementos predominantes da cinza volante. <i>Laboratório de caracterização tecnológica (LCT) – Escola Politécnica – USP.</i>	64
Figura 3.6 – Representação esquemática do princípio de funcionamento do picnômetro.	65
Figura 3.7 – Distribuição granulométrica a laser da cinza volante.	67

Figura 3.8 – Camada monomolecular de nitrogênio adsorvido estimada através do método BET.	68
Figura 3.9 – Representação esquemática do volume de nitrogênio adsorvido durante o ensaio de adsorção isotérmica.	68
Figura 3.10 – Termogravimetria da cinza volante em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante.	70
Figura 3.11 – Difrátograma da cinza volante da Aracruz Celulose – Guaíba – Rio Grande do Sul.	71
Figura 3.12 – Difrátograma da cinza volante e ilustração da composição relativa na cinza volante.	72
Figura 4.1 – Massa de hidróxido de cálcio consumido por unidade de massa de cinza volante em função do tempo e de várias relações Ca(OH)_2 /cinza volante, para temperatura de cura de 25°C (adaptado de BERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001).	89
Figura 4.2 – Quantidade de hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada, por unidade de massa de cinza volante, para diferentes relações Ca(OH)_2 /cinza volante, com temperatura de cura de 25°C, nas idades de 1, 5 e 16 dias (adaptado de BERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001).	89
Figura 4.3 – Evolução da reação dos sistemas pozolânicos.	92
Figura 4.4 – Água combinada (C-S-H + aluminatos) e portlandita remanescente nos sistemas pozolânicos em função do tempo de reação.	93
Figura 4.5 – Hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos).	93
Figura 4.6 – Taxa de reação para formação de compostos hidratados (C-S-H + aluminatos) e de consumo de portlandita em função da evolução da reação.	94
Figura 4.7 – Evolução da quantidade de hidróxido de cálcio combinado para cada grama de cinza volante ao longo do tempo.	95
Figura 4.8 – Consumo de óxido de cálcio pela cinza volante na atividade pozolânica durante a reação de 182 dias e através de ensaio Chapelle Modificado.	96
Figura 4.9 – Grau de reação da cinza volante com a evolução da atividade pozolânica.	96
Figura 4.10 – Evolução da reação, por difração de raios X, da pasta de cal hidratada e cinza volante.	97
Figura 4.11 – Detalhe da região do difratograma referente ao pico de intensidade 100% do monocarboaluminato de cálcio hidratado.	99
Figura 4.12 – Evolução da reação da pasta de hidróxido de cálcio e cinza volante.	100
Figura 4.13 – Detalhe do pico de 100% de intensidade do C-S-H formado no sistema pozolânico.	101
Figura 4.14 – Avaliação semi-quantitativa, por difração de raios X, do teor de portlandita nas pastas pozolânicas. Análise no pico referente à intensidade de 100% da portlandita.	101
Figura 4.15 – Evolução da formação do monocarboaluminato de cálcio hidratado nos sistemas pozolânicos.	102
Figura 4.16 – Volume intrudido acumulado de mercúrio nos sistemas pozolânicos durante a reação.	104
Figura 4.17 – Variação do volume de mercúrio discreto intrudido nos sistemas pozolânicos em função da idade.	105
Figura 4.18 – Porosidade total e fração referente aos poros menores que 50 nm ao longo do período analisado.	106
Figura 4.19 – Resistência à compressão da pasta com cal hidratada e cinza volante.	107
Figura 4.20 – Distribuição do diâmetro dos poros em função da água quimicamente combinada como C-S-H e aluminatos.	107
Figura 4.21 – Mesoporos e resistência à compressão em função da água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos).	108
Figura 4.22 – Resistência à compressão em função do percentual de mesoporos (< 50 nm) e macroporos (> 50 nm) da pasta com cal hidratada e cinza volante.	108
Figura 5.1 – Quantidade de cimento hidratado em argamassa contendo adição mineral inerte (quartzo), de dimensão de partículas muito maior que às do cimento, em diferentes teores de substituição (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).	115
Figura 5.2 – Representação esquemática da hipótese sobre a majoração da hidratação do cimento nas primeiras idades (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).	115
Figura 5.3 – Hidratos formados devido à nucleação heterogênea nas primeiras idades (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).	116
Figura 5.4 – Diferença na hidratação do cimento na presença de material inerte (LAWRENCE, 2000).	117
Figura 5.5 – Morfologia dos grãos do filler obtida por microscopia ótica (aumento de 320 vezes).	118

Figura 5.6 – Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) na pasta de referência e na pasta com 50% de cimento portland + 50% de filler quartzoso.	119
Figura 5.7 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta com cimento e filler quartzoso.	120
Figura 5.8 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento CP V – ARI.	122
Figura 5.9 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta com cimento e filler quartzoso.	123
Figura 5.10 – Evolução da hidratação das fases anidras das pastas por contagem do pico de 100% de intensidade da alita (C_3S), belita (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A).	124
Figura 5.11 – Teor remanescente de portlandita nas pastas, por difração de raios X, em função do tempo de hidratação.	125
Figura 5.12 – Evolução da hidratação das pastas, destacando a região que contém os picos de 100% de intensidade da etringita e do monocarboaluminato de cálcio hidratado.	126
Figura 5.13 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento ARI e da pasta com 50% de cimento ARI + 50% de filler quartzoso, nas primeiras 36 horas. Relação água/sólidos = 0,45.	127
Figura 5.14 – Calor liberado acumulado pelas pastas durante o período de aceleração, onde a hidratação ocorre por dissolução/precipitação.	128
Figura 5.15 – Calor de hidratação acumulado ao longo de 72 horas de hidratação.	129
Figura 5.16 – Calor de hidratação acumulado após o período de indução até 72 horas de hidratação.	129
Figura 5.17 – Incremento no calor de hidratação liberado ao longo de 72 horas em relação à quantidade teórica de cimento presente na composição da pasta contendo material inerte.	130
Figura 5.18 – Volume de mercúrio intrudido acumulado na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta com cimento e filler quartzoso ao longo de 6 meses de hidratação.	131
Figura 5.19 – Alteração na distribuição do diâmetro dos poros durante a hidratação das pastas.	132
Figura 5.20 – Porosidade da pasta de cimento CP V – ARI e da pasta com cimento e filler quartzoso.	133
Figura 5.21 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas.	133
Figura 5.22 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poros das pastas nos primeiros 28 dias de hidratação.	134
Figura 5.23 – Resistência à compressão das pastas.	135
Figura 5.24 – Resistência à compressão em função da porosidade das pastas hidratadas.	136
Figura 5.25 – Porosidade em função da água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio).	137
Figura 5.26 – Porosidade em função da água quimicamente combinada como hidratos de pasta de cimento CP V – ARI e de sistema cimentício contendo material inerte.	138
Figura 6.1 – Silicato de cálcio hidratado sobre a partícula de cinza volante, após 28 dias de hidratação (cedido por ANTUNES; CINCOTTO, 2001).	144
Figura 6.2 – Calor de hidratação liberado após 72 horas (adaptado de WCZELIK, 2001).	145
Figura 6.3 – Influência da cinza volante, com diferentes frações vítreas, no grau de hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S) (SAKAI et al., 2005).	146
Figura 6.4 – Grau de hidratação do cimento em função do teor de substituição por cinza volante, em massa, e grau de reação da cinza volante em função do seu teor em substituição ao cimento (adaptado de WANG; ZHANG; SUN, 2004a).	146
Figura 6.5 – Teor de portlandita e pH da solução dos poros em função de diferentes teores de substituição de cimento por cinza volante (adaptado de ZHANG; SUN; YAN, 2000).	148
Figura 6.6 – Volume total de vazios de sistema cimentício pozolânico com diferentes teores de cinza volante (adaptado de WANG; ZHANG; SUN, 2004a).	149
Figura 6.7 – Porosidade e diâmetro médio dos poros de pastas com diferentes teores de cinza volante (adaptado de POON; LAM; WONG, 2000).	150
Figura 6.8 – Solubilidade do $Ca(OH)_2$ em NaOH, com 25°C de temperatura (adaptado de GLASSER, 2003).	152
Figura 6.9 – Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) na pasta de cimento CP V – ARI e nas pastas contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.	153
Figura 6.10 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e nas pastas contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.	154
Figura 6.11 – Incremento no teor de água quimicamente combinada em relação ao valor teórico estimado para a quantidade de cimento nas respectivas pastas.	155

Figura 6.12 – (A) Consumo de portlandita por atividade pozolânica nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. (B) Teor de água quimicamente combinada como hidratos, por atividade pozolânica, em função do teor de hidróxido de cálcio consumido. _____	156
Figura 6.13 – Distinção das parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada em sistema cimentício pozolânico, com e sem a adição de cal hidratada. _____	158
Figura 6.14 – Distinção das parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada na pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada. _____	159
Figura 6.15 – Consumo de hidróxido de cálcio por grama vítrea de cinza volante. _____	159
Figura 6.16 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento e cinza volante. _____	161
Figura 6.17 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada. _____	162
Figura 6.18 – Teor remanescente de portlandita nas pastas, por difração de raios X, em função do tempo de hidratação. _____	163
Figura 6.19 – Evolução da hidratação das pastas, destacando a região que contém os picos de 100% de intensidade da etringita e do monocarboaluminato de cálcio hidratado. _____	164
Figura 6.20 – Taxa de liberação de calor das pastas nas primeiras 36 horas de hidratação, com indicação dos tempos de início e fim de pega. _____	165
Figura 6.21 – Calor liberado acumulado pelas pastas durante o período de aceleração. _____	168
Figura 6.22 – Calor de hidratação acumulado ao longo de 72 horas de hidratação. _____	169
Figura 6.23 – Calor de hidratação acumulado após o período de indução até 72 horas. _____	169
Figura 6.24 – Efeitos da cinza volante e da cal hidratada na cinética de reação do cimento. _____	170
Figura 6.25 – Incremento no calor de hidratação acumulado, após o período de indução, por influência da cal hidratada em pasta de cimento e cinza volante. _____	171
Figura 6.26 – Volume de mercúrio intrudido acumulado nas pastas ao longo de 6 meses de hidratação. _____	172
Figura 6.27 – Variação do volume de mercúrio discreto intrudido nas pastas em função da idade. _____	173
Figura 6.28 – Porosidade em função da idade. _____	174
Figura 6.29 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas. _____	175
Figura 6.30 – Resistência à compressão das pastas. _____	176
Figura 6.31 – Resistência à compressão em função da água quimicamente combinada como hidratos. _____	177
Figura 7.1 – (A) Heterogeneidade do concreto devido ao efeito parede. (B) Cobrimento nominal mínimo (2,0 cm) e máximo (5,0 cm) recomendado pela NBR 6118 para concreto armado. _____	184
Figura 7.2 – Composição e propriedades da camada de cobrimento (KREIJGER, 1984). _____	185
Figura 7.3 – Estimativa das propriedades do concreto na região afetada pelo efeito parede (KREIJGER, 1984). _____	186
Figura 7.4 – Volume de mercúrio intrudido nos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000). _____	188
Figura 7.5 – Diâmetro médio dos poros nos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000). _____	189
Figura 7.6 – Resistência à compressão dos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000). _____	190
Figura 7.7 – Perfil de umidade do concreto moldado na relação água/cimento 0,40 exposto em ambiente com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 60%, após a desmoldagem em 1 e 28 dias (YUASA; KASAI; MATSUI, 1999). _____	190
Figura 7.8 – Volume de pasta dos concretos. _____	193
Figura 7.9 – Evolução da resistência à compressão dos concretos. _____	194
Figura 7.10 – Resistência à compressão relativa em função do valor obtido no concreto de referência aos 91 dias (100% = 54,7 MPa). _____	194
Figura 7.11 – Consumo de cimento portland CP V – ARI para desempenhar uma resistência à compressão unitária (1,0 MPa). _____	195
Figura 7.12 – TG/DTG da argamassa extraída da 1ª camada do cobrimento do concreto moldado com cimento CP V – ARI. _____	196

Figura 7.13 – Água quimicamente combinada como hidratos até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento. (A) Concreto de referência e de cimento e cinza volante. (B) Concreto de referência e de cimento, cinza volante e cal hidratada.	196
Figura 7.14 – Teor remanescente de portlandita até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento. (A) Concreto de referência e de cimento e cinza volante. (B) Concreto de referência e de cimento, cinza volante e cal hidratada.	197
Figura 7.15 – Teor de carbonato de cálcio até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento.	198
Figura 7.16 – Consumo de portlandita por atividade pozolânica nos concretos, aos 91 dias.	198
Figura 7.17 – Consumo de hidróxido de cálcio por grama vítrea de cinza volante.	199
Figura 7.18 – (A) Resíduo insolúvel, na base de não voláteis. (B) Teor de ligante, na base de não voláteis, nas camadas do cobrimento.	199
Figura 7.19 – Teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) e teor remanescente de portlandita, corrigidos para 100% de ligante.	200
Figura 7.20 – Volume de vazios e distribuição do diâmetro dos poros na camada de cobrimento dos diferentes concretos.	201
Figura 7.21 – Volume de poros de gel e poros capilares nos diferentes concretos.	202
Figura 7.22 – Volume de mesoporos nos diferentes concretos.	202
Figura 7.23 – Porosidade das camadas do cobrimento nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, e a porosidade teórica estimada em função da hidratação do cimento.	203
Figura 8.1 – Representação esquemática do mecanismo de carbonatação (adaptado de MEDEIROS; HELENE, 2001).	211
Figura 8.2 – Parâmetros de dosagem e coeficiente de carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante (50% em massa) na resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias (adaptado de VENQUIARUTO, 2002).	214
Figura 8.3 – Parâmetros de dosagem e coeficiente de carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante (50% em massa), com e sem a adição de cal hidratada, na resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias (adaptado de STUMPP, 2003).	214
Figura 8.4 – Teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + composto de magnésio) e teor remanescente de portlandita, aos 91 dias, dos concretos estudados.	215
Figura 8.5 – Volume de vazios e distribuição do diâmetro dos poros, aos 91 dias, dos concretos estudados.	216
Figura 8.6 – (A) Profundidade de carbonatação em função do tempo de exposição em ambiente com 5,0% de anidrido carbônico. (B) Coeficiente de carbonatação dos concretos.	217
Figura 8.7 – Relação água/material cimentício (cimento + cinza volante), consumo de cimento portland e consumo de material cimentício para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, juntamente com o coeficiente de carbonatação obtido em ensaio acelerado, dos diferentes concreto estudados.	218
Figura 8.8 – DTG da argamassa extraída do concreto com cimento CP V – ARI.	219
Figura 8.9 – Teor de água quimicamente combinada na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de água quimicamente combinada foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.	220
Figura 8.10 – Teor remanescente de portlandita na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de portlandita foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.	220
Figura 8.11 – Teor de carbonato de cálcio na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de carbonato de cálcio foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.	221
Figura 8.12 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação.	222
Figura 8.13 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação.	222

Figura 8.14 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação. _____	223
Figura 8.15 – Contribuição da portlandita e dos compostos hidratados no teor de óxido de cálcio requerido para a formação do carbonato de cálcio. _____	223
Figura 8.16 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento CP V – ARI. _____	224
Figura 8.17 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento e cinza volante. _____	225
Figura 8.18 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada. _____	225
Figura 8.19 – Difração de raios X do concreto de cimento CP V – ARI, carbonatado e não carbonatado. _____	226
Figura 8.20 – Difração de raios X do concreto de cimento e cinza volante, carbonatado e não carbonatado. _____	227
Figura 8.21 – Difração de raios X do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada, carbonatado e não carbonatado. _____	228
Figura 9.1 – Influência de diferentes adições minerais no período de aceleração da hidratação do cimento portland de alta resistência inicial. _____	237
Figura 9.2 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas. _____	240
Figura 9.3 – Volume de mesoporos ($10\text{ nm} < x < 50\text{ nm}$) nas pastas em função da evolução da hidratação. _____	241
Figura 9.4 – Volume total de vazios e distribuição do diâmetro dos poros de pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de cinza volante, moldadas na relação água/sólidos = 0,45. _____	243

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Proporção de mistura das pastas pozolânicas, em massa. _____	17
Tabela 2.2 – Proporção de mistura das pastas de referência e com material inerte, em massa. _____	18
Tabela 2.3 – Proporção de mistura das pastas de referência e pozolânicas, em massa. _____	20
Tabela 2.4 – Proporção de mistura unitária do concreto moldado com cimento CP V – ARI. _____	30
Tabela 2.5 – Proporção de mistura unitária do concreto que contém cimento portland CP – ARI e cinza volante como material cimentício. _____	31
Tabela 2.6 – Proporção de mistura unitária dos concretos, em volume. _____	31
Tabela 2.7 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto. _____	33
Tabela 2.8 – Resistência à compressão média dos concretos e equações de Abrams. _____	34
Tabela 2.9 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade. _____	36
Tabela 2.10 – Dados granulométricos percentuais do cimento. _____	44
Tabela 2.11 – Análise química por fluorescência de raios X do cimento. _____	44
Tabela 2.12 – Compostos identificados no cimento CP V – ARI anidro. _____	45
Tabela 2.13 – Dados granulométricos percentuais da cal hidratada. _____	47
Tabela 2.14 – Compostos cristalinos presentes na cal hidratada (lote 1). _____	48
Tabela 2.15 – Dados granulométricos percentuais do filler quartzoso. _____	52
Tabela 2.16 – Compostos cristalinos presentes na cal hidratada. _____	52
Tabela 2.17 – Características físicas do agregado miúdo. _____	53
Tabela 2.18 – Dados granulométricos percentuais do agregado miúdo. _____	53
Tabela 2.19 – Características físicas do agregado graúdo. _____	54
Tabela 2.20 – Dados granulométricos percentuais do agregado graúdo. _____	54
Tabela 3.1 – Dados granulométricos percentuais da cinza volante. _____	67
Tabela 3.2 – Análise química por fluorescência de raios X da cinza volante. _____	69
Tabela 3.3 – Compostos cristalinos presentes na cinza volante. _____	71
Tabela 3.4 – Composição das fases presentes na cinza volante. _____	72
Tabela 3.5 – Composição das fases presentes na cinza volante. _____	73
Tabela 3.6 – Atividade pozolânica da cinza volante. _____	74
Tabela 3.7 – Teor de solúveis da cinza volante <i>in natura</i> , após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na ₂ CO ₃ . _____	75
Tabela 3.8 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante <i>in natura</i> após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na ₂ CO ₃ e percentual referente ao total determinado por fluorescência de raios X. _____	75
Tabela 3.9 – Teor percentual dos elementos solubilizados da cinza volante após o ensaio Chapelle. _____	76
Tabela 3.10 – Teor percentual dos elementos solubilizados da cinza volante, expressos em óxidos determinados após ensaio Chapelle, calculados em relação aos teores da fase vítrea. _____	76
Tabela 3.11 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante <i>in natura</i> , após ensaio Chapelle e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração vítrea. _____	76
Tabela 3.12 – Teor de solúveis da pasta com cinza volante e hidróxido de cálcio p.a. após dissolução com HCl (1:50) e lavagem com Na ₂ CO ₃ . _____	77
Tabela 3.13 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante <i>in natura</i> , da pasta com cinza volante e hidróxido de cálcio p.a. e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração vítrea. _____	77
Tabela 3.14 – Teor de óxidos dissolvidos e percentual correspondente à fração vítrea da cinza volante. _____	79
Tabela 3.15 – Características físicas e químicas da cinza volante. _____	80
Tabela 4.1 – Compostos hidratados possíveis de serem formados na atividade pozolânica da cinza volante com o hidróxido de cálcio. _____	87
Tabela 4.2 – Compostos identificados na pasta de cimento e cinza volante. _____	98
Tabela 4.3 – Compostos identificados na pasta de hidróxido de cálcio e cinza volante. _____	100
Tabela 4.4 – Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratado (MINDESS; YOUNG, 1981). _____	103

Tabela 5.1 – Água quimicamente combinada nas principais fases do clínquer, após 180 dias de hidratação (POWERS apud STEPKOWSKA et al., 1993).	117
Tabela 5.2 – Compostos identificados na pasta de cimento CP V – ARI.	122
Tabela 5.3 – Compostos identificados na pasta de cimento e filler quartzoso.	124
Tabela 6.1 – Compostos identificados na pasta de cimento e cinza volante.	161
Tabela 6.2 – Calor liberado para a completa hidratação das principais fases anidras do cimento.	166
Tabela 6.3 – Tempos de início e fim de pega das pastas.	167
Tabela 7.1 – Quantidade de materiais por metro cúbico (adaptado de DAL RI, 2002; STUMPP, 2003).	186
Tabela 7.2 – Resistência à compressão, migração de íons cloreto e carbonatação acelerada (adaptado de DAL RI, 2002; STUMPP, 2003).	187
Tabela 7.3 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade.	192
Tabela 7.4 – Teor de água em relação às diferentes frações dos materiais cimentícios utilizados.	192
Tabela 7.5 – Parâmetros físicos dos concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade.	193
Tabela 8.1 – Compostos identificados no concreto de cimento CP V – ARI.	226
Tabela 8.2 – Compostos identificados no concreto de cimento e cinza volante.	227
Tabela 8.3 – Compostos identificados no concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.	228
Tabela 9.1 – Características dos estágios de hidratação do cimento e os efeitos da presença de diferentes adições minerais.	238

LISTA DE SÍMBOLOS

CH – Hidróxido de cálcio
CV – Cinza volante
DRX – Difração de raios X
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
DTG – Termogravimetria derivada
EDS – Sistema de energia dispersiva
H – Relação água/materiais secos
HCl – Ácido clorídrico
mc – Material cimentício (cimento portland + cinza volante)
 Na_2CO_3 – Carbonato de sódio
p.a. – Pureza analítica
TG – Termogravimetria

1.1 Importância do tema

O uso de adições minerais na composição de material cimentício visa diminuir a extração de matéria prima para a produção do cimento portland, reduzindo a emissão de gás carbônico para a atmosfera, e dar destino aos subprodutos agro-industriais que, normalmente, são tratados como simples rejeitos (ISAIA; GASTALDINI, 2004; JOZIĆ; ZELIĆ, 2006).

O impacto ambiental da produção do cimento é inversamente proporcional ao teor de adição mineral incorporado na composição do material cimentício. Portanto, o cimento do tipo CP III, com 70% de escória de alto forno, apresenta o melhor desempenho ambiental dentre os produzidos no Brasil, seguido do cimento CP IV, com 50% de cinza volante (CARVALHO, 2002). Neste sentido, Isaia e Gastaldini (2004) afirmam:

As vantagens das adições minerais são muito significativas, não só no âmbito técnico como no econômico e, principalmente, ambiental, pois a redução de emissão de CO₂, de consumo de energia e, muitas vezes, de custo é proporcional à quantidade de adição mineral utilizada na mistura em substituição ao cimento.

As adições minerais ativas, além das vantagens ambientais e econômicas, alteram a cinética de reação do cimento portland e interagem com o hidróxido de cálcio, produto de reação das fases silicatos do clínquer, formando compostos hidráulicos secundários que modificam a microestrutura da pasta (JOZIĆ; ZELIĆ, 2006; MALHOTRA; RAMEZANIANPOUR, 1994; MASSAZZA, 1998). As modificações normalmente melhoram o desempenho do material no estado endurecido, ou seja, a matriz passa a ter maior durabilidade (POON; LAM; WONG; 2000; SAKAI et al., 2005).

Uma das principais desvantagens do uso das adições pozolânicas está no consumo parcial ou total do hidróxido de cálcio com conseqüente diminuição do pH da solução dos poros (ZHANG; SUN; YAN, 2000). A menor reserva alcalina torna a matriz mais vulnerável à carbonatação (HELENE, 1993). A difusão do anidrido carbônico, ao consumir a portlandita, precipita o carbonato de cálcio que colmata os poros do material, reduzindo a porosidade. A carbonatação, em concreto armado, destrói a camada passivante formada na superfície do aço em ambiente altamente alcalino, tornando-o susceptível à corrosão (PAPADAKIS,

2000).

O emprego de alto teor de cinza volante¹ em concreto armado tem uso restrito na execução de obras corriqueiras por receio do meio técnico quanto à durabilidade relacionada à carbonatação, a não ser com o emprego do cimento CP IV, amplamente comercializado na região sul do Brasil. Entretanto, questões como o teor de fase vítrea da cinza volante, reatividade e consumo máximo de cal, intervenientes na neutralização da solução dos poros pela ação do anidrido carbônico, não são comumente consideradas na análise da atividade pozolânica, que ocorre em paralelo com a hidratação do clínquer. O relato de Sakai et al. (2005) confirma a carência de informações sobre a caracterização e grau de reação da cinza volante em cimento pozolânico, assim dito:

A reatividade da cinza volante é influenciada, particularmente, pelo teor de fase vítrea e sua composição, porém, existem poucos estudos com resultados quantitativos sobre a hidratação do cimento portland pozolânico e o grau de reação da cinza volante.

O conhecimento das propriedades físico-químicas da cinza volante e da atividade pozolânica permite estimar o teor remanescente de hidróxido de cálcio na pasta hidratada do concreto. O controle sobre o teor de portlandita e, indiretamente sobre a carbonatação, viabiliza o uso de alto teor de cinza volante na execução de concreto armado, já que a reserva alcalina pode ser restabelecida por adição de cal hidratada (ISAIA; GASTALDINI; 2006; MIRA; PAPADAKIS; TSIMAS, 2002).

Neste contexto, a presente pesquisa visa analisar a influência da cal hidratada no mecanismo de hidratação e na microestrutura do sistema composto por cimento portland, cinza volante e cal. Avaliar a eficiência da adição de cal hidratada em concreto com alto teor de cinza volante como forma de reduzir a susceptibilidade à carbonatação.

1.2 Principais pesquisas relacionadas ao tema

As pesquisas a seguir apresentadas são, entre as mais relevantes, devotadas à caracterização e atividade pozolânica da cinza volante. As aplicações desta pozolana em concreto armado, com vistas à carbonatação, também são apresentadas, com ênfase àquelas com adição de cal hidratada para repor, parcialmente, o hidróxido de cálcio devido ao menor teor de cimento e ao consumo por atividade pozolânica. Assim sendo, destaque deve ser dado às seguintes pesquisas:

¹ A Segundo a NBR 5736/91, o teor de pozolana prescrito em substituição ao cimento deve estar entre 15% e 50% para caracterizar o cimento como CP IV. Portanto, o valor de 50% foi considerado como alto teor de substituição.

- Biernacki et al. (2001), com detalhamento da cinética de reação da cinza volante com diferentes teores de hidróxido de cálcio;
- Hanehara et al. (2001), quantificando a influência da relação água/sólidos, diferentes teores de cinza volante (entre 0 e 60%) em substituição ao cimento e a temperatura de cura na atividade pozolânica de pastas;
- Mira; Papadakis e Tsimas (2002), que avaliaram a influência da adição de cal hidratada na durabilidade de concretos executados com cimentos pozolânicos;
- Kobayakawa et al. (2003), detalhando a cinética de reação de sistema cimentício pozolânico, com teores de cinza volante entre 10 e 60%;
- Sakai et al. (2005), enfatizando o grau de reação da cinza volante em sistema cimentício com diferentes teores de pozolana e a influência da cinza volante na hidratação do cimento;
- Ward e French (2006), com a determinação do teor de fase vítrea, por Rietveld, e estimativa da composição da estrutura amorfa da cinza volante.

No país, destacam-se as pesquisas realizadas por:

- Stumpp (2003), determinando a influência da adição de cal hidratada na carbonatação de concretos com alto teor de substituição de cimento por adições minerais;
- Dalla Lana (2005), com estudo da carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal;
- Isaia e Gastaldini (2006), avaliando a carbonatação de concretos com alto teor de substituição de cimento por adições minerais e adição de cal hidratada;
- Gobbo; Sant'Agostino e D'Agostino (2007), com determinação da fase vítrea, por Rietveld, das cinzas volantes geradas no sul do Brasil.

Dentre a vasta gama de pesquisas voltadas à cinza volante em concreto, ênfase foi dada aos pesquisadores acima referenciados por estarem inseridos no escopo deste trabalho.

1.3 Originalidade

A principal inovação na caracterização da cinza volante está em distinguir a fração vítrea e cristalina e estimar a composição da fase amorfa. A originalidade na determinação do grau de reação se deve à solubilização dos hidratos e determinação, por absorção

atômica, dos elementos que os compõem. A comparação dos respectivos teores dos elementos com a composição da fase vítrea resulta no grau de reação da cinza volante e distingue a reatividade em função do percentual de sílica, alumínio e ferro que interagiram com a cal.

No estudo em pasta de cimento e cinza volante, a originalidade está em distinguir o efeito físico da pozolana sobre a hidratação do cimento e o efeito químico, por atividade pozolânica, pela determinação do teor de água quimicamente combinada como compostos hidratados (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio). Avaliar a restrição imposta pelos hidratos do cimento na atividade pozolânica, ou seja, determinar o grau de reação da cinza volante nesta condição.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante aumenta a relação hidróxido de cálcio/pozolana, com efeito na cinética de hidratação do cimento e também no grau de reação da cinza volante e, em consequência, alteração microestrutural da matriz hidratada. A investigação deste sistema não consta da literatura pertinente.

A carbonatação acelerada e a análise microestrutural da camada de cobrimento de concretos de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, vem sendo desenvolvida a partir do ano 2000 pelo Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto (GEPECON) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), coordenado pelo Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia. Os resultados referentes à adição de cal hidratada em concretos com alto teor de adição mineral, incluindo misturas ternárias, mostram-se promissores quanto à durabilidade, incluindo a susceptibilidade à carbonatação, migração de íons cloreto, permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de água. O presente autor, ao integrar o grupo de pesquisas durante os anos de 2000 e 2002, obteve o título de mestre em engenharia nesta linha de pesquisa. A carência de informações a respeito do tema, o instigou a desenvolver este estudo, visando agregar conhecimento científico acerca do assunto.

Na literatura, além das publicações do GEPECON/UFSM, é encontrado um único artigo indexado referente à reposição de hidróxido de cálcio por adição de cal hidratada em concreto com cimento portland pozolânico, de autoria de Mira; Papadakis e Tsimas (2002).

1.4 Objetivo

O objetivo da presente pesquisa é caracterizar amplamente a cinza volante, determinando as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozolânica e quantificar as alterações microestruturais propiciadas pela interação cinza volante/hidróxido de cálcio, em sistemas cimentícios pozolânicos, com e sem a adição de cal hidratada; no concreto com alto teor de cinza volante, avaliar a eficiência da adição de

cal hidratada em reduzir a taxa de carbonatação.

1.5 Justificativa

O incessante avanço tecnológico, em busca do progresso, consome muita matéria prima na produção de bens que são utilizados para atender à demanda social do mundo moderno. Os inúmeros processos industriais de fabricação trazem consigo uma vasta gama de resíduos que, muitas vezes, são depositados inadequadamente no meio ambiente.

Atualmente, a degradação ambiental é alvo de inúmeras leis e normas (ISO 14.000) que visam tornar o consumo o mais sustentável possível, ou seja, com desenvolvimento econômico, desenvolvimento social e proteção ambiental. Nesta conjuntura, cabe a engenharia desenvolver tecnologia e conhecimento científico que permitam incorporar os resíduos no sistema produtivo, de forma a minimizar o volume residual e agregar valor a estes subprodutos que, muitas vezes, apresentam propriedades satisfatórias para diversas finalidades.

No Brasil, a produção média de cimento portland entre os anos de 2001 e 2006 foi de 36,9 milhões de toneladas, com base nos resultados médios apresentados nos relatórios do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC)². A produção é distribuída, entre os diferentes tipos, de acordo com os valores percentuais apresentados na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Distribuição percentual média, entre os anos de 2001 e 2006, dos diferentes tipos de cimento produzidos no Brasil (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC).

O cimento portland pozolânico (CP IV) representa cerca de 7,5% da produção nacional neste período, ou seja, um volume entre 2,5 e 3,0 milhões de toneladas, conforme dados apresentados na Figura 1.2. A produção média foi de 2,7 milhões de toneladas que, ao incorporar um teor entre 35% e 40% de pozolana, demandou cerca de 1,1 milhões de

² SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. www.snic.org.br

toneladas de cinza volante.

Figura 1.2 – Produção anual de cimento portland pozolânico (CP IV) segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC.

As termelétricas brasileiras, localizadas na região sul do Brasil (Figura 1.3), são as principais responsáveis pela queima do carvão mineral e geração de cinza volante. A Aracruz Celulose – Unidade Guaíba também consome carvão mineral para desenvolver suas atividades. Como a cinza volante utilizada nesta pesquisa é proveniente da Aracruz, sua localização foi indicada dentre as termelétricas para situar o leitor no contexto geral.

Figura 1.3 – Localização das termelétricas brasileiras e da Aracruz Celulose, principais responsáveis pela queima de carvão mineral e geração de cinza volante.

A produção de carvão mineral em 2005, segundo o anuário mineral brasileiro publicado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)³, foi de 6,2 milhões de toneladas, sendo os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina responsáveis por 98,7% deste volume. A queima produz cinza de fundo e cinza volante, com características físico-químicas distintas. A cinza de fundo, com estrutura cristalina definida e pouca reatividade, é utilizada como agregado miúdo para diversas finalidades, como blocos, tijolos, argamassa de revestimento, dentre outros. A cinza volante, por sua atividade pozzolânica, é utilizada como adição mineral na produção de cimento portland (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003; KIHARA, 1986; ROCHA; CHERIAF, 2003; SILVA; CHIES; ZWONOK, 1997).

A produção de cinza volante nas termelétricas do Rio Grande do Sul e Santa Catarina atingiu 1,2 milhões de toneladas no ano de 1995, das quais 26% foram comercializadas. A previsão para 2005 foi de 2,2 milhões de toneladas, ou seja, o consumo de carvão mineral na produção de energia vem aumentando com o passar dos anos. Somente para a termelétrica Presidente Médici, localizada no município de Candiota, Rio Grande do Sul, foi estimada uma produção de 1,5 milhões de toneladas para o ano de 2005 (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003).

Atualmente, estima-se que 50% da cinza volante gerada é utilizada pela indústria cimenteira e uma parcela complementar, não determinada, pelas centrais de concreto, na composição do material cimentício *in loco*, e outras finalidades. A crescente disponibilidade de cinza volante evidencia a necessidade de acrescer conhecimento sobre este resíduo, de forma a viabilizar, por exemplo, um maior teor na composição de cimento portland pozzolânico (CP IV), sem que haja maior susceptibilidade da matriz, no estado endurecido, à carbonatação. As aplicações para este resíduo são inúmeras, destacando aquelas onde o teor remanescente de portlandita está vulnerável à lixiviação e ataque ácido. Nesta condição, a redução do teor de portlandita na matriz é satisfatória e facilmente controlada pela adição de pozzolana à base cimentícia.

Portanto, aprimorar o conhecimento acerca da caracterização da cinza volante, atividade pozzolânica e as influências na microestrutura da matriz hidratada de sistema cimento – cinza volante é importante e justifica a realização desta pesquisa.

1.6 Estrutura da tese

A estrutura deste trabalho contém um capítulo inicial, o planejamento experimental, que apresenta ao leitor uma visão geral da pesquisa.

Os demais capítulos são tratados de forma independente, ou seja, constituem-se de

³ DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. www.dnpm.org.br

dados de literatura, apresentação e discussão de resultados e considerações finais, bem como das referências bibliográficas utilizadas. Por fim, um capítulo com a análise sistêmica do assunto abordado.

Os capítulos foram intitulados conforme a descrição subsequente, a qual também apresenta o detalhamento conciso das atividades desenvolvidas, em cada etapa, para cumprir o objetivo da pesquisa.

Capítulo 2 – Planejamento experimental;

- Este capítulo abrange as proporções de mistura estudadas, os procedimentos de preparo das amostras, a justificativa e a finalidade dos ensaios adotados e a caracterização dos materiais empregados, além das referências bibliográficas.

Capítulo 3 – Caracterização da cinza volante;

- Caracteriza a cinza volante, exatamente como coletada nos precipitadores eletrostáticos, com especial atenção à determinação do teor de fase vítrea e cristalina. Na sequência, estima a composição da fração vítrea, determina o grau de reação da cinza volante e quantifica os elementos que interagem com a cal em ensaio acelerado (Chapelle) e em pasta de cinza volante e hidróxido de cálcio, aos 182 dias de idade.

Capítulo 4 – Atividade pozolânica;

- O estudo da atividade pozolânica, em sistemas de cal hidratada ou hidróxido de cálcio p.a e cinza volante, objetiva avaliar a influência da relação cal/pozolana, determinar o teor de hidratos formados em função do consumo de cal e a alteração da microestrutura formada ao longo de 182 dias. A relação entre a água quimicamente combinada como hidratos e o hidróxido de cálcio consumido permite determinar o teor excedente de hidratos formados em pasta de cimento e cinza volante e, em consequência, distinguir o efeito físico e químico da pozolana no sistema.

Capítulo 5 – Efeito físico de material inerte na hidratação do cimento;

- No estudo de pasta de cimento e filler quartzoso, o qual simula as partículas da cinza volante, o objetivo é quantificar a influência física de material inerte na cinética de hidratação do cimento, principalmente nas primeiras idades, e verificar as modificações no teor de água quimicamente combinada como hidratos, no teor de portlandita e na microestrutura, ao longo de 6 meses.

Capítulo 6 – Pastas de cimento com alto teor de cinza volante e cal hidratada;

- No sistema cimentício pozolânico (cimento + cinza volante), com e sem a adição de cal hidratada, o objetivo é avaliar a eficiência da reposição externa de hidróxido de cálcio no teor remanescente de portlandita; indiretamente, as implicações desta adição na cinética de hidratação do cimento, na interação

cal/pozolana e na microestrutura da pasta hidratada durante 182 dias.

Capítulo 7 – Microestrutura da camada de cobrimento dos concretos;

- No concreto, traçar um perfil da microestrutura da camada de cobrimento⁴ em igualdade de resistência à compressão, aos 91 dias, considerando os seguintes sistemas cimentícios: cimento CP V – ARI, cimento + cinza volante e cimento + cinza volante + cal hidratada.

Capítulo 8 – Análise dos concretos sob carbonatação acelerada;

- Aos 91 dias de idade, submeter os diferentes concretos à carbonatação acelerada por 20 semanas, determinando os respectivos coeficientes de carbonatação e, em consequência, a eficiência da adição de cal hidratada em reduzir a taxa de neutralização da solução aquosa dos poros.

Capítulo 9 – Análise sistêmica.

- Apresentar uma análise geral acerca dos resultados mais relevantes obtidos nas diferentes etapas da pesquisa.

A Figura 1.4 sumariza a estrutura da tese, apresentando os diferentes temas abordados e dando ênfase ao capítulo final, que irá contemplar uma análise geral dos principais resultados obtidos.

Figura 1.4 – Estrutura da tese.

⁴ A camada de cobrimento aqui tratada se refere à massa de concreto que se estende da região em contato com a fôrma até o núcleo de uma viga protótipo com 15 cm de base.

1.7 Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Cimento Portland pozolânico**. NBR 5736. Rio de Janeiro, 1991.

BIERNACKI, J. J.; WILLIAMS, P. J.; STUTZMAN, P. E. **Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash**. ACI Materials Journals, Vol. 98, Nº 4, p. 340 – 349, July-August 2001.

CARVALHO, J. **Análise do ciclo de vida ambiental aplicada a construção civil – Estudo de caso: comparação de cimentos portland com adição de resíduos**. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 2002.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W.; ZWONOK, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL**. In: Coletânea Habitare. Utilização de Resíduos na Construção Civil. Vol. 4. p. 218 – 239. Editores: Janaíde Cavalcante Rocha e Vanderley M. John. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ANTAC. Porto Alegre, 2003.

GOBBO, L. A.; SANT'AGOSTINO, L. M.; D'AGOSTINO, L. Z. **XRD-Rietveld quantitative analysis of glass-containing by-products used in the Brazilian cement industry**. 12th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Montreal, Canada, 2007.

HANEHARA, S.; TOMOSAWA, F.; KOBAYAKAWA, M.; HWANG, K. **Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste**. Cement and Concrete Research, Vol. 31, Issue 1, p. 31 – 39, January 2001.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese de Livre Docência, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1993.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. **Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso**. Ambiente Construído, Porto Alegre, Vol. 4, n. 2, p. 19 – 30, abril/junho 2004.

_____. **Critical analysis on HPC with very high contents of mineral additions (Part I). Mix proportion and carbonation**. IBRACON Materials Journal, Vol. 2, Number 1, p. 09 – 19, September, 2006.

JOZIĆ, D.; ZELIĆ, J. **The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions**. Journal Ceramics - Silikáty, Vol. 50, Issue 2, p. 98 – 105, 2006.

KIHARA, Y. **O estudo das cinzas volantes brasileiras**. Cerâmica, Vol. 32, nº 193, Fevereiro 1986.

KOBAYAKAWA, M.; HANEHARA, S.; HWANG, K.; TOMOSAWA, F. **Pozzolanic reaction of fly ash cement system**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 736 – 746. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

MALHOTRA, V. M.; RAMEZANIANPOUR, A. A. **Fly ash in concrete**. Second Edition. CANMET, MSL 94-45 (IR), Canada, 1994.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Lea's chemistry of cement and concrete. Edited by Peter C. Hewlett. Fourth Edition. 1998.

MIRA, P.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. **Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete**. Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 5, p. 683 – 689, May 2002.

PAPADAKIS, V. G. **Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress**. Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 2, p. 291 – 299, February 2000.

POON, C. S.; LAM, L.; WONG, Y. L. **A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash**. Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 3, p. 447 – 455, March 2000.

ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. **Aproveitamento de resíduos na construção**. In: Coletânea Habitar. Utilização de Resíduos na Construção Civil. Vol. 4. p. 73 – 93. Editores: Janaíde Cavalcante Rocha e Vanderley M. John. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ANTAC. Porto Alegre, 2003.

SAKAI, E.; MIYAHARA, S.; OHSAWA, S.; LEE, S. H.; DAIMON, M. **Hydration of fly ash cement**. Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1135 – 1140, June 2005.

SILVA, N. I. W.; CHIES, F.; ZWONOK, O. **Usos de cinza de carvão na construção civil**. I Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis. Grupo de Trabalho em Desenvolvimento Sustentável. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ANTAC. Canela, Rio Grande do Sul. 18 a 21 de novembro de 1997.

STUMPP, M. J. **Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada**. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.

WARD, C. R.; FRENCH, D. **Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry**. Fuel, Volume 85, Issue 16, p. 2268 – 2277, November 2006.

ZHANG, Y. M.; SUN, W.; YAN, H. D. **Hydration of high-volume fly ash cement pastes**. Cement & Concrete Composites, Vol. 22, Issue 6, p. 445 – 452, December 2000.

2 Planejamento experimental

2.1 Introdução

O uso de alto teor de cinza volante na composição de material cimentício pozolânico altera as propriedades da pasta, no estado fresco, e as características microestruturais, no estado endurecido. O efeito da presença de pozolana no sistema é o de afetar a cinética de hidratação do cimento, além de consumir portlandita (hidróxido de cálcio) para formação de compostos hidratados, em decorrência da atividade pozolânica.

A cinza volante caracteriza-se por uma fração cristalina, inerte, e uma fração vítrea, passível de reação com o hidróxido de cálcio. A quantificação destas frações é importante na avaliação do potencial pozolânico da cinza volante e no consumo máximo de cal durante as reações de hidratação. A atividade pozolânica, dependente da relação hidróxido de cálcio/cinza volante, avaliada em proporções de mistura utilizando cal hidratada ou hidróxido de cálcio p.a., não sofre influência significativa da composição química do ativador utilizado, porém, a maior disponibilidade inicial de portlandita tem efeito acelerador de reação.

Em sistema cimentício, a interação da cinza volante com a portlandita é parcialmente restringida pela estrutura formada na hidratação do cimento, com grau de reação menor se comparado a uma pasta de hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante. Sendo as reações de interação cimento/pozolana complexas, o estudo da evolução da atividade pozolânica, na ausência de cimento, permite identificar e detalhar a relação entre os hidratos formados, através do teor de água quimicamente combinada, e o teor de portlandita consumida, além de quantificar o consumo limite de cal pela fração vítrea da pozolana estudada.

A cinza volante, ao compor o cimento portland pozolânico, atua física e quimicamente no sistema. A atuação física caracteriza-se pelo efeito filler e pelo efeito nucleador. O efeito filler, ou de enchimento, propicia maior dispersão dos grãos do cimento no estado fresco, aumentando a área de interação das fases anidras com a água. Como consequência, no estado endurecido, a microestrutura formada é mais homogênea, com alteração na distribuição do diâmetro dos poros e na interconectividade da rede capilar. O efeito nucleador caracteriza-se por acrescentar pontos extras de precipitação no sistema, ou seja, os hidratos precipitam na superfície das partículas da cinza volante, além da superfície dos grãos do cimento, aumentando o grau de hidratação. Os efeitos físicos durante a hidratação do cimento podem ser observados ao se adicionar material inerte no sistema, quartzo de distribuição granulométrica similar ao cimento, por exemplo.

O efeito químico da cinza volante decorre da interação da fase vítrea da pozolana com o hidróxido de cálcio formado na hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S), precipitando compostos hidratados similares aos do cimento portland. Estas reações, de caráter secundário, por ocorrerem lentamente quando comparadas às de hidratação do cimento, alteram a microestrutura formada preliminarmente e, a longo prazo, dotam o sistema de características intrínsecas que beneficiam o seu desempenho.

No concreto, o alto teor de cinza volante resulta em menor teor remanescente de portlandita e maior susceptibilidade à carbonatação, o que pode diminuir a vida útil da estrutura por despassar a região no entorno do aço em menor intervalo de tempo. O menor teor de cimento, substituído pela cinza volante, e a atividade pozolânica, diminuem a disponibilidade de hidróxido de cálcio na matriz do concreto e, em consequência, há redução do pH da solução dos poros, favorecendo a possibilidade de ocorrer corrosão.

A adição de cal hidratada em concreto com alto teor de substituição de cimento por cinza volante visa restabelecer, parcialmente, o teor de portlandita, aumentar o pH da solução intersticial e melhorar o desempenho frente à carbonatação.

As etapas idealizadas para avaliar a atividade pozolânica e o efeito da adição de cal hidratada em pasta/concreto com alto teor de cinza volante serão apresentadas a seguir. O planejamento experimental tem por objetivo relatar a metodologia utilizada em cada etapa da pesquisa, apresentando as proporções de mistura estudadas, a descrição dos procedimentos de preparo das amostras, a justificativa e a finalidade dos ensaios adotados e a caracterização dos materiais empregados.

A caracterização da cinza volante não é abordada neste capítulo, sendo tratada em detalhe no capítulo 3, por se tratar de uma adição mineral amplamente utilizada na indústria cimentícia, porém, com características e propriedades ainda pouco exploradas.

2.2 Planejamento experimental do estudo em pasta

A Figura 2.1 faz uma síntese descritiva das pastas estudadas para a análise da atividade pozolânica da cinza volante com cal e da influência de material inerte sobre a hidratação do cimento. Mostra também a composição do material cimentício pozolânico utilizado para avaliar a eficiência da adição de cal hidratada na reposição parcial da portlandita.

A justificativa para cada proporção de mistura é comentada de acordo com a explanação de cada tema abordado. As pastas estudadas foram divididas em três grupos. O primeiro, denominado de sistema pozolânico, trata das misturas sem o cimento, ou seja, refere-se às pastas com cinza volante e cal hidratada/hidróxido de cálcio p.a.. O segundo, aborda a influência de material inerte na hidratação do cimento e, por fim, o terceiro grupo

engloba o cimento pozolânico com a adição de cal hidratada.

Figura 2.1 – Descrição das pastas estudadas.

2.2.1 Atividade pozolânica

O estudo da atividade pozolânica foi realizado com a cal hidratada cálcica, que comumente contém um teor residual de carbonato de cálcio da matéria prima, e com o reagente hidróxido de cálcio p.a..

A) Cinza volante e cal hidratada

A proporção de mistura utilizada foi de 22% de cal hidratada (lote 2 – ver item 2.4.2) e 78% de cinza volante, baseado no teor de portlandita liberado na hidratação do cimento de alta resistência inicial (CP V – ARI) aos 91 dias de idade, a partir da qual não há um aumento considerável do seu teor. Os detalhes que justificam essa proporção de mistura estão apresentados no item abaixo.

O estudo do sistema cal hidratada/cinza volante, em proporção de mistura teórica similar ao obtido pela substituição de 50% de cimento CP V – ARI por cinza volante após 91 dias de hidratação, mostra a evolução no consumo de portlandita pela pozolana sem que haja a influência da estrutura formada pela hidratação do cimento. Cabe ressaltar que na pasta de cimento e cinza volante, a disponibilidade de portlandita aumenta gradualmente em função da hidratação e, na pasta de cal hidratada e cinza volante, a maior disponibilidade ocorre nas primeiras idades, com decréscimo em decorrência da atividade pozolânica.

Teor de portlandita liberado na hidratação do cimento CP V – ARI após 91 dias

A análise termogravimétrica do cimento CP V – ARI, após 91 dias de hidratação, é apresentada na Figura 2.2. A interpretação da TG/DTG⁵ destaca três faixas de perda de

⁵ TG/DTG – Termogravimetria e termogravimetria derivada.

massa onde, a primeira, entre 30°C e 450°C, representa a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), das fases aluminato e dos compostos de magnésio. A segunda faixa, entre 450°C e 605°C, representa a decomposição do hidróxido de cálcio e, a terceira, entre 605°C e 1.000°C, a decomposição do carbonato de cálcio.

Nas primeira e segunda faixas, entre 30°C e 605°C, a perda de massa deve-se à água quimicamente combinada como compostos hidratados e portlandita e, na terceira, ao anidrido carbônico do carbonato de cálcio. Maiores detalhes em Taylor (1997).

O pico em 150°C da DTG é atribuído, principalmente, à máxima taxa de decomposição do C-S-H e da etringita; o pico em 194°C, às demais fases aluminato (monossulfoaluminato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado); o pico em 388°C, aos compostos de magnésio hidratados (hidrogranada). O hidróxido de cálcio tem a maior taxa de decomposição a 515°C, seguido da decomposição do carbonato de cálcio, com pico em 781°C.

Figura 2.2 – Termogravimetria da pasta de cimento CP V – ARI, aos 91 dias, na relação água/cimento 0,45 (amostra seca em estufa a 40°C, sob vácuo).

A determinação do teor de portlandita liberado na hidratação do cimento CP V – ARI após 91 dias requer a aplicação do fator que relaciona a massa molecular da portlandita e a massa molecular da água, conforme a equação 2.1:

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{74}{18} \cdot \text{H}_2\text{O} = 4,11 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{equação 2.1}$$

Ca(OH)_2 – teor de portlandita (%);

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ – massa molecular da portlandita (74);

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – massa molecular da água (18);

H_2O – perda de massa referente à decomposição da portlandita (%).

O teor de carbonato de cálcio no cimento CP V – ARI, após 91 dias de hidratação, é

determinado de forma análoga ao teor de portlandita, conforme a equação 2.2:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \text{CO}_2 = \frac{100}{44} \cdot \text{CO}_2 = 2,27 \cdot \text{CO}_2 \quad \text{equação 2.2}$$

CaCO_3 – teor de carbonato de cálcio (%);

M_{CaCO_3} – massa molecular do carbonato de cálcio (100);

M_{CO_2} – massa molecular do anidrido carbônico (44);

CO_2 – perda de massa referente à decomposição do anidrido carbônico (%).

O cimento CP V – ARI, após 91 dias de hidratação, produziu aproximadamente 22,0% (4,11 x 5,42%) de portlandita, com teor de carbonato de cálcio de 8,5% (2,27 x 3,74%). A substituição, em massa, de 50% de cimento por pozolana resulta, teoricamente, na proporção de 11,0% de portlandita, 4,2% de carbonato de cálcio e 50% de cinza volante. O carbonato de cálcio foi considerado na proporção de mistura porque faz parte da composição química da cal hidratada e interage com o aluminato solubilizado da fase vítrea da cinza volante, favorecendo a formação do monocarboaluminato de cálcio hidratado (detalhes no Capítulo 4).

Portanto, a pasta de cal hidratada e cinza volante, normalizada para 100%, deve conter 16,9% de portlandita, 6,4% de carbonato de cálcio e 76,7% de cinza volante. Desta forma, a relação portlandita/cinza volante é de 0,22 g Ca(OH)_2 / g de cinza volante e a relação carbonato de cálcio/cinza volante é de 0,08 g CaCO_3 / g de cinza volante.

A proporção de mistura utilizada para simular a condição acima descrita foi composta por 22% de cal hidratada (lote 2) e 78% de cinza volante. A termogravimetria da cal, apresentada na Figura 2.22, mostra que há 59,76% de portlandita e 31,71% de carbonato de cálcio na sua composição química. Portanto, a pasta de cal hidratada e cinza volante conteve 13,1% de portlandita, 7,0% de carbonato de cálcio e 78% de cinza volante. Assim sendo, a relação portlandita/cinza volante foi de 0,17 g Ca(OH)_2 / g de cinza volante e a relação carbonato de cálcio/cinza volante foi de 0,09 g CaCO_3 / g de cinza volante.

B) Cinza volante e hidróxido de cálcio p.a.

Kobayakawa et al. (2003) determinaram que o consumo limite é de 0,80 grama de Ca(OH)_2 / grama de cinza volante, em meio aquoso. A proporção de mistura baseada neste consumo resultou na pasta composta por 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de cinza volante. Conforme a Figura 2.23, o teor de hidróxido de cálcio no reagente analítico é de 95,52%, o que resulta em uma relação portlandita/cinza volante de 0,78 g Ca(OH)_2 / g de cinza volante.

Nesta condição foi possível determinar o consumo máximo de cal sem atingir o

consumo total da portlandita no sistema e, principalmente, a relação hidróxido de cálcio consumido *versus* o teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos). Esta relação permite estimar o teor de água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos) devido à atividade pozolânica no sistema cimentício pozolânico (cimento + cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada – ver Capítulo 6).

A Tabela 2.1 mostra as proporções de mistura utilizadas para análise da atividade pozolânica da cinza volante na ausência de cimento portland.

Tabela 2.1 – Proporção de mistura das pastas pozolânicas, em massa.

Pastas	Cal hidratada (%)	Hidróxido de cálcio p.a. (%)	Cinza volante (%)	Relação água/sólidos (kg/kg)
Mistura 1	22	---	78	0,45
Mistura 2	---	45	55	0,60

2.2.1.1 Moldagem dos corpos-de-prova

A pasta de cal hidratada e cinza volante foi misturada em agitador mecânico durante 10 minutos após a completa adição dos materiais sólidos à água. O tempo transcorrido na adição dos sólidos não excedeu 2 minutos. Após a homogeneização, a pasta foi lançada em moldes cilíndricos de dimensões ϕ 5 x 10 cm, adensada com soquete metálico, e os moldes, cobertos com placas de vidro. Transcorridos 6 dias, idade em que a pasta encontrava-se no estado endurecido, os corpos-de-prova foram desmoldados e estocados em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até as idades de ensaio.

A pasta com reagente p.a. e cinza volante, misturada do mesmo modo, foi lançada em moldes plásticos cilíndricos de dimensões ϕ 3 x 5 cm, com tampa, e estocada em ambiente seco e isento de anidrido carbônico, ou seja, em dessecador a vácuo com sílica-gel e hidróxido de bário. A maior relação água/sólidos foi adotada por não haver cura úmida da pasta e para evitar a falta de água durante as reações de hidratação, pois em ambiente sob vácuo pode haver perda de água para o meio, já que os moldes não eram estanques.

2.2.2 Simulação do efeito físico da cinza volante na hidratação do cimento

A cinética de hidratação das fases do cimento é alterada quando partículas inertes, de dimensão similar ou inferior às partículas do ligante, são inseridas no sistema cimentício (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). As finas partículas do material inerte propiciam pontos extras de nucleação, com precipitação de hidratos sobre a superfície dos grãos do filler, além do próprio cimento.

O efeito físico sobre as reações de hidratação pode ser observado pela utilização de

filler quartzoso (material inerte) em substituição parcial ao cimento. Este filler, obtido pela moagem do resíduo da areia normal brasileira até assemelhar-se à distribuição granulométrica acumulada da cinza volante, substituiu, em massa, 50% do cimento CP V – ARI. A Figura 2.3 apresenta a distribuição granulométrica do filler quartzoso e da cinza volante, observando-se que o material inerte é mais fino que a pozzolana.

Figura 2.3 – Distribuição granulométrica a laser do filler quartzoso e da cinza volante.

A Tabela 2.2 apresenta as proporções de mistura, em massa, das pastas utilizadas para avaliar o efeito físico de material inerte na hidratação do cimento.

Tabela 2.2 – Proporção de mistura das pastas de referência e com material inerte, em massa.

Pastas	Cimento (%)	Filler quartzoso (%)	Relação água/sólidos (kg/kg)
CP V – ARI	100	---	0,45
CP V + Filler	50	50	0,45

Na pasta com cimento e filler quartzoso, ao manter a relação água/sólidos constante, a relação água/cimento passou a ser 0,90 e, por consequência, a estrutura hidratada formada será mais porosa, com repercussão direta sobre a resistência à compressão do sistema, o que será discutido na análise dos resultados.

A cinza volante e o filler quartzoso são materiais de natureza distinta e, sobretudo, com morfologia e área específica BET diferentes. Portanto, o efeito físico do filler quartzoso na cinética de hidratação do cimento não pode ser extrapolado para a pozzolana. A abordagem a ser dada a este assunto restringe-se a quantificar as alterações na evolução das reações de hidratação do cimento e mensurar as alterações microestruturais ocorridas quando na presença de material inerte.

Moldagem dos corpos-de-prova

Os materiais foram misturados em agitador mecânico durante 10 minutos após a completa adição dos sólidos à água. O tempo transcorrido para adição dos sólidos não excedeu 2 minutos. Misturadas, as pastas foram lançadas em moldes cilíndricos de dimensões ϕ 5 x 10 cm, adensadas com soquete metálico e tampadas com placa de vidro. Após 24 horas, foram desmoldadas e estocadas em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até as idades de ensaio.

2.2.3 Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada

O uso de alto teor de cinza volante em substituição parcial ao cimento diminui o teor remanescente de portlandita na matriz (TAYLOR, 1997; ZHANG; SUN; YAN, 2000), aumenta o teor de hidratos em relação à proporcional quantidade de cimento na pasta e altera a distribuição do diâmetro dos poros. As alterações microestruturais decorrentes da utilização de alto teor de cinza volante normalmente melhoram o desempenho da matriz frente à ação dos mais variados agentes agressivos a que estará exposta, porém, aumenta a susceptibilidade à carbonatação (HELENE, 1993).

A norma NBR 5736/91⁶ permite a substituição, em massa, de 50% de cimento (clínquer + sulfato de cálcio) por cinza volante na composição de cimento portland pozolânico, designado pela sigla CP IV. Com a evolução da hidratação deste cimento, a portlandita produzida pelas reações da alita (C_3S) e belita (C_2S) é gradualmente consumida pela atividade pozolânica da cinza volante na formação de compostos hidráulicos, semelhantes aos do cimento, resultando em teor remanescente de portlandita, normalmente, inferior a 40% do teor presente na pasta de referência (cimento sem adições), aos 91 dias (ZHANG; SUN; YAN, 2000).

Com o objetivo de aliar os benefícios da atividade pozolânica da cinza volante, em material cimentício pozolânico, com um maior teor remanescente de hidróxido de cálcio na pasta hidratada, propõe-se a adição de cal hidratada no sistema. Esta adição visa aumentar o baixo teor de portlandita devido à menor quantidade de cimento e à quantidade consumida na interação cal/pozolana.

A pasta de cimento ARI, tomada como referência, permite a substituição por alto teor (50% em massa) de cinza volante, na composição de material cimentício pozolânico, por apresentar maior quantidade de clínquer e pequeno teor de filler calcário (< 5,0%).

Na pasta com 50% de cimento ARI e 50% de cinza volante foi adicionada cal hidratada

⁶ NBR 5736/91 – item 3.1.3 O teor de materiais pozolânicos secos deve estar compreendido entre 15% e 50% da massa de aglomerante.

(lote 1) em teor de 20% sobre a massa de material cimentício (cimento + cinza volante). A normalização deste sistema para 100% resulta na proporção de mistura com 42% de cimento ARI, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada.

A hidratação do cimento CP V – ARI, após 91 dias, produziu 22% de portlandita (ver Figura 2.2). Na pasta com cimento, cinza volante e cal hidratada, o teor de portlandita devido às reações do cimento, aos 91 dias, será de 9,2% (teórico). A adição de cal hidratada (lote 1), com 73,94% de hidróxido de cálcio na sua composição química, insere no sistema 11,8% de portlandita, totalizando 21%. Portanto, o teor remanescente de portlandita, teórico, passa a ser quase idêntico ao da pasta de referência, com cimento ARI.

Com a evolução das reações de hidratação, parte da portlandita será consumida pela interação cal/pozolana, diminuindo a sua quantidade na pasta, ou seja, o teor remanescente será menor que o da pasta de referência, porém, será mantido acima do teor presente na pasta com cimento e cinza volante, sem a adição de cal.

A eficiência da adição de cal hidratada na reposição parcial da portlandita em pasta com alto teor de substituição de cimento por cinza volante foi estudado nas misturas apresentadas na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 – Proporção de mistura das pastas de referência e pozolânicas, em massa.

Pastas	Cimento (%)	Cinza volante (%)	Cal Hidratada (%)	Relação água/material cimentício* (kg/kg)
CP V – ARI	100	---	---	0,45
CP V + CV [#]	50	50	---	0,45
CP V + CV + Cal	42	42	16	0,45

* Material cimentício – cimento portland + cinza volante.

[#] CV – cinza volante

A cal hidratada não foi considerada como material cimentício por se tratar de uma adição à pasta, não sendo sua massa utilizada na determinação da quantidade de água de mistura.

Os corpos-de-prova foram moldados de acordo com a descrição no item 2.2.2.

2.2.4 Métodos de ensaio

Preparação das amostras para os ensaios microestruturais

Os corpos-de-prova de todas as pastas, nas respectivas idades de ensaio, foram rompidos na região central, extraindo-se cubos com 1,5 cm de lado, aproximadamente, conforme ilustra a Figura 2.4, para os ensaios termogravimétricos, difração de raios X e porosimetria por intrusão de mercúrio. As bordas foram desprezadas para evitar qualquer

interferência nos resultados do fluido desmoldante e de eventual carbonatação.

Figura 2.4 – Detalhe da preparação das amostras destinadas aos ensaios microestruturais.

A pasta de hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante, por ter sido lançada em molde plástico de menor dimensão, não foi desmoldada. As amostras analíticas, nas idades de ensaio, foram obtidas pelo rompimento do corpo-de-prova na região central, sem desprezar as bordas, já que não houve aplicação de fluido desmoldante neste caso.

Paralisação da hidratação

As amostras analíticas, nas respectivas idades de ensaio, foram congeladas em nitrogênio líquido e posteriormente estocadas em freezer com temperatura inferior a -30°C , para a paralisação da hidratação.

Secagem das amostras

A retirada da água livre, adsorvida e parte da água interlamelar, congelada na estrutura da pasta, foi realizada por sublimação da água, liofilização, onde há mudança do estado sólido para ao estado gasoso, sem passar pelo estado líquido, através do controle da temperatura e pressão reduzida aplicadas à amostra. Depois de liofilizadas, as amostras contêm água quimicamente combinada como hidratos e uma parcela de água interlamelar, as quais serão determinadas por termogravimetria para acompanhar a evolução da hidratação dos sistemas.

A liofilização foi realizada em equipamento da marca Terroni Fauvel modelo LC 1500, com temperatura do condensador de -50°C e vácuo final de $1\ \mu\text{m Hg}$ (1 micrometro de mercúrio), durante o período de 16 horas. Após 1 hora do início da liofilização, foi acionado o aquecimento das plataformas do equipamento, atingindo-se a temperatura de 35°C , com o

intuito de acelerar a sublimação. O aquecimento seguia o ciclo de 20 segundos ligado e 40 segundos desligado e, embora a resistência apresentasse temperatura de 35°C, as amostras não superavam 25°C, o que foi acompanhado por termômetro de infravermelho. Esse cuidado foi observado para não interferir na faixa de temperatura das perdas de massa determinadas por termogravimetria, a qual tem início em 30°C.

As amostras, após a liofilização, acondicionadas em tubos de filme fotográfico, foram estocadas em dessecador com sílica gel até o momento dos ensaios microestruturais.

Termogravimetria

A termogravimetria determina a perda de massa da amostra liofilizada em função da temperatura. As parcelas de perda de massa, conforme a faixa de temperatura, são atribuídas à decomposição térmica dos hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio), à desidratação do hidróxido de cálcio e à volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio. Portanto, esta técnica viabiliza acompanhar a evolução da hidratação em função do tempo, por determinação das perdas de massa decorrentes dessas reações térmicas.

A amostra liofilizada foi moída em almofariz e peneirada nas peneiras com abertura de malha de 150 µm e 75 µm. A eventual fração retida na peneira de 150 µm foi novamente moída e peneirada até a completa passagem nesta peneira. A fração passante na peneira de 75 µm foi descartada, adotando-se a fração passante na peneira de 150 µm e retida na peneira de 75 µm como amostra para o ensaio de perda de massa em balança termogravimétrica NETZSCH modelo STA 409 PG.

Como condição de ensaio foi utilizado gás nitrogênio 5.0 analítico para proceder à proteção da balança (fluxo de 20 mL/minuto) e a purga dos gases volatilizados (fluxo de 60 mL/minuto). A taxa de aquecimento foi de 10°C/minuto entre 30°C e 1.000°C, em cadinho de alumina, com volume de 3,4 mL, sem tampa.

A massa das amostras foi mantida em 1 grama, de forma a padronizar o ensaio e evitar distorções decorrentes da diferente quantidade de massa, o que pode repercutir na difusão da água e do dióxido de carbono através da estrutura porosa da amostra, ocasionando o deslocamento dos picos referentes à taxa de perda de massa.

Difração de raios X

A difração de raios X identifica os compostos formados durante a hidratação e também os compostos cristalinos que compõem os materiais, como o quartzo, presente na cinza volante e no filler quartzoso.

Os difratogramas foram coletados em amostras liofilizadas e moídas até a completa passagem na peneira de abertura de malha de 75 μm . A massa preparada de cada amostra foi, no mínimo, de 4 gramas.

As amostras, finamente moídas, foram prensadas manualmente em porta-amostra de 27 mm de diâmetro. Os difratogramas foram coletados em equipamento PANALYTICAL X'Pert MPD com detector X'Celerator. As medidas foram realizadas entre 5° e 75° 2 θ , com passo angular de 0,02° 2 θ e tempo por passo de 10 segundos. Para as análises empregou-se tubo com anodo de cobre LLF, 45 kV / 40 mA, com fenda divergente de 1/2°. A rotação das amostras foi de 30 rpm.

Porosimetria por intrusão de mercúrio

A determinação da distribuição do diâmetro de poros das pastas, nas diferentes idades de interesse, foi realizada em porosímetro da marca Micromeritics, modelo Autopore III 9420, capaz de aplicar uma pressão máxima de intrusão de mercúrio de 414 MPa e detectar um diâmetro mínimo de 3 nm. Como condição de ensaio foi utilizada tensão superficial de mercúrio de 0,485 N/m, densidade de 13,5335 g/cm³ e ângulo de contato mercúrio/sólido de 130°.

A massa das amostras, previamente liofilizadas, foi de aproximadamente 1,0 grama para adequar o volume intrudido com os limites de precisão da haste de mercúrio do penetrômetro.

Calor de Hidratação

O calor de hidratação quantifica a taxa de liberação de calor devido às reações de hidratação do material cimentício ensaiado, ou seja, acompanha a cinética das reações de hidratação.

O ensaio foi realizado em calorímetro de condução JAF 96 da Wexham Developments, com amostra de 10 gramas de sólidos (12 gramas quando foi adicionada cal hidratada) e 4,5 gramas de água deionizada. Com auxílio de sistema de aquisição de dados, o calor de hidratação foi registrado a cada 3 minutos, durante 72 horas.

As amostras foram misturadas manualmente em saco plástico durante 2 minutos. Após a mistura, o saco plástico contendo a amostra foi colocado dentro do porta-amostra grande, o qual foi inserido no calorímetro (cilindro de acrílico com os sensores). O conjunto foi imerso no sistema de banho (água) com temperatura de 22,5°C, previamente estabilizada.

Tempo de pega

O tempo de início de pega determina o momento em que iniciou o enrijecimento da estrutura hidratada da pasta. O fim de pega, o momento de início do estado endurecido.

Este ensaio foi realizado seguindo as recomendações da norma NBR 11581/91 (NBRNM 65/03). As pastas ensaiadas não atenderam à exigência quanto à consistência normal, pois foram ensaiadas na relação água/material cimentício utilizadas no ensaio de calor de hidratação para permitir relacionar ambos os resultados.

Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão do sistema pozolânico composto por 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante foi realizado em prensa hidráulica EMIC, modelo DL 10.000, com célula de carga de 10 toneladas e taxa de aplicação de carga de 50 N/s.

As demais pastas, contendo cimento, foram ensaiadas em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, com taxa de aplicação de carga de 330 N/s, na escala de 20 toneladas. Uma rótula de dimensão idêntica ao corpo-de-prova (± 6 cm de diâmetro) foi utilizada para minimizar as cargas excêntricas oriundas dos pratos da prensa, que são de dimensões bastante superiores aos corpos-de-prova ensaiados, conforme pode ser observado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Detalhe da rótula utilizada para romper os corpos-de-prova (meramente ilustrativo – corpo-de-prova sem capeamento).

Os corpos-de-prova, nas idades de ensaio, foram capeados com enxofre, logo após a retirada da câmara úmida e, na seqüência, ensaiados.

A moldagem das pastas em moldes cilíndricos de dimensões $\phi 5 \times 10$ cm foi adaptado do procedimento descrito para a determinação da resistência à compressão de cimento portland (NBR 7215/96), baseado em proporção de mistura padrão com areia normal

brasileira e relação água/cimento fixa.

Para evitar a excessiva sedimentação das pastas, foi feito um controle na mistura menos fluida, ou seja, na pasta com cimento, cinza volante e cal hidratada, na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) = 0,45, o que resulta em uma relação água/sólidos = 0,38, já que a cal hidratada não foi considerada na determinação da quantidade de água de mistura. Esta pasta, a mais crítica em termos de demanda de água devido à grande área específica BET da cal hidratada, mostrou consistência adequada para a sua moldagem. Portanto, este critério foi adotado para fixar a relação água/material cimentício utilizada no estudo das pastas.

A pasta com cimento e filler apresentou a menor consistência dentre as pastas investigadas quando misturada na relação água/material cimentício (cimento + filler quartzoso) = 0,45 devido à pequena área específica BET do material inerte utilizado, favorecendo a sedimentação das partículas no estado fresco. Contudo, a dispersão dos resultados de resistência à compressão, apresentados no Apêndice 2, e a análise visual dos corpos-de-prova rompidos não evidenciaram influência significativa deste efeito.

2.2.5 Síntese do planejamento experimental do estudo em pasta

Os ensaios realizados nos sistemas pozolânicos para avaliar o consumo máximo de cal pela cinza volante, a alteração microestrutural e a resistência à compressão são apresentados na Figura 2.6. A finalidade a que se destina cada ensaio é apresentada, sucintamente, de acordo com a respectiva técnica utilizada própria da ciência dos materiais.

¹ Idades de ensaio: pasta com 22% de cal hidratada + 78% de cinza volante – 7; 14; 28; 56 e 77 dias

pasta com 45% de hidróxido de cálcio p.a. + 55% de cinza volante – 7; 28; 56; 114; 154; 182 dias

* Realizado somente na pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante – idades: 7; 14; 28; 56; 77 e 84 dias

Figura 2.6 – Ensaio realizados nos sistemas pozolânicos.

O detalhamento dos ensaios realizados nas pastas de cimento contendo material inerte ou cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, está na Figura 2.7.

¹ Idades de ensaio: 1; 3; 7; 28; 56; 91; 182 dias

* Realizado na pasta de cimento ARI e na pasta composta por cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada

Figura 2.7 – Ensaio realizados nas pastas cimentícias.

2.3 Planejamento experimental do estudo em concreto

A durabilidade dos concretos depende, sobretudo, das características microestruturais da matriz cimentícia que atua como agente ligante dos agregados. Há diferentes formas de alterar a microestrutura desta matriz, sendo a variação da relação água/material cimentício a mais comumente empregada. Contudo, a composição deste material ligante vem sofrendo modificações ao longo do tempo, passando a incorporar pozolanas, fillers e materiais com propriedades cimentícias, como a escória granulada de alto forno, em conjunto com o clínquer e sulfato de cálcio.

Estas adições minerais no cimento portland alteram a cinética de hidratação e a evolução da microestrutura, repercutindo diretamente nas propriedades intrínsecas de durabilidade do material, no estado endurecido, frente aos mais variados agentes agressivos a que estará exposto o concreto.

A substituição, em massa, de 50% de cimento ARI por cinza volante torna o concreto mais susceptível à carbonatação, ou seja, a neutralização da solução intersticial ocorre mais

rapidamente, aumentando a profundidade carbonatada em comparação ao concreto de referência sem adição (JIANG; LIU; YE, 2004; KAYYALI; HAQUE, 1988; KHAN; LYNSDALE, 2002; KHUNTHONGKEAW; TANGTERMSIRIKUL; LEELAWAT, 2006; PAPADAKIS, 2000; PAULETTI, 2004; SISOMPHON; FRANKE, 2007; STUMPP, 2003; VAGHETTI, 2005; VENQUIARUTO, 2002). O menor teor remanescente de portlandita, devido ao consumo por atividade pozolânica da cinza volante, é um dos fatores que propicia maior profundidade de interação do anidrido carbônico com a pasta hidratada (HELENE, 1993; ISAIA; GASTALDINI, 2006). Outro fator importante é a microestrutura da camada de cobrimento formada pelas reações de hidratação que, no concreto com cimento e cinza volante, difere do concreto com cimento sem adições.

Com o objetivo de melhorar o desempenho do concreto com alto teor de cinza volante frente à carbonatação, propõe-se adicionar cal hidratada ao concreto. Esta adição aumenta o teor residual de portlandita e tem repercussão sobre a estrutura hidratada formada.

Mira; Papadakis e Tsimas (2002) relatam menor profundidade de carbonatação pela adição de cal hidratada em teor de até 25% (em massa) sobre a massa de material cimentício (cimento portland + cinza volante) em concretos executados com cimento CP IV (CEM II 32,5 de acordo com a norma EN-197 – teor máximo de cinza volante de 35%) e com a substituição de 20% de cimento por cinza volante. “Os resultados são positivos para o uso de cal hidratada como uma adição no concreto, quando é incorporado material pozolânico na proporção de mistura”.

Isaia e Gastaldini (2006) mostram que, em igualdade de resistência à compressão, o concreto com substituição, em massa, de 50% de cimento ARI por cinza volante, resulta em maior coeficiente de carbonatação em relação ao concreto de referência. A adição de cal hidratada, em teor de 15% sobre a massa de material cimentício (cimento + cinza volante), diminui o coeficiente de carbonatação, porém, o mantém acima do concreto de cimento ARI.

Os projetos de engenharia são pautados quase que exclusivamente na resistência à compressão do concreto, embora o meio acadêmico venha disseminando a importância em dar relevância às questões de durabilidade. Neste contexto, o estudo em concreto procurou comparar concretos de mesma resistência à compressão (55 MPa aos 91 dias), moldados com diferentes materiais ligantes, e traçar um panorama de desempenho frente à carbonatação acelerada e às características microestruturais da camada de cobrimento.

Neste estudo foram comparados: o concreto de referência, moldado com cimento portland de alta resistência inicial, CP V – ARI, conforme a NBR 5733/91; um segundo concreto, em que 50% do cimento ARI foi substituído por cinza volante, em massa; e um terceiro, com adição de 20% de cal hidratada, em massa, sobre a massa de material cimentício (cimento + cinza volante) do segundo concreto.

A moldagem foi feita nas relações água/material cimentício (cimento + cinza volante)

0,35; 0,50 e 0,65, obtendo-se as respectivas curvas de Abrams nas idades de 28 e 91 dias. As curvas de Abrams, que relacionam a resistência à compressão, aos 91 dias, em função da relação água/material cimentício, foram utilizadas para determinar as respectivas relações água/material cimentício dos concretos para se obter uma resistência à compressão de 55 MPa.

A resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias foi estabelecida por caracterizar um concreto de alto desempenho e demandar relações água/material cimentício entre 0,40 e 0,55, nos diferentes concretos, para atingir a resistência à compressão desejada (ver Figura 2.11). Relações água/material cimentício maiores que 0,55 propiciam diminuição da qualidade da matriz, com aumento da porosidade e da interconectividade da rede capilar e, em consequência, menor durabilidade (AİTCIN, 2000). Portanto, o patamar de resistência à compressão de 55 MPa retrata concretos com características microestruturais apropriadas para desempenhar elevada durabilidade, principalmente quando exposto à ação do anidrido carbônico.

2.3.1 Parâmetros utilizados na proporção de mistura dos concretos

2.3.1.1 Teor de argamassa seca

A determinação do teor de argamassa seca foi realizada pelo aumento gradativo da quantidade de material cimentício, agregado miúdo e água de forma a manter constante a relação água/material cimentício e a quantidade de água por metro cúbico de concreto (relação água/material seco), seguindo as recomendações de Helene e Terzian (1992).

A quantidade de argamassa seca foi determinada quando se preencheu os vazios do agregado graúdo, conferindo uma adequada trabalhabilidade ao concreto, sem causar segregação. Para os materiais empregados nesta pesquisa, obteve-se um teor adequado de argamassa seca de 52%, tomado como um dos critérios de proporcionamento das misturas.

2.3.1.2 Quantidade de água de mistura

Em um sistema concentrado composto por material inerte (agregados), material reativo (cimento, cinza volante, cal hidratada) e água, pressupõe-se que a porosidade inicial refere-se ao volume de água adicionado para preencher os espaços entre os grãos e conferir trabalhabilidade ao concreto. Por exemplo, ao propor a execução de um concreto com 200 litros/m³, pode-se dizer que a porosidade inicial teórica é de 20% (SHI, 2001) que, com a evolução da hidratação é gradualmente reduzida, já que parte desta água é combinada na formação dos hidratos.

O objetivo primordial, em qualquer sistema cimentício que vise à menor porosidade possível, é adicionar um volume de água que satisfaça a demanda físico-química do material reativo, para que o mesmo desempenhe ao máximo sua função como agente ligante. Powers e Brownyard apud Taylor (1997) relatam que a quantidade de água necessária para a completa hidratação está entre 42 e 44% (22% de água não evaporável e 21% de água de gel), em relação à massa anidra do cimento portland. O excesso de água propicia a formação da rede de poros do material, o que tem influência direta nas propriedades de durabilidade e, portanto, deve ser evitado.

No concreto, a água é adicionada para propiciar a adequada hidratação do cimento e também conferir trabalhabilidade ao sistema. Portanto, sem a utilização de aditivo dispersante, há rápida aglomeração do cimento no meio aquoso, com aprisionamento de água, demandando maior volume de líquido para atingir a consistência desejada. Isto resulta em maior porosidade e interconectividade da rede capilar no estado endurecido. Além de aumentar a porosidade do sistema, os aglomerados acarretam uma microestrutura heterogênea da matriz cimentícia.

Para diminuir a heterogeneidade da microestrutura da matriz e reduzir a porosidade é necessário desaglomerar o material cimentício, o que disponibiliza maior quantidade de água, anteriormente aprisionada no interior dos aglomerados, para conferir trabalhabilidade ao concreto. Ao dispersar as partículas que estavam em contato quando aglomeradas, há maior área de interação do cimento com a água, aumentando a eficiência da hidratação dos grãos do material cimentício e, por consequência, uma microestrutura mais homogênea.

Os aditivos dispersantes viabilizam a desaglomeração do material cimentício, permitindo a execução de concretos com menor quantidade de água de mistura por metro cúbico, ou seja, com menor consumo de material cimentício.

Seguindo esta tendência, ensaios preliminares de trabalhabilidade mostraram a viabilidade da moldagem dos concretos com consumo aproximado de água de 160 litros/m³, em conjunto com o aditivo dispersante.

Estabelecida a quantidade de água a ser utilizada por metro cúbico de concreto (± 160 litros/m³), a relação água/materiais secos foi estimada da seguinte forma (equação 2.3):

$$H = \frac{\text{Água}_{\text{TOTAL}}}{\text{Densidade}_{\text{CONCRETO}} - \text{Água}_{\text{TOTAL}}} = \frac{160}{2350 - 160} = 7,3\% \quad \text{equação 2.3}$$

A massa específica teórica do concreto, no estado fresco, foi considerada como sendo 2.350 kg/m³.

Como parâmetro para determinação do proporcionamento de mistura dos concretos adotou-se a relação água/materiais secos de 7,0%.

2.3.2 Proporção de mistura unitária dos concretos, em massa

As curvas de Abrams, aos 28 e 91 dias, dos concretos com diferentes materiais aglomerantes foram obtidas pela moldagem nas relações água/material cimentício 0,35; 0,50 e 0,65. Convém salientar que apenas o cimento portland e a cinza volante foram considerados como materiais cimentícios para fins de cálculo, ou seja, no concreto onde houve adição de cal hidratada, sua massa não foi considerada na determinação da relação água/material cimentício.

As proporções de mistura unitária do concreto de referência, com cimento ARI, considerando o teor de argamassa de 52% e a relação água/material seco de 7,0%, são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Proporção de mistura unitária do concreto moldado com cimento CP V – ARI.

Material Cimentício (kg)	Agregado Total (kg)	Agregado Miúdo (kg)	Agregado Graúdo (kg)	Relação Água/Material Cimentício (kg/kg)
1,00	4,00	1,60	2,40	0,35
1,00	6,14	2,71	3,43	0,50
1,00	8,29	3,83	4,46	0,65

As proporções de mistura unitária apresentadas na Tabela 2.4 são válidas somente para o concreto de referência. Quando 50% deste cimento foi substituído por cinza volante, em massa, deve-se considerar o aumento de volume ocupado pela pozolana, devido à menor massa específica ($2,38 \text{ kg/dm}^3$) em relação ao cimento ($3,02 \text{ kg/dm}^3$), conforme apresentado na Figura 2.8.

Para manter o volume de argamassa constante nos concretos, o aumento de volume decorrente da substituição parcial do material cimentício foi diminuído no volume de areia, resultando em decréscimo no teor de argamassa, em massa, do concreto (ISAIA, 1995).

Figura 2.8 – Aumento de volume do material cimentício quando 50% do cimento ARI é substituído por cinza volante, em massa.

A Tabela 2.5 apresenta as proporções de mistura unitária para o concreto em que há substituição de 50% de cimento por cinza volante.

Tabela 2.5 – Proporção de mistura unitária do concreto que contém cimento portland CP – ARI e cinza volante como material cimentício.

Material Cimentício (kg)	Cimento Portland (kg)	Cinza Volante (kg)	Agregado Total (kg)	Agregado Miúdo (kg)	Agregado Graúdo (kg)	Relação Água/Material Cimentício (kg/kg)
1,00	0,50	0,50	3,88	1,48	2,40	0,35
1,00	0,50	0,50	6,03	2,60	3,43	0,50
1,00	0,50	0,50	8,17	3,71	4,46	0,65

A adição de cal hidratada, em teor de 20% sobre a massa de material cimentício (cimento + cinza volante), não altera as proporções de mistura unitária apresentadas na Tabela 2.5, porém, causa um decréscimo proporcional em todos os materiais, inclusive na água, para acomodar o volume ocupado pela cal hidratada, em um mesmo volume de referência de 1,0 m³.

2.3.3 Proporção de mistura dos concretos, em volume

As proporções de mistura, em massa, apresentadas na Tabela 2.4 e na Tabela 2.5, resultam nas proporções de mistura, em volume, apresentadas na Tabela 2.6.

A substituição, em massa, de 50% de cimento por cinza volante, resulta em aumento no volume de material cimentício, com conseqüente diminuição no volume de agregado miúdo, devido à correção volumétrica adotada, sem alterar o volume de agregado graúdo. Isso acarreta um decréscimo no volume total de agregado, ou seja, o concreto passa a ter uma argamassa com maior volume de pasta, conforme observado na Figura 2.9.

Tabela 2.6 – Proporção de mistura unitária dos concretos, em volume.

Concreto	Material Cimentício		Adição Cal Hidratada (dm ³)	Agregados			Relação Água/M. Cimentício (dm ³ /dm ³)
	Cimento Portland (dm ³)	Cinza Volante (dm ³)		Agregado Total (dm ³)	Agregado Miúdo (dm ³)	Agregado Graúdo (dm ³)	
CP V – ARI	1,00	---	---	4,55	1,82	2,72	1,06
	1,00	---	---	6,99	3,09	3,89	1,51
	1,00	---	---	9,42	4,36	5,06	1,96
CP V + CV [#]	0,50	0,63	---	4,41	1,69	2,72	0,93
	0,50	0,63	---	6,85	2,96	3,89	1,33
	0,50	0,63	---	9,29	4,23	5,06	1,73
CP V + CV + Cal	0,48	0,61	0,26	4,24	1,62	2,62	0,93
	0,48	0,61	0,26	6,66	2,88	3,78	1,33
	0,48	0,61	0,26	9,09	4,14	4,95	1,73

[#] CV – cinza volante

R – Concreto com 100% de cimento ARI

V – Concreto com 50% de cimento ARI + 50% de cinza volante

VC – Concreto com 50% de cimento ARI + 50% de cinza volante + 20% de cal hidratada (adição)

Figura 2.9 – Volume percentual de pasta nos concretos, em igualdade de relação água/materiais cimentícios.

Quando a cal hidratada foi adicionada, seu volume diminuiu proporcionalmente o volume de todos os materiais a fim de manter a mesma proporção de mistura do concreto com 50% de cimento + 50% de cinza volante. Embora não considerada na determinação da quantidade de água de mistura, a cal hidratada passa a compor a pasta e, por consequência, acarreta um aumento no teor de argamassa do concreto, já que parte do seu volume passou a ocupar uma parcela do volume anteriormente ocupado pelo agregado gráúdo. Portanto, conforme a Figura 2.9, o concreto com cal hidratada possui o maior volume de pasta em relação aos demais.

No concreto de referência e no concreto com cimento e cinza volante, o agregado gráúdo corresponde a 41% do volume total e no concreto com a adição de cal representa 40% do volume. O restante do volume é ocupado pela argamassa, de forma que o agregado miúdo complementa o volume da pasta apresentado na Figura 2.9.

A substituição, em massa, de 50% de cimento por cinza volante aumentou em 5%, em média, o volume de pasta, sem alterar o volume de argamassa. A adição da cal propiciou um aumento médio de 12% no volume de pasta e de 2% no volume de argamassa do concreto.

2.3.4 Proporção de mistura dos concretos

A Tabela 2.7 apresenta as quantidades de materiais por metro cúbico para a moldagem dos concretos nas relações água/material cimentício 0,35; 0,50 e 0,65.

Na água total de mistura foi subtraída a quantidade de água presente no aditivo dispersante, considerando que 70% da massa do aditivo refere-se à água. O teor de aditivo foi determinado em ensaios prévios de trabalhabilidade, a fim de conferir aos concretos um abatimento de 85 ± 10 mm (NBR 7223/82 – NBRNM 67/98).

Tabela 2.7 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto.

Concreto	a/mc (kg/kg)	Cimento Portland (kg/m ³)	Cinza Volante (kg/m ³)	Cal Hidratada (kg/m ³)	Agregado Miúdo (kg/m ³)	Agregado Graúdo (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
CP V – ARI	0,35	457	---	---	732	1.091	1,33 (0,29%)	159,06
	0,50	318	---	---	863	1.091	0,64 (0,20%)	158,55
	0,65	244	---	---	933	1.091	0,46 (0,19%)	157,67
CP V + CV [#]	0,35	229	229	---	678	1.091	2,00 (0,44%)	158,60
	0,50	159	159	---	826	1.091	0,79 (0,25%)	158,45
	0,65	122	122	---	905	1.091	0,61 (0,25%)	157,57
CP V + CV + Cal	0,35	220	220	88	651	1.061	4,08 (0,92%)	151,14
	0,50	155	155	62	803	1.061	1,77 (0,57%)	153,76
	0,65	119	119	48	886	1.061	1,11 (0,47%)	154,22

[#] CV – cinza volante

No concreto com cinza volante, com e sem a adição de cal, os materiais foram misturados previamente para garantir a homogeneização do material aglomerante.

2.3.4.1 Moldagem dos corpos-de-prova

A mistura dos concretos foi realizada colocando-se a brita na betoneira com 1/4 da água, adição gradual de material aglomerante, intercalado com água (2/4) conforme a necessidade e, por fim, porções do agregado miúdo com o restante da água (1/4). Esta etapa foi realizada, no máximo, em 5 minutos, momento em que o aditivo dispersante foi adicionado, aguardando-se cerca de 5 minutos para estabilização do seu efeito.

Na quantidade total de água foi deixada uma margem para eventual correção/redosagem do aditivo em relação ao teor determinado no ensaio prévio de trabalhabilidade. Não havendo necessidade de redosagem, o restante da água foi adicionado.

Realizado o ensaio de abatimento, o concreto foi lançado nos moldes cilíndricos (ϕ 10 x 20 cm) em duas camadas, e adensado em mesa vibratória, permanecendo em ambiente laboratorial por 24 horas. Após este período, foram desmoldados e estocados em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até as idades de ensaio (NBR 5738/03).

2.3.4.2 Resistência à compressão

Os concretos moldados nas três relações água/materiais cimentícios tiveram as resistências à compressão determinadas aos 28 e 91 dias (NBR 5739/07). Para tanto, uma série de três corpos-de-prova de cada proporção de mistura foi retirada da câmara úmida, nas idades de ensaio, tendo a base e o topo polidos. O ensaio foi realizado em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, na escala de 100 toneladas, com taxa de aplicação de carga de 3.300 N/s.

Os resultados médios de resistência à compressão estão apresentados na Tabela 2.8, juntamente com as equações de Abrams, que representam a resistência à compressão em função da relação água/material cimentício, para as diferentes idades de ensaio.

Tabela 2.8 – Resistência à compressão média dos concretos e equações de Abrams.

Concreto	a/mc (kg/kg)	Idade	Resistência à compressão (MPa)	Abrams	R ²
CP V – ARI	0,35	28 dias	76,0	$f_{28} = \frac{169,0}{9,9^x}$	0,99
		91 dias	81,7		
	0,50	28 dias	53,3	$f_{91} = \frac{181,1}{9,7^x}$	0,99
		91 dias	59,3		
	0,65	28 dias	38,5		
		91 dias	40,9		
CP V – ARI + Cinza Volante	0,35	28 dias	55,8	$f_{28} = \frac{152,7}{18,9^x}$	0,95
		91 dias	72,1		
	0,50	28 dias	31,6	$f_{91} = \frac{199,1}{19,7^x}$	0,92
		91 dias	38,7		
	0,65	28 dias	25,4		
		91 dias	33,5		
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	0,35	28 dias	52,4	$f_{28} = \frac{130,8}{14,6^x}$	0,94
		91 dias	69,6		
	0,50	28 dias	30,7	$f_{91} = \frac{157,8}{11,0^x}$	0,95
		91 dias	43,7		
	0,65	28 dias	25,6		
		91 dias	36,1		

Os resultados detalhados de resistência à compressão das diferentes proporções de mistura e a dispersão do ensaio, nas diferentes relações água/material cimentício, estão apresentados no Apêndice 4.

Na Figura 2.10 estão plotadas as curvas de resistência à compressão em função da idade e da relação água/material cimentício, obtidas pelas respectivas equações de Abrams.

A resistência à compressão dos concretos contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, foi sempre inferior à apresentada pelo concreto de referência, em ambas as idades, quando comparadas em igualdade de relação água/material cimentício.

O incremento na resistência à compressão, entre 28 e 91 dias, foi maior nos concretos com cinza volante. O concreto de referência sofreu um pequeno acréscimo na resistência

entre 28 e 91 dias, variando de 3 a 6 MPa, enquanto que o concreto com cimento e cinza volante apresentou maior incremento, com maior intensidade conforme a relação água/material cimentício diminui. Por ser a atividade pozolânica uma interação que demanda longo intervalo de tempo, fica evidente que a sua contribuição para a resistência à compressão requer maiores idades de hidratação. Com a adição da cal, observou-se o maior incremento na resistência à compressão dentre os concretos investigados, com incremento de 10 MPa na relação água/material cimentício 0,65 e 17 MPa na relação 0,35. Isso mostra que a adição de cal hidratada tem maior influência na resistência à compressão de concretos quanto maior a relação água/material cimentício.

Figura 2.10 – Resistência à compressão dos concretos aos 28 e 91 dias.

2.3.5 Proporção de mistura para resistência de 55 MPa aos 91 dias

A determinação das relações água/material cimentício para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade foi realizada pelo uso das respectivas equações de Abrams, conforme a Figura 2.11.

O uso da cinza volante em substituição parcial ao cimento requer a redução da relação água/material cimentício para atingir a mesma resistência à compressão na idade de interesse, com conseqüente aumento no consumo de material cimentício. Desta forma, para o concreto moldado com cimento ARI (referência), a relação água/material cimentício adotada foi de 0,52. No concreto com 50% de substituição do cimento por cinza volante, adotou-se uma relação água/material cimentício de 0,42 e, com a adição da cal, uma relação de 0,43.

Figura 2.11 – Resistência à compressão dos concretos aos 91 dias.

A Tabela 2.9 mostra as proporções de mistura dos concretos com diferentes materiais ligantes para a obtenção da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias.

Tabela 2.9 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade.

Legenda	a/mc (kg/kg)	Cimento Portland (kg/m ³)	Cinza Volante (kg/m ³)	Cal Hidratada (kg/m ³)	Aglom. TOTAL (kg/m ³)	Agregado Miúdo (kg/m ³)	Agregado Graúdo (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
CP V – ARI	0,52	306	---	---	306	875	1.091	0,60	158,5
CP V + CV [#]	0,42	190	190	---	380	760	1.091	1,05	158,7
CP V + CV + Cal	0,43	179	179	72	430	745	1.061	2,25	152,8

[#] CV – cinza volante

As proporções de mistura, apresentadas na Tabela 2.9, foram moldadas em corpos-de-prova cilíndricos (ϕ 10 x 20 cm), conforme os procedimentos descritos na NBR 5738/03, para acompanhamento da evolução da resistência à compressão nas idades de 7; 28 e 91 dias (NBR 5739/07). Estes mesmos concretos foram utilizados para a moldagem de vigas-protótipo destinadas à análise microestrutural da camada de cobrimento e à carbonatação acelerada. Maiores detalhes serão descritos nos itens respectivos a cada assunto.

2.3.6 Microestrutura da camada de cobrimento

2.3.6.1 Moldagem e preparação dos corpos-de-prova

Os concretos foram moldados em fôrmas metálicas de dimensões 15 x 15 x 60 cm. O lançamento ocorreu em três camadas, adensadas em mesa vibratória. A desmoldagem foi realizada 24 horas após a moldagem, e a cura úmida realizada em ambiente com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até completar 28 dias.

Nesta idade foram extraídos transversal e horizontalmente corpos-de-prova cilíndricos de dimensões ϕ 8 x 15 cm, conforme apresentado na Figura 2.12, com determinação da massa em condição saturada.

Figura 2.12 – Representação esquemática dos corpos-de-prova extraídos e posteriormente cortados em camadas⁷ para análise da microestrutura.

Após a extração dos corpos-de-prova, na face circular foi aplicada pasta de cimento, para sanar qualquer imperfeição, seguido de lixamento e aplicação de três demãos de verniz poliuretânico, o que impede a interação desta face com o ambiente. Estes corpos-de-prova foram submetidos ao pré-condicionamento seguindo as recomendações da RILEM TC 116 – PCD (RILEM, 1999).

Aos 91 dias de idade, os concretos foram cortados em camadas que representam o cobrimento do concreto (Figura 2.12). Com o auxílio de marreta e talhadeira, extraiu-se a argamassa contida entre os grãos do agregado graúdo, constituindo as amostras para os ensaios de termogravimetria, resíduo insolúvel e porosimetria das diferentes camadas do cobrimento.

⁷ No corte das camadas há aproximadamente 5 mm de espaçamento devido à espessura do disco de corte da serra.

2.3.7 Carbonatação acelerada

2.3.7.1 Moldagem e preparação dos corpos-de-prova

A moldagem, a desmoldagem, a cura, a extração e a determinação da massa em condição saturada dos corpos-de-prova foram realizadas como descrito no item 2.3.6.1. A pintura da face circular e o pré-condicionamento, seguindo as recomendações da RILEM TC 116 – PCD (RILEM, 1999), também foram realizados nestes corpos-de-prova. A representação esquemática da extração, selagem da face circular e da difusão de anidrido carbônico nos corpos-de-prova é apresentada na Figura 2.13.

Figura 2.13 – Representação esquemática dos corpos-de-prova extraídos para ensaio de carbonatação acelerada.

A carbonatação acelerada teve início após 91 dias da moldagem dos concretos que, após a cura úmida de 28 dias, foram pré-condicionados e mantidos selados até completar a idade requerida (91 dias).

Após a carbonatação acelerada durante 20 semanas, no corpo-de-prova carbonatado foi cortada uma fatia referente à profundidade de carbonatação, uma segunda, logo na sequência, com espessura de 1 cm, e uma terceira, no núcleo do concreto, também com 1 cm de espessura.

No corpo-de-prova não carbonatado, mantido selado sob vácuo após o pré-condicionamento, foi retirada uma fatia similar à da região carbonatada do concreto exposto ao anidrido carbônico.

A argamassa de cada fatia do concreto foi extraída com auxílio de marreta e

talhadeira, constituindo as amostras para os ensaios de termogravimetria, porosimetria e difração de raios X. Estes ensaios mostram o efeito da ação do anidrido carbônico na microestrutura do concreto.

2.3.8 Métodos de ensaio em concreto

Pré-condicionamento – RILEM TC 116 – PCD (1999)

O pré-condicionamento objetiva dotar os corpos-de-prova, por pré-secagem definida, de uma concentração média de umidade em equilíbrio com ambiente a $75 \pm 2\%$ de umidade relativa e temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e distribuição uniforme da água evaporável.

Os parâmetros do pré-condicionamento foram obtidos utilizando-se 2 corpos-de-prova. O conteúdo total de água evaporável foi determinado em um corpo-de-prova mantido em estufa, a 105°C , até a variação máxima de massa ser de 0,5 grama em intervalos de 24 horas.

O segundo corpo-de-prova foi triturado, utilizando-se como amostra a fração passante na peneira 6,3 mm e retida na peneira 2,4 mm. Uma amostra mínima de 500 gramas, depositada em uma bandeja, foi exposta em câmara climatizada, com umidade relativa de $75 \pm 2\%$ e temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, até a variação máxima de massa ser de 0,1 grama em intervalos de 24 horas. Na seqüência, a bandeja foi colocada em estufa a 105°C até atingir variação máxima de massa de 0,1 grama em intervalos de 24 horas.

A perda de massa requerida para cada corpo-de-prova durante a fase de pré-secagem, realizada em estufa ventilada a 50°C , foi calculada a partir da respectiva massa no fim no período de cura.

Para a fase de redistribuição de umidade, cada corpo-de-prova foi selado a vácuo e mantido em estufa a 50°C por um período mínimo de 14 dias. Previamente à preparação das amostras para o ensaio microestrutural da camada de cobrimento e ao ensaio de carbonatação acelerada, os corpos-de-prova, selados, foram mantidos em ambiente laboratorial (temperatura de 20°C) para resfriamento, por período de 24 horas.

Paralisação da hidratação

As amostras de argamassa extraídas do concreto foram congeladas em nitrogênio líquido e posteriormente estocadas em freezer com temperatura inferior a -30°C , para a paralisação da hidratação.

Secagem das amostras

A retirada da água livre, adsorvida e parte da água interlamelar, congelada na estrutura porosa da argamassa, foi realizada por liofilização. Maiores detalhes no item 2.2.4.

Termogravimetria

A determinação da perda de massa foi realizada conforme descrito no item 2.2.4, porém, a amostra de argamassa liofilizada, após moagem, foi peneirada somente na peneira de abertura de malha de 150 μm , até a completa passagem do material. O peneiramento na peneira de 75 μm foi descartado por propiciar separação das fases, ou seja, grande parte do agregado miúdo fica retido nesta peneira, enquanto a maior parcela do material cimentício compõe a fração passante.

Difração de raios X

Os difratogramas foram coletados como descrito no item 2.2.4, porém, o tempo por passo foi de 20 segundos.

Porosimetria por intrusão de mercúrio

A distribuição do diâmetro dos poros foi determinada de acordo com o descrito no item 2.2.4, salvo a massa média das amostras liofilizadas utilizadas, que foi de 2,0 gramas.

Resíduo insolúvel

As amostras de argamassa, extraídas das diferentes camadas do cobrimento dos concretos, após a liofilização, foram moídas até a completa passagem na peneira de abertura de malha de 150 μm . Estas amostras, de massa inicial determinada, foram tratadas inicialmente em ácido clorídrico, na proporção 1:50 e, posteriormente, lavadas com solução carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 20%, para a solubilização dos compostos hidratados. Após a filtragem, o resíduo foi calcinado a 1.000°C, resfriado, pesado e calculado como resíduo insolúvel por diferença de massa. Este valor representa o agregado miúdo da argamassa extraída do concreto e a parcela de resíduo insolúvel do cimento portland de alta resistência inicial.

Nos concretos com cinza volante, uma parte do resíduo insolúvel é constituída pela própria pozolana que, após a hidratação, tem apenas uma parcela da sua fração vítrea

consumida por atividade pozolânica. Portanto, neste caso, considerou-se que o resíduo insolúvel é constituído pelo agregado miúdo, fração cristalina da cinza volante e parte da fração vítrea que não reagiu. A adição da cal hidratada também contribui com parte do resíduo insolúvel, pois há uma parcela residual na composição da cal, além do hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio.

Carbonatação acelerada

A carbonatação acelerada foi realizada em câmara climática com controle de umidade relativa, mantida em $75 \pm 2\%$, e de temperatura, mantida entre $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. A concentração de anidrido carbônico foi de 5,0%, em volume.

Profundidade de carbonatação

A profundidade da interface de alcalinidade foi visualizada pela aspersão de solução de fenolftaleína, seguindo as recomendações da RILEM CPC – 18 (1988), após o corte transversal e a ruptura longitudinal dos corpos-de-prova. As superfícies ensaiadas foram fotografadas e tiveram as dimensões, largura e altura, determinadas por paquímetro digital.

As fotos foram inseridas no programa AutoCAD e redimensionadas para o tamanho real. Na seqüência, foi delimitada a interface de alcalinidade e a superfície do corpo-de-prova. Com o auxílio das ferramentas do AutoCAD e da rotina desenvolvida em AutoLISP (DALLA LANA, 2005), a profundidade de carbonatação foi automaticamente determinada, a cada milímetro, gerando um arquivo de dados para análise no Microsoft Excel. A análise desta base de dados resultou na profundidade de carbonatação nas idades de exposição ao anidrido carbônico de 4, 8, 12, 16 e 20 semanas.

Resistência à compressão

A resistência à compressão dos concretos executados com proporção de mistura para apresentar 55 MPa aos 91 dias foi determinada em seis corpos-de-prova cilíndricos (ϕ 10 x 20 cm) aos 7; 28 e 91 dias. Nas idades de ensaio, uma série de corpos-de-prova de cada proporção de mistura foi retirada da câmara úmida, tendo a base e o topo polidos. O ensaio foi realizado em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, na escala de 100 toneladas, com taxa de aplicação de carga de 3.300 N/s.

2.3.9 Síntese do planejamento experimental do estudo em concreto

A Figura 2.14 mostra as etapas iniciais realizadas no estudo em concreto, que têm por objetivo determinar as relações água/material cimentício a serem utilizadas para a obtenção da resistência à compressão de 55 MPa, aos 91 dias, em concretos moldados com diferentes materiais aglomerantes.

Figura 2.14 – Etapas iniciais do planejamento experimental realizado em concreto.

Na Figura 2.15 está a seqüência de ensaios realizados para constatação da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, caracterização microestrutural da camada de cobrimento, determinação da profundidade de carbonatação em método acelerado e alteração microestrutural devido à ação do anidrido carbônico.

Figura 2.15 – Planejamento experimental realizado nos concretos com diferentes materiais aglomerantes, em igualdade de resistência à compressão.

2.4 Materiais empregados

2.4.1 Cimento

Foi empregado cimento portland de alta resistência inicial (CP V – ARI) em conformidade com a NBR 5733/91, de massa específica 3,02 kg/dm³, determinada por picnometria de gás hélio, área específica Blaine de 514 m²/kg (NBR 7224/96 – NBRNM 76/98) e área específica BET de 1,50 m²/g (ASTM D 3663/03).

A análise da distribuição granulométrica das partículas do cimento foi realizada em equipamento Malvern MSS Mastersizer, com álcool isopropílico como meio dispersante. Na Figura 2.16 é apresentada a distribuição granulométrica a laser do cimento, estando os resultados estatísticos listados na Tabela 2.10.

Figura 2.16 – Distribuição granulométrica a laser do cimento.

Tabela 2.10 – Dados granulométricos percentuais do cimento.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MÁX}
Cimento CP V – ARI	2,74 μm	12,00 μm	34,39 μm	76,32 μm

Na Figura 2.16 observa-se que 95% das partículas do cimento têm dimensão inferior a 45 μm, o que representa um resíduo de 5% na peneira de malha 45 μm, sem resíduo na peneira de malha 75 μm.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X, expressos em óxidos percentuais, são apresentados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Análise química por fluorescência de raios X do cimento.

Material	Valor percentual (%)							
	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	PF
Cimento	64,80	17,10	4,60	3,68	3,05	0,91	0,72	4,06

A caracterização por difração de raios X utilizou equipamento e condições de ensaio como descrito no item 2.2.4. O difratograma interpretado é apresentado na Figura 2.17 e, na Tabela 2.12, estão listadas as fases identificadas, obtidas por comparação com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data, apresentando-se o respectivo código de referência das fichas.

Além das principais fases anidras do cimento, foi identificada a presença de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) e de silicato de cálcio hidratado, decorrentes da hidratação com a umidade presente na atmosfera durante a estocagem. A singenita (K₂SO₄.CaSO₄.H₂O) não foi identificada já que seu teor está abaixo do limite de detecção do equipamento.

Figura 2.17 – Difração de raios X do cimento CP V – ARI anidro.

Tabela 2.12 – Compostos identificados no cimento CP V – ARI anidro.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
49-0442	Silicato Tricálcico	Ca_3SiO_5	---
49-1673	Silicato Dicálcico	Ca_2SiO_4	---
38-1429	Aluminato Tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	---
30-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5$	Brownmillerita
33-0311	Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	---
28-0775	Óxido de Cálcio	CaO	---
44-1481	Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
24-0027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
41-1451	Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado	$\text{Ca}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Etringita
29-0331	Silicato de Cálcio Hidratado	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Tobermorita 14 Å

A análise termogravimétrica (condição de ensaio – ver item 2.2.4), apresentada na Figura 2.18, destaca três principais faixas de perda de massa. A primeira, entre 30°C e 370°C, refere-se à decomposição do C-S-H, da gipsita, da etringita e da singenita (KOSMATKA et al., 2002). A segunda faixa, entre 370°C e 525°C, à decomposição da portlandita e, a terceira, entre 525°C e 1.000°C, à do carbonato de cálcio.

Na curva termogravimétrica derivada (DTG) é possível observar que até 100°C há perda de massa referente à decomposição do C-S-H. Na faixa de temperatura entre 100°C e 225°C ocorre a decomposição da gipsita, com formação de hemidrato ($\approx 140^\circ\text{C}$) e, na sequência, de anidrita ($\approx 150^\circ\text{C}$), e a decomposição da etringita.

O teor de portlandita, determinado pela aplicação da equação 1 apresentada no item

2.2.1, resulta no valor de 1,19% ($4,11 \times 0,29\%$). A presença de portlandita se deve à hidratação da cal livre presente no cimento anidro identificada na DRX e à parcial hidratação da alita (C_3S) durante a estocagem.

Figura 2.18 – Termogravimetria do cimento CP V – ARI anidro.

O carbonato de cálcio do filler calcário se decompõe a partir de 525°C, com perda de massa referente ao anidrido carbônico de 2,15%. Com a aplicação da equação 2 apresentada no item 2.2.1, o teor de carbonato de cálcio no cimento anidro foi de 4,88% ($2,27 \times 2,15\%$). O teor máximo de filler calcário, o qual deve ser composto de, no mínimo 85% de carbonato de cálcio, adicionado ao cimento foi de 5,74%.

2.4.2 Cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a.

A cal hidratada utilizada na pesquisa provém de 2 lotes distintos, porém, de mesmo fabricante. A caracterização dos lotes (referenciados por lote 1 e lote 2) difere em alguns ensaios, porém, a distribuição granulométrica a laser e a análise termogravimétrica foram realizados nas duas cals.

A massa específica, determinada por picnometria de gás hélio, foi realizada somente no lote 1, resultando em 2,26 kg/dm³. A área específica Blaine de 1.597 m²/kg (NBR 7224/96 – NBRNM 76/98) e área específica BET de 9,40 m²/g (ASTM D 3663/03) referem-se ao lote 2.

A distribuição granulométrica, realizada de forma idêntica à do cimento, da cal

hidratada (lote 1) está na Figura 2.19.

Figura 2.19 – Distribuição granulométrica a laser da cal hidratada (lote 1).

A Figura 2.20 mostra a distribuição granulométrica do lote 2.

Figura 2.20 – Distribuição granulométrica a laser da cal hidratada (lote 2).

Na Tabela 2.13 estão os diâmetros referentes aos percentuais de 10%, 50% e 90% das partículas, além do diâmetro máximo de ambos os lotes

Tabela 2.13 – Dados granulométricos percentuais da cales hidratadas.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MÁX}
Cal hidratada (lote 1)	1,82 μm	6,68 μm	18,01 μm	48,27 μm
Cal hidratada (lote 2)	1,89 μm	10,00 μm	51,18 μm	116,62 μm

A cal hidratada do lote 1 é mais fina que a cal do lote 2. O diâmetro referente a 10% das partículas é semelhante, assim como a dimensão relativa a 50%. No lote 2, a dimensão equivalente a 90% das partículas foi de 51,18 μm e, no lote 1, este valor foi de 18,01 μm . O diâmetro máximo observado no lote 1 foi inferior ao valor referente a 90% das partículas do lote 2, que tem 116,62 μm como dimensão da maior partícula. Estas diferenças físicas alteram a área específica Blaine/BET da cal e, portanto, o lote 1 provavelmente tem maior área específica que o lote 2.

A caracterização, por difração de raios X, da cal hidratada (lote 1) foi realizada nas mesmas condições descritas para o cimento (ver item 2.2.4). O difratograma interpretado está na Figura 2.21 e as fases identificadas estão na Tabela 2.14, com os respectivos códigos de referência das fichas utilizadas. Foram identificados o hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio, com ausência de compostos de magnésio.

Figura 2.21 – Difração de raios X da cal hidratada (lote 1).

Tabela 2.14 – Compostos cristalinos presentes na cal hidratada (lote 1).

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
44-1481	Hidróxido de Cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita
24-0027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita

A termogravimetria (condição de ensaio – ver item 2.2.4) mostrou diferenças na composição química das cales, conforme a Figura 2.22.

Figura 2.22 – Termogravimetria das cales utilizadas.

A primeira faixa de perda de massa até 350°C, com pico na DTG próximo a 80°C, se refere à água livre presente nas cales. A segunda faixa, entre 350°C e 610°C, com pico próximo a 520°C, se deve à decomposição da portlandita e, a terceira, acima de 610°C, à do carbonato de cálcio residual da matéria prima, após a calcinação, e eventual carbonatação ocorrida durante a estocagem.

O teor de portlandita e carbonato de cálcio nas cales foi obtido pela aplicação, respectivamente, das equações 1 e 2 apresentadas no item 2.2.1. A composição química da cal hidratada do lote 1 foi de 73,94% de portlandita ($4,11 \times 17,99\%$) e 18,27% de carbonato de cálcio ($2,27 \times 8,05\%$). No lote 2, o teor de portlandita foi de 59,76% ($4,11 \times 14,54\%$) e o teor de carbonato de cálcio de 31,71% ($2,27 \times 13,97\%$).

O teor de óxido de cálcio (CaO) quimicamente combinado como portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), nas respectivas cales, foi obtido através da equação 2.4:

$$\text{CaO} = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{56}{74} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,76 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \quad \text{equação 2.4}$$

CaO – teor de óxido de cálcio combinado como portlandita (%);

M_{CaO} – massa molecular do óxido de cálcio (56);

$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – massa molecular da portlandita (74);

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – teor de portlandita na cal hidratada (%).

A determinação do teor de óxido de cálcio (CaO) quimicamente combinado como carbonato de cálcio (CaCO_3) foi realizado pela aplicação da equação 2.5:

$$\text{CaO} = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \cdot \text{CaCO}_3 = \frac{56}{100} \cdot \text{CaCO}_3 = 0,56 \cdot \text{CaCO}_3 \quad \text{equação 2.5}$$

CaO – teor de óxido de cálcio combinado como carbonato de cálcio (%);

M_{CaO} – massa molecular do óxido de cálcio (56);

M_{CaCO_3} – massa molecular do carbonato de cálcio (100);

CaCO₃ – teor de carbonato de cálcio na cal hidratada (%).

A correção para a base de não voláteis do teor total de óxido de cálcio quimicamente combinado como portlandita e carbonato de cálcio foi realizada através da equação 2.6:

$$\text{CaO}_{\text{TOTAL}} = [\text{CaO}_{\text{Ca(OH)}_2} + \text{CaO}_{\text{CaCO}_3}] \frac{100}{M_{\text{Residual}}} \quad \text{equação 2.6}$$

CaO_{TOTAL} – teor total de óxido de cálcio combinado como portlandita e carbonato de cálcio (%);

CaO_{Ca(OH)₂} – teor de óxido de cálcio combinado como portlandita;

CaO_{CaCO₃} – teor de óxido de cálcio combinado como carbonato de cálcio;

M_{Residual} – massa residual após ensaio termogravimétrico até 1.000°C (%).

No lote 1, o teor de óxido de cálcio na portlandita foi de 56,2% e no carbonato de cálcio de 10,2%, totalizando 66,4% na composição da cal hidratada. O teor total de óxidos na base de não voláteis foi de 91,3%, superior ao valor preconizado pela NBR 7175/03. O limite de anidrido carbônico de 7% quando em depósito, exigido pela norma, não foi satisfeito, passando a cal hidratada a ser classificada como CH III.

No lote 2, o teor de óxido de cálcio na portlandita foi de 45,4% e no carbonato de cálcio de 17,8%, totalizando 63,2% na composição química. Na base de não voláteis, o teor total de óxidos foi de 90,4%, estando de acordo com a NBR 7175/03. O teor de anidrido carbônico de 13,97% classifica este lote como cal hidratada CH III.

O hidróxido de cálcio p.a. (analítico), com massa específica de 2,33 kg/dm³, determinada por picnometria de gás hélio, apresentou 95% de pureza (4,11 x 23,24% – ver equação 1 no item 2.2.1), conforme ensaio termogravimétrico (condição de ensaio – ver item 2.2.4) da Figura 2.23.

Figura 2.23 – Termogravimetria do hidróxido de cálcio p.a. (analítico).

2.4.3 Filler quartzoso

Filler quartzoso obtido pela moagem, em moinho de bolas, do resíduo da areia normal brasileira produzida pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, de massa específica $2,70 \text{ kg/dm}^3$, determinada por picnometria de gás hélio, área específica Blaine de $125 \text{ m}^2/\text{kg}$ (NBR 7224/96 – NBRNM 76/98) e área específica BET de $0,60 \text{ m}^2/\text{g}$ (ASTM D 3663/03).

A análise da distribuição granulométrica das partículas do filler foi realizada em equipamento Malvern MSS Mastersizer, com água deionizada como meio dispersante. A distribuição discreta e acumulada do tamanho das partículas, além dos diâmetros correspondentes à distribuição acumulada de 10%, 50% e 90% estão na Figura 2.24.

Figura 2.24 – Distribuição granulométrica a laser do filler quartzoso.

De acordo com a Figura 2.24, 73% das partículas do filler encontram-se abaixo de 45 μm e, 83% abaixo de 75 μm , o que representa um resíduo na peneira de abertura de malha de 75 μm de 17%.

A Tabela 2.15 mostra os resultados estatísticos da distribuição, incluindo o diâmetro máximo das partículas.

Tabela 2.15 – Dados granulométricos percentuais do filler quartzoso.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MAX}
Filler quartzoso	2,41 μm	20,93 μm	124,37 μm	258,95 μm

A caracterização, por difração de raios X, foi realizada de acordo com as condições de ensaio descritas no item 2.2.4, porém, com tempo por passo de 20 segundos.

A Figura 2.25 mostra o difratograma do filler, com a identificação das fases cristalinas obtidas por comparação com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data. Na Tabela 2.16 está a descrição dos compostos cristalinos e o respectivo código das fichas utilizadas na interpretação.

Figura 2.25 – Difração de raios X do filler quartzoso.

Tabela 2.16 – Compostos cristalinos presentes na cal hidratada.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
46-1045	Óxido de Silício	SiO_2	Quartzo
84-0710	Feldspato	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Feldspato
02-0051	Mica	$\text{K.Mg.Fe.Al.Si.O.H}_2\text{O}$	Mica

2.4.4 Agregado miúdo

Areia quartzosa foi utilizada como agregado miúdo, previamente peneirada em peneira com abertura de malha de 4,8 mm, utilizando-se a fração passante. Na sequência, a areia foi lavada para retirar os finos, principalmente do material argiloso, diminuindo assim a demanda de água de molhagem. A secagem foi realizada em estufa a 105°C por período de 24 horas e, após resfriada, estocada em caixa plástica com tampa para posterior utilização. A Tabela 2.17 apresenta as características físicas do agregado miúdo.

Tabela 2.17 – Características físicas do agregado miúdo.

Característica	Resultado	Norma
Diâmetro máximo	4,8 mm	NBR 7217/87 (NBRNM 248/03)
Módulo de finura	1,83	NBR 7217/87 (NBRNM 248/03)
Massa específica	2,65 kg/dm ³	NBR 9776/87 (NBRNM 56/03)
Massa unitária solta	1,72 kg/dm ³	NBR 7251/82
Porosidade no estado solto	35,3%	---

O ensaio granulométrico, segundo a NBR 7217/87 (NBRNM 248/03), classifica a areia como fina (Figura 2.26), pertencente à Zona 1. Na Tabela 2.18 estão os resultados estatísticos da distribuição.

Figura 2.26 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Tabela 2.18 – Dados granulométricos percentuais do agregado miúdo.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MÁX}
Areia quartzosa	0,17 mm	0,38 mm	1,01 mm	4,80 mm

2.4.5 Agregado graúdo

Rocha granítica britada foi utilizada como agregado graúdo, previamente peneirada, utilizando-se a fração passante na peneira de abertura de malha de 19,0 mm e retida na peneira de 6,3 mm. Posteriormente foi lavada, seca em estufa a 105°C por 24 horas e, após resfriamento, estocada em caixa plástica com tampa. A Tabela 2.19 apresenta as características físicas do agregado miúdo.

Tabela 2.19 – Características físicas do agregado graúdo.

Característica	Resultado	Norma
Diâmetro máximo	19,0 mm	NBR 7217/87 (NBRNM 248/03)
Módulo de finura	6,86	NBR 7217/87 (NBRNM 248/03)
Massa específica	2,66 kg/dm ³	NBR 9927/87 (NBRNM 53/03)
Absorção de água	0,84%	NBR 9927/87 (NBRNM 53/03)
Massa unitária solta	1,44 kg/dm ³	NBR 7251/82
Porosidade no estado solto	45,9%	---

A distribuição granulométrica (NBR 7217/87 – NBRNM 248/03) classifica o agregado graúdo como Brita 1. Na Figura 2.27 está a distribuição granulométrica do agregado graúdo e na Tabela 2.20 os resultados referentes aos diâmetros que representam 10%, 50% e 90% dos grãos da brita.

Figura 2.27 – Distribuição granulométrica do agregado graúdo.

Tabela 2.20 – Dados granulométricos percentuais do agregado graúdo.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MÁX}
Brita granítica	8,56 mm	13,11 mm	17,82 mm	19,00 mm

2.4.6 Aditivo dispersante

Como aditivo dispersante foi utilizado o Glenium 51, um superplastificante de base éter carboxílico modificado (policarboxilato). Segundo o fabricante, é isento de cloretos, com densidade variando entre 1,067 e 1,107 kg/dm³, teor de sólidos entre 28,5 e 31,5% da sua massa, e pH entre 5 e 7, em conformidade com a NBR 11768/92.

Sua dosagem recomendada é de 0,5 a 1,0 litro para cada 100 quilos de material cimentício, ou seja, entre 0,54% e 1,08%, adicionado ao concreto após a homogeneização prévia de todos os materiais.

2.5 Referências bibliográficas

AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: Pini, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers**. ASTM D 3663 – 03. United States, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Aditivos para concreto de cimento portland**. NBR 11768. Rio de Janeiro, 1992.

____. **Agregados – Determinação da absorção e da massa específica de agregado gráudo**. NBR 9937 (NBRNM 53). Rio de Janeiro, 2003.

____. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. NBR 7217 (NBRNM 248). Rio de Janeiro, 2003.

____. **Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman**. NBR 9776 (NBRNM 56). Rio de Janeiro, 2003.

____. **Agregado em estado solto – Determinação da massa unitária**. NBR 7251. Rio de Janeiro, 1982.

____. **Cal hidratada para argamassas – Requisitos**. NBR 7175. Rio de Janeiro, 2003.

____. **Cimento Portland de alta resistência inicial**. NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.

____. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1996.

____. **Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. NBR 11581 (NBRNM 65). Rio de Janeiro, 2003

____. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da área específica**. NBR 7224 (NBRNM 76). Rio de Janeiro, 1998.

____. **Cimento Portland pozolânico**. NBR 5736. Rio de Janeiro, 1991.

____. **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova**. NBR 5738. Rio de Janeiro, 2003.

____. **Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.

____. **Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento no tronco de cone**. NBR 7223 (NBRNM 67). Rio de Janeiro, 1998.

DALLA LANA E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal**. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese de Livre Docência, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1993.

HELENE, P. R. L., TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. 1 ed., São Paulo: Pini, 1992.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1995.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. **Critical analysis on HPC with very high contents of mineral additions (Part I). Mix proportion and carbonation**. IBRACON Materials Journal, Vol. 2, Number 1, p. 09 – 19, September, 2006.

JIANG, L.; LIU, Z.; YE, Y. **Durability of concrete incorporating large volumes of low-quality fly ash**. Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 8, p. 1467 – 1469, August 2004.

KAYYALI, O. A.; HAQUE, M. N. **Effect of carbonation on the chloride concentration in pore solution of mortars with and without flyash**. Cement and Concrete Research, Vol. 18, Issue 4, p. 636 – 648, July 1988.

KHAN, M. I.; LYNSDALE, C. J. **Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete**. Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 1, p. 123 – 131, January 2002.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. **A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete**. Construction and Building Materials, Vol. 20, Issue 9, p. 744 – 753, November 2006.

KOBAYAKAWA, M.; HANEHARA, S.; HWANG, K.; TOMOSAWA, F. **Pozzolanic reaction of fly ash cement system**. 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 736 – 746. Durban, South Africa. 11 – 16 may, 2003.

KOSMATKA, S. H.; KERKHOFF, B.; PARANESE, W. C.; MACLEOD, N. F.; MCGRATH, R. J. **Design and control of concrete mixtures**. EB101, 7th edition, Cement Association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 368 pages, 2002.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration**. Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 12, p. 1939 – 1947, December 2003.

MIRA, P.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. **Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete**. Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 5, p. 683 – 689, May 2002.

PAPADAKIS, V. G. **Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress**. Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 2, p. 291 – 299, February 2000.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.

RILEM **Measurement of hardened concrete carbonation depth**. RILEM CPC-18 Recommendation. Materials and Structures Journal, Vol. 21, Number 126, p. 453 – 456, 1988.

_____. **TC 116 – PCD: Permeability of concrete as a criterion of its durability. Final Report. Concrete durability – an approach towards performance testing.** Materials and Structures, Vol. 32, Number 3, p. 163 – 173, April, 1999.

_____. **TC 116 – PCD: Permeability of concrete as a criterion of its durability. Recommendations. Test for gas permeability of concrete.** Materials and Structures, Vol. 32, Number 3, p. 174 – 179, April, 1999.

SHI, C. **Studies on several factors affecting hydration and properties of lime-pozzolan cements.** Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 13, Issue 6, p. 441 – 445, November/December 2001.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. **Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials.** Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 12, p.1647 – 1653, December 2007.

STUMPP, M. J. **Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997.

VAGHETTI, M. A. O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais.** Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2005.

VENQUIARUTO, S. D. **A influência da finura e do teor de adições minerais na carbonatação do concreto.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2002.

ZHANG, Y. M.; SUN, W.; YAN, H. D. **Hydration of high-volume fly ash cement pastes.** Cement & Concrete Composites, Vol. 22, Issue 6, p. 445 – 452, December 2000.

3 Caracterização da cinza volante

3.1 Introdução

A utilização de cinza volante como material substituinte ao clínquer na composição de cimento portland pozolânico requer uma ampla caracterização das suas propriedades físico-químicas, a fim de melhor avaliar o seu efeito:

- a) Como aglomerante hidráulico, em condições propícias para que a fase vítrea seja solubilizada e sofra interação com o hidróxido de cálcio na formação de hidratos;
- b) Como material inerte, exercendo a função de material de enchimento – efeito filler;
- c) Como ponto preferencial de nucleação na formação dos compostos hidratados, contribuindo para a aceleração da hidratação do cimento, aumentando o calor máximo liberado no mesmo período de reação.

Quando finamente moída, a fase vítrea da cinza volante na presença de umidade reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias. O teor de fase vítrea bem como outros fatores intervenientes na cinética de reação da cinza volante ainda são pouco explorados.

Nesse contexto, a cinza volante tal qual como retirada dos precipitadores eletrostáticos foi caracterizada por diferentes técnicas próprias da ciência dos materiais (Figura 3.1), aplicadas na interpretação das propriedades de sistemas cinza volante/hidróxido de cálcio p.a., cinza volante/cal hidratada, cimento/cinza volante e cimento/cinza volante/cal hidratada.

A interpretação e correlação entre os resultados decorrentes destas técnicas permitem obter uma série de informações que esclarecem a influência da cinza volante em sistemas pozolânicos. Todos os ensaios de caracterização (Figura 3.1) são apresentados a seguir, com a justificativa, procedimento e análise dos resultados, bem como a análise prévia do carvão de origem.

Figura 3.1 – Técnicas utilizadas para a caracterização da cinza volante.

3.2 Análise do carvão mineral

A queima de carvão mineral pulverizado para a geração de energia, entre 1.200°C e 1.600°C em ambiente gasoso oxidante, com tempo de permanência das partículas do carvão em chama em torno de 2 segundos, conduz a uma fusão total ou parcial da matéria mineral (SILVA et al., 1999). Como subprodutos resultantes da combustão do carvão mineral têm-se a cinza de grelha (pesada) e a cinza volante, ambas formadas na câmara de combustão das caldeiras.

A cinza volante é o resíduo sólido, finamente dividido, arrastado pelo fluxo dos gases da combustão e coletado nos precipitadores eletrostáticos, representando cerca de 80% da cinza produzida (KIHARA, 1986; SILVA et al., 1999).

A cinza pesada é o resíduo de textura mais grosseira que cai no fundo da fornalha em tanques de resfriamento, sendo removida hidraulicamente, por fluxo de água, representando 20% da cinza (SILVA et al., 1999).

O carvão mineral pulverizado utilizado na unidade Guaíba da Aracruz resulta, após queima, em uma quantidade média de 28% de cinza residual, conforme obtido por termogravimetria em atmosfera de oxigênio, observado na Figura 3.2 (A). A queima em atmosfera oxidante decompõe a matéria orgânica totalmente até 500°C, deixando como resíduo somente a cinza.

Na queima em atmosfera inerte – nitrogênio – há volatilização do gás ocluído na estrutura esponjosa da matéria carbonosa durante todo o aquecimento (Figura 3.2 (A)), deixando como resíduo a matéria orgânica não decomposta devido à falta de oxigênio responsável pela combustão total da mesma. Nesta queima o teor de resíduo é de 64%. Na Figura 3.2 (B), a qual detalha a volatilização em atmosfera inerte, observa-se que até 111°C

há perda de massa referente à umidade da amostra. No patamar entre 111°C e 373°C desprende-se o gás adsorvido pelas partículas do carvão. A volatilização da matéria orgânica requer temperaturas superiores a 373°C, e esta perda representa 77% da perda de massa do carvão queimado em atmosfera inerte.

Figura 3.2 – Termogravimetria do carvão mineral utilizado na unidade Guaíba da Aracruz – município de Guaíba, Estado do Rio Grande do Sul.

A temperatura em que o carvão libera energia calorífica foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), identificando-se dois picos exotérmicos significativos, conforme a Figura 3.3. O primeiro, de maior intensidade, ocorre a 260°C, e o segundo a 425°C, referindo-se ambos à combustão/decomposição do material carbonoso já que em atmosfera inerte não se identifica a liberação de energia calorífica.

Na queima do carvão pulverizado na fornalha das caldeiras, a ignição das partículas de carvão ocorre rapidamente e o contato entre elas é pequeno e insuficiente, na maioria das vezes, para promover condições de equilíbrio de reação. Nessa situação, cada partícula apresentará comportamento e características diferentes quanto à viscosidade, ponto de fusão e conteúdo químico de sólidos e gases, resultando em partículas de cinza com características químicas, físicas, mineralógicas e microestruturais distintas (KIHARA, 1986).

A obtenção de alta temperatura de combustão, dependente das condições de injeção de ar nos maçaricos e da finura e umidade do carvão, facilita a fusão e a homogeneização

química das partículas (KIHARA, 1986).

Figura 3.3 – Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial do carvão mineral.

Portanto, a avaliação da eficácia da queima do carvão é importante para a definição da qualidade da cinza volante resultante, haja vista que uma queima inadequada resulta em teor elevado de carbono residual e em heterogeneidades das características físico-químicas das partículas da cinza.

3.3 Caracterização da cinza volante

A cinza volante coletada nos precipitadores eletrostáticos normalmente forma um aglomerado (Figura 3.4 D) que é separado por moagem; há também diminuição do diâmetro das partículas, aumento da área específica e, conseqüentemente, sua taxa de reação.

Por ser utilizada neste estudo tal qual como coletada, ou seja, sem qualquer tratamento de moagem, a importância em caracterizar a pozolana *in natura* deve-se ao fato de que o diâmetro de suas partículas, o que está diretamente relacionado com a área específica, tem influência no grau de hidratação do cimento, por nucleação heterogênea (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Sua fase cristalina e vítrea exerce, além da distribuição granulométrica, influência na determinação da interação com o óxido de cálcio, determinada pelo ensaio Chapelle Modificado. A distribuição espacial dos principais elementos, silício, alumínio e ferro, nas partículas, também têm importância na solubilização da fase vítrea e na formação dos compostos hidratados. Portanto, a ampla caracterização da cinza volante é importante para trazer subsídios que possam auxiliar a compreensão do seu comportamento em sistemas pozolânicos.

3.3.1 Morfologia dos grãos da cinza volante

A análise morfológica das partículas da cinza volante foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento LEO 440, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e catodoluminescência. Há acoplado ao microscópio, um sistema de microanálise por EDS (OXFORD Isis) integrado com WDS (Microspec 600i). Esta técnica de caracterização microestrutural permite aumentos da ordem de 300 mil vezes, sendo capaz de avaliar materiais finamente particulados com precisão nas imagens (GOODHEW; HUMPHREYS, 1988).

A forma e a textura superficial das partículas da cinza volante, obtidas pela análise de elétrons secundários, podem ser vistas na Figura 3.4. Embora se tenham partículas esféricas com superfície lisa, há também inúmeras partículas irregulares e de superfície rugosa, o que aumenta consideravelmente a área exposta do grão quando comparada a uma partícula esférica de superfície lisa e de volume/diâmetro equivalente.

Figura 3.4 – Imagens de elétrons secundários da cinza volante. Observam-se partículas originadas da cinza fundida: esféricas e plerosfera (a massa fundida envolve as partículas esféricas menores). *Laboratório de caracterização tecnológica (LCT) – Escola Politécnica – USP.*

Na Figura 3.4 (A) observa-se uma aglomeração de partículas enquanto a Figura 3.4 (B) mostra partículas isoladas, esféricas e de superfície lisa. Na Figura 3.4 (C) e no seu detalhe (Figura 3.4 (D)) observa-se uma partícula de grande dimensão, que sofreu fusão parcial aglomerando partículas de menor diâmetro.

Além da forma e dimensão das partículas, é também importante analisar a distribuição

dos principais elementos químicos presentes na cinza volante. Essa análise, determinada qualitativamente através do EDS, emite feixes de raios X característicos para cada elemento sobre a partícula analisada e obtém-se a imagem de distribuição referente à presença do elemento, até uma espessura variável entre 2 e 8 μm . Conforme a Figura 3.5 observa-se que há homogeneidade na distribuição espacial dos elementos analisados e, quantitativamente, em teores decrescentes de silício, alumínio e ferro. A borda da partícula representada na Figura 3.5 decorre do tratamento da imagem, não se caracterizando como concentração de um dos elementos. A imagem de elétrons secundários mostra que há partículas sobrepostas e a superior é nitidamente rica em silício, como observado na distribuição espacial do respectivo elemento.

Kutchko e Kim (2006) afirmam que o ferro não condensa na superfície, mas faz parte da estrutura interna das partículas da cinza volante. Ao observar a partícula esférica da Figura 3.5, com diâmetro próximo a 6 μm , conclui-se que o feixe de raios X pode atingir uma profundidade equivalente ao raio do grão. Havendo concentração de ferro na superfície da partícula, a disposição espacial deveria apresentar maior quantidade de ferro na região próxima à borda, porém, esta situação não se confirma. Assim sendo, há distribuição homogênea deste elemento por toda a estrutura da pozzolana.

Figura 3.5 – Imagens obtidas por EDS ilustrando a distribuição dos elementos predominantes da cinza volante. *Laboratório de caracterização tecnológica (LCT) – Escola Politécnica – USP.*

3.3.2 Massa específica

A massa específica da cinza volante foi determinada em picnômetro Quantachrome, modelo MVP – 5 DC. A mensuração foi realizada com gás hélio, capaz de penetrar nas cavidades e poros com dimensão de 0,1 nm devido ao seu pequeno diâmetro atômico.

O ensaio é realizado ao se colocar uma determinada massa do material particulado de

interesse no porta-amostra do equipamento para determinação do volume total ocupado pelas partículas. O princípio de funcionamento do picnômetro consiste em admitir gás hélio na câmara de expansão, de volume conhecido e aferido, até atingir a pressão de 17 psi (1,2 kgf/cm²) (P₁), conforme a Figura 3.6 (A).

Com o auxílio da equação de Clapeyron (equação 3.1) determina-se o número de mols de hélio (gás de comportamento ideal) que ocupa a câmara de expansão e que permanece constante no sistema.

$$n = \frac{P_1 \cdot V_R}{R \cdot T} \quad \text{equação 3.1}$$

n – número de mols (mol)

P₁ – pressão na câmara de expansão (kgf/cm²)

V_R – volume da câmara de expansão (cm³)

R – constante universal dos gases (8,314472 J/mol.K)*

T – temperatura na câmara de expansão (K)

* 8,314472 J/mol.K = 84,807614 kgf.cm/mol.K

Figura 3.6 – Representação esquemática do princípio de funcionamento do picnômetro.

Com a abertura da válvula de expansão desta câmara (Figura 3.6 (B)), o hélio passará a preencher o conjunto amostra/porta-amostra, aguardando-se o equilíbrio, com mensuração da pressão (P₂).

Conhecendo-se o número de mols de hélio presente no sistema determina-se o volume ocupado pela amostra, através da equação 3.2:

$$n = \frac{P_2 \cdot V_R}{R \cdot T} + \frac{P_2 \cdot (V_P - V_A)}{R \cdot T} \quad \text{equação 3.2}$$

n – número de mols (mol) – determinado através da equação 1

P₂ – pressão na câmara de expansão (kgf/cm²)

V_R – volume da câmara de expansão (cm³)

R – constante universal dos gases

T – temperatura na câmara de expansão (K)

V_P – volume do porta-amostra (cm³)

V_A – volume ocupado pela amostra (cm³)

A razão da massa da amostra ensaiada pelo volume determinado no picnômetro resulta na massa específica do material.

A determinação da massa específica da cinza volante, em cinco amostras, resultou na *média de 2,38 kg/dm³, com coeficiente de variação de 0,196%.*

3.3.3 Distribuição granulométrica

A importância da determinação da distribuição granulométrica da cinza volante está no conhecimento da amplitude da distribuição da dimensão de suas partículas e na frequência com que elas ocorrem. Neste item, o objetivo é enfatizar a importância de se conhecer a distribuição granulométrica dada a sua influência:

- Na área específica do material. Por exemplo, a moagem da cinza volante libera as partículas das plerosferas e altera a amplitude de diâmetros e a frequência com que eles ocorrem e, conseqüentemente, aumenta a área específica BET.
- Na reologia. O conhecimento da distribuição granulométrica da cinza volante é interessante para avaliar o empacotamento das partículas, quando em sistema polifásico, e a atuação das forças mássicas e de superfície que preponderam entre as várias partículas presentes no sistema.
- No estado fresco. Há atuação das partículas mais finas como pontos preferenciais de nucleação para a precipitação dos compostos hidratados do cimento, estando a eficiência deste efeito intrinsecamente relacionada com o diâmetro e a área específica dos grãos.

Como a reação das partículas com a cal se dá na superfície dos grãos, a mensuração da área efetivamente exposta é importante na análise do seu efeito na cinética de reação.

A análise da distribuição granulométrica da cinza volante foi realizada em equipamento Malvern MSS Mastersizer, utilizando-se o álcool isopropílico como meio dispersante. Como resultados obteve-se a distribuição discreta do diâmetro das partículas bem como a distribuição acumulada, além dos diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90%.

Na Figura 3.7 é observada a distribuição granulométrica a laser da cinza volante, estando os resultados estatísticos listados na Tabela 3.1.

É importante ressaltar que 72% das partículas, as quais não sofreram qualquer tipo de tratamento após a coleta, têm dimensão inferior a 75 µm. Entretanto, o cimento utilizado possui 95% das suas partículas abaixo de 45 µm (vide caracterização do cimento – Capítulo 2) e a cinza volante 50%. Estas partículas é que são capazes de atuar como pontos preferenciais de nucleação para os hidratos do cimento lembrando que, quanto menor o

diâmetro da partícula maior será sua influência na aceleração da hidratação (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). Portanto, a cinza volante utilizada tal qual como coletada nos precipitadores apresenta uma granulometria mais grossa que o cimento⁸.

Figura 3.7 – Distribuição granulométrica a laser da cinza volante.

Tabela 3.1 – Dados granulométricos percentuais da cinza volante.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{MÁX}
Cinza Volante	6,16 µm	44,25 µm	163,20 µm	409,45 µm

3.3.4 Área específica Blaine e BET

A área específica, conforme preconiza a norma NBR 7224/96 (NBRNM 76/98), foi determinada pelo permeabilímetro **Blaine** com o qual é medido o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de amostra compactada, de dimensões especificadas e porosidade calculada. Deste método obteve-se como resultado a *área específica Blaine* de 678 m²/kg, através da média de 2 amostras.

Já o método **BET** – Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller publicado em 1938 baseia-se na adsorção física de moléculas de um gás inerte na superfície externa e na superfície interna de todos os poros abertos e interligados das partículas do sólido ensaiado. De acordo com a Figura 3.8 observa-se que há poros que não são recobertos pelas moléculas do nitrogênio. Há, portanto, poros abertos que são considerados fechados desde que a abertura do poro seja inferior ao diâmetro do átomo de nitrogênio (raio atômico do nitrogênio: 65 x 10⁻¹² m).

⁸ Na fabricação do cimento pozolânico CP IV, a cinza volante, normalmente em teor de 35% e 40%, é moída em conjunto com o clínquer, o que aumenta sua eficiência como ponto preferencial de nucleação e como pozolana.

Figura 3.8 – Camada monomolecular de nitrogênio adsorvido estimada através do método BET.

Para a obtenção da curva de adsorção isotérmica incrementa-se gradativamente a pressão de nitrogênio no conjunto amostra/porta-amostra, imerso em temperatura criogênica, determinando-se as quantidades de gás adsorvido equivalentes para cada pressão de equilíbrio, conforme a Figura 3.9 (C e D) (WEBB; ORR, 1997). As representações da Figura 3.9 (A e B) não são obtidas experimentalmente. A Figura 3.9 (A) ocorre a baixíssima pressão relativa (P/P_0), o que torna inviável sua mensuração. Já a Figura 3.9 (B) representa a hipótese adotada por Brunauer, Emmett e Teller (1938) para aplicação do método BET de determinação da área específica. Essa hipótese assume que há formação da monocamada, devidamente ordenada, antes que tenha início a formação da segunda camada adsorvida.

Figura 3.9 – Representação esquemática do volume de nitrogênio adsorvido durante o ensaio de adsorção isotérmica.

Para a cinza volante em questão a *área específica BET* foi de $3,63 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$.

Como a área específica BET considera a superfície interna dos poros abertos e interligados da cinza volante, o resultado é 5,4 vezes maior que a determinada no ensaio Blaine.

O ensaio de adsorção física de moléculas dá-se em estado estático e em temperatura

criogênica, com recobrimento total da área exposta da cinza volante pelas moléculas de nitrogênio, porém, a porosidade interna, sem contato com a área externa não é recoberta, o que pode resultar em desvios na determinação da área de partículas com porosidade interna.

No ensaio Blaine, baseado no fluxo contínuo de ar, não há consideração da área situada em reentrâncias e em poros internos conectados com a área externa, resultando em área específica inferior à determinada através da teoria BET.

Portanto, a área específica BET é mais representativa quanto à disponibilidade para contato de partículas com o meio aquoso e interação com as espécies químicas presentes.

3.3.5 Análise química

Com a análise química por fluorescência de raios X (Tabela 3.2), na qual os resultados são expressos em óxidos percentuais, normalizados a 100%, observa-se que a cinza volante é composta principalmente por sílica e alumina (88,70%), com teor de óxido de cálcio de 3,99%.

Tabela 3.2 – Análise química por fluorescência de raios X da cinza volante.

Composição Química	Valor Percentual (%)
Perda ao fogo	2,02
SiO ₂	63,60
Al ₂ O ₃	25,10
CaO	3,99
Fe ₂ O ₃	2,70
K ₂ O	1,39
TiO ₂	1,34
MgO	1,02
SO ₃	0,30
Na ₂ O	0,24
P ₂ O ₅	0,11
Cr ₂ O ₃	0,05
ZrO ₂	0,05
V ₂ O ₅	0,03
SrO	0,03
Y ₂ O ₃	0,03
MnO	0,02
ZnO	0,02
CuO	0,01
Rb ₂ O	0,01
NiO	menor que 0,01 %
Ga ₂ O ₃	menor que 0,01 %
Nb ₂ O ₅	menor que 0,01 %
PbO	menor que 0,01 %
ThO ₂	menor que 0,01 %

3.3.6 Termogravimetria

O uso da termogravimetria na caracterização da cinza volante objetivou determinar a massa residual de carbono, ou seja, a eficiência da queima do carvão pulverizado.

A massa das amostras foi mantida constante em 40 miligramas aproximadamente, de forma a padronizar o ensaio, já que sua variação pode repercutir no deslocamento das faixas de perda de massa, dificultando a comparação dos resultados.

A Figura 3.10 mostra as curvas TG da cinza volante em atmosfera inerte de nitrogênio e em atmosfera oxidante (oxigênio). Como se sabe, a queima da matéria orgânica, representada pela fração residual de carvão (carbono) não queimada, requer oxigênio para sua oxidação e, na sua presença o perfil da curva termogravimétrica sofre alteração, com aumento da perda de massa.

Figura 3.10 – Termogravimetria da cinza volante em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante.

Em atmosfera de nitrogênio há perda de massa atribuída a alguma decomposição/transformação de fase dos compostos orgânicos presentes na cinza volante, porém, não à queima do carvão residual presente.

Na queima em atmosfera de nitrogênio a perda de massa total é de 1,80%, com perda de 1,00% após a temperatura de 610°C. Em atmosfera oxidante a perda de massa total é de 2,02%, com perda de 1,45% após a temperatura de 450°C devido à queima do carvão residual. A diferença de perda de massa determinada na atmosfera inerte e oxidante refere-se à quantidade de carbono residual presente na cinza volante, ou seja, 0,2% de carbono.

3.3.7 Difração de raios X

O difratograma obtido conforme indicado no item 2.2.4, apresenta um halo amorpho característico de materiais pozolânicos, e compostos cristalinos identificados como quartzo, mulita e hematita. O difratograma e a descrição dos picos cristalinos podem ser vistos na Figura 3.11. Observa-se que o ápice do halo amorpho da cinza volante, que contém 3,99% de CaO, encontra-se aproximadamente na região de $23^\circ - 2\theta$, valor bastante coerente com $23,7^\circ - 2\theta$ determinado por Diamond (1983), o qual correlaciona o ápice do halo amorpho com a quantidade de óxido de cálcio presente na cinza volante.

Figura 3.11 – Difratograma da cinza volante da Aracruz Celulose – Guaíba – Rio Grande do Sul.

Na Tabela 3.3 estão apresentados os respectivos códigos de referência das fichas empregadas na identificação das fases cristalinas presentes. Na análise dos picos do difratograma, observa-se maior intensidade no quartzo (100,00% - intensidade relativa), seguido da mulita (26,47% - intensidade relativa) e, em menor intensidade a hematita (5,68%).

Tabela 3.3 – Compostos cristalinos presentes na cinza volante.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
85-0930	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$	Mulita
73-0603	Óxido de ferro	Fe_2O_3	Hematita

A determinação do percentual amorfo foi feita pela difratometria quantitativa de raios X, método Rietveld (GOBBO; SANT'AGOSTINO; D'AGOSTINO, 2007; WARD; FRENCH, 2006), utilizando-se como padrão interno o fluoreto de lítio (griceita) em teor de 10%, por não apresentar picos sobre o halo amorfo da cinza volante. O ensaio preliminar com o rutilo (TiO_2) como padrão interno mais comum, mostrou-se inadequado, pois houve superposição dos picos com o halo amorfo, resultando na subestimação do percentual vítreo do material.

O difratograma (Figura 3.12) foi obtido nas mesmas condições anteriormente citadas, salvo o tempo por passo, onde foram utilizados 30, 40 e 60 segundos, obtendo-se assim três análises que conduziram aos resultados apresentados na Tabela 3.4.

Figura 3.12 – Difratograma da cinza volante e ilustração da composição relativa na cinza volante.

Tabela 3.4 – Composição das fases presentes na cinza volante.

Fases	Tempo por passo				Valores Corrigidos (100%)
	30 segundos	40 segundos	60 segundos	Média	
Mullita (%)	26,0	25,7	25,6	25,8	28,6
Quartzo (%)	12,4	11,9	12,2	12,2	13,6
Hematita (%)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Amorfos (%)	51,4	52,2	51,9	51,9	57,7
Griceita (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	0,00

Com o aumento do tempo por passo há maior detalhamento do difratograma, porém, a varredura em três diferentes tempos de exposição não alterou significativamente os valores obtidos no método Rietveld. Adotando-se o valor médio destas três determinações corrigidas para 100%, obteve-se como fração amorfa da cinza volante o teor de 57,7%.

Com o intuito de detalhar a composição da fase vítrea, foram utilizadas as fichas da difração de raios X para determinar, com o auxílio da análise química por fluorescência de raios X, a quantidade de sílica, alumina e ferro presentes.

Tendo a mulita a fórmula química: $\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$, tem-se:

$$\frac{\text{Al}}{\text{O}} = \frac{2}{3} = \frac{4,52}{X} \quad \rightarrow \quad X = 6,78 \text{ (oxigênio)}$$

$$\frac{\text{Si}}{\text{O}} = \frac{1}{2} = \frac{1,48}{X} \quad \rightarrow \quad X = 2,96 \text{ (oxigênio)}$$

$$\text{Oxigênio Total} = 6,78 + 2,96 = 9,74$$

$$\text{Massa molecular do Al}_2\text{O}_3 \text{ na MULITA: } (4,52 \times 26,98) + (6,78 \times 15,99) = 230,4$$

$$\text{Massa molecular do SiO}_2 \text{ na MULITA: } (1,48 \times 28,05) + (2,96 \times 15,99) = 88,8$$

$$\text{Massa molecular da MULITA: } 319,2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ na MULITA da cinza volante: } 72,17\%$$

$$\text{SiO}_2 \text{ na MULITA da cinza volante: } 27,83\%$$

$$\text{Mulita na Cinza Volante: } 28,6\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 20,6\%$$

$$\text{SiO}_2 = 8,0\%$$

Cálculo da composição da fase amorfa:

$$\text{SiO}_2 \text{ TOTAL} = 63,6\% \text{ (Fluorescência de raios X – Tabela 3.2)}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ QUARTZO} = 13,6\%$$

$$\text{SiO}_2 \text{ MULITA} = 8,0\%$$

$$\text{SiO}_2 \text{ AMORFOS} = 42,0\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ TOTAL} = 25,1\% \text{ (Fluorescência de raios X – Tabela 3.2)}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ MULITA} = 20,6\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ AMORFOS} = 4,5\%$$

Na Tabela 3.5 pode ser observada a distribuição da sílica, alumina e ferro na fase amorfa, bem como a quantidade de óxidos que se encontram bem cristalizados.

Tabela 3.5 – Composição das fases presentes na cinza volante.

Composição Química	TOTAL	Mulita	Quartzo	Hematita	AMORFOS
SiO ₂ (%)	63,60	8,00	13,60	---	42,00
Al ₂ O ₃ (%)	25,10	20,60	---	---	4,50
Fe ₂ O ₃ (%)	2,70	---	---	0,10	2,60

Observa-se que a fase vítrea da pozolana é constituída predominantemente por sílica, com teores decrescentes de alumina e ferro, totalizando 49,1% do total de 57,7%. O restante provém dos demais constituintes que, em pequenos teores, não são quantificados pela difração de raios X. Estes elementos fundem, resfriam bruscamente e conservam uma estrutura vítrea, mas com uma distribuição estatística que na difração de raios X é responsável pelo halo amorfo no difratograma.

Na fração vítrea da cinza volante há predomínio de íons silício que são parcialmente substituídos por alumínio e ferro. As cargas iônicas destes cátions, ao serem neutralizadas pelos átomos de oxigênio, resultam na formação de uma estrutura tetraédrica no entorno dos cátions, caracterizada pelo compartilhamento apenas dos vértices, sem interação das extremidades e faces (ZACHARIASEN, 1932).

3.3.8 Ensaio Chapelle Modificado e análise dos solúveis

O método Chapelle Modificado (RAVERDY et al., 1980) consiste na determinação do consumo de cal em decorrência da atividade pozolânica, fazendo-se reagir $1,0000 \pm 0,0010$ grama de amostra do material pozolânico seco e moído, de área específica Blaine próxima a $800 \text{ m}^2/\text{kg}$, com $1,0000 \pm 0,0010$ grama de óxido de cálcio, mantidos em ebulição em 250 ml de água, sob agitação magnética durante 16 ± 2 horas.

O resultado é expresso em miligramas de óxido de cálcio consumido por grama de pozolana ensaiada, tendo-se como limite mínimo, determinado por Raverdy et al. (1980), o consumo de 330 mg de CaO / grama de pozolana para ser considerada como material ligante em substituição ao cimento portland.

Para a cinza volante em estudo os resultados de 5 diferentes amostras de um mesmo lote podem ser observados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Atividade pozolânica da cinza volante.

Ensaio Chapelle Modificado	Amostras					Média
	1	2	3	4	5	
Atividade Pozolânica (mg CaO/g pozolana)	440	460	315	310	300	365

Os resultados do ensaio Chapelle indicam um consumo médio de 365 mg de CaO / g de pozolana.

A fração vítrea, gradativamente solubilizada pela ação dos íons hidroxila da solução, reage com os íons cálcio para a precipitação dos hidratos sobre os grãos da cinza volante (FU et al., 2002; MALEK et al., 2005). Para análise da atividade pozolânica da cinza volante

foi determinado o teor de sílica, alumínio e ferro solubilizados durante o ensaio acelerado na formação de compostos hidratados.

Realizado o ensaio Chapelle obtêm-se a solução filtrada e o resíduo filtrado. O resíduo foi lavado com ácido clorídrico (HCl), na proporção 1:50, seguido de lavagem com carbonato de sódio (Na_2CO_3), e filtragem em balão volumétrico. Esta solução foi acrescentada à solução filtrada, diluída em balão volumétrico a 250 ml e os elementos silício, alumínio e ferro dosados por absorção atômica. Porém, este procedimento também solubiliza parte da fração cristalina da cinza volante, superestimando o teor de reação dos compostos vítreos. A correção desta parcela foi considerada por solubilização da cinza volante *in natura* seguindo-se o mesmo procedimento adotado para o resíduo filtrado.

Os resultados dos solúveis na cinza volante *in natura*, obtidos em p.p.m (partes por milhão) estão apresentados, em valores percentuais, na Tabela 3.7 e são tomados como referência para comparação com os resultados obtidos após o ensaio Chapelle.

Tabela 3.7 – Teor de solúveis da cinza volante *in natura*, após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na_2CO_3 .

Determinações	Cinza Volante		
	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Média (%)
Silício	0,31	0,48	0,39
Alumínio	0,19	0,23	0,21
Ferro	0,09	0,10	0,10

Os resultados da Tabela 3.7, expressos em óxidos, são mostrados na Tabela 3.8, juntamente com o valor percentual referente ao total determinado por fluorescência de raios X.

Tabela 3.8 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante *in natura* após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na_2CO_3 e percentual referente ao total determinado por fluorescência de raios X.

Composição Química	Valor Médio (%)	TOTAL Cinza Volante (%)	Fração do TOTAL (%)
SiO_2	0,84	63,60	1,32
Al_2O_3	0,39	25,10	1,55
Fe_2O_3	0,14	2,70	5,19
TOTAL	1,37	91,40	1,50

Os resultados da Tabela 3.8 mostram que a metodologia utilizada acarreta solubilização de 1,5% da cinza volante *in natura*, a qual deve ser considerada na análise da atividade pozolânica.

Os resultados totais, da solução filtrada e do resíduo filtrado, decorrentes de 2 diferentes amostras da cinza volante após o ensaio Chapelle podem ser observados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Teor percentual dos elementos solubilizados da cinza volante após o ensaio Chapelle.

Determinações	Cinza Volante		
	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Média (%)
Silício	2,12	2,14	2,13
Alumínio	2,64	2,61	2,62
Ferro	0,39	0,39	0,39

Os solúveis podem ser observados na Tabela 3.10, expressos em óxidos, indicando-se também o valor percentual referente às respectivas frações vítreas presente na cinza volante.

Tabela 3.10 – Teor percentual dos elementos solubilizados da cinza volante, expressos em óxidos determinados após ensaio Chapelle, calculados em relação aos teores da fase vítrea.

Composição Química	Valor Médio (%)	FASE VÍTREA Cinza Volante (%)	Fração da FASE VÍTREA (%)
SiO ₂	4,55	42,00	10,83
Al ₂ O ₃	4,95	4,50	110,00 *
Fe ₂ O ₃	0,56	2,60	21,54
TOTAL	10,06	57,70	17,44

* O valor acima de 100% indica que parte da fase cristalina foi dissolvida.

Na Tabela 3.11 têm-se as quantidades de óxidos solúveis provenientes da cinza volante *in natura* e após o ensaio Chapelle. A diferença entre estes valores expressa a quantidade real consumida na atividade pozolânica.

Tabela 3.11 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante *in natura*, após ensaio Chapelle e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração vítrea.

Composição Química	Chapelle (%)	<i>In natura</i> (%)	Atividade Pozolânica (%)	FASE VÍTREA Cinza Volante (%)	Fração da FASE VÍTREA (%)
SiO ₂	4,55	0,84	3,71	42,00	8,83
Al ₂ O ₃	4,95	0,39	4,56	4,50	101,33
Fe ₂ O ₃	0,56	0,14	0,42	2,60	16,15
TOTAL	10,06	1,37	8,69	57,70	15,06

No ensaio Chapelle houve reação total da alumina e apenas 9% da sílica. Portanto, o ensaio acelerado evidencia a predominância da reação da alumina e, em menor teor, da sílica e do ferro vítreos. A elevada concentração de íons hidroxila na solução aumenta a solubilidade do alumínio, ocorrendo a destruição da ligação química que o retém na estrutura amorfa.

Tomando-se como base a sílica, o alumínio e o ferro como responsáveis pelos hidratos formados na atividade pozolânica, pelo ensaio Chapelle conclui-se que seu resultado está relacionado a 43% da reação da sílica, a 52% da alumina e 5% ao ferro.

3.3.9 Atividade pozolânica em pasta com hidróxido de cálcio p.a.

A avaliação da atividade pozolânica da cinza volante foi realizada em pasta composta por 45% de hidróxido de cálcio analítico (p.a.) e 55% de cinza volante, moldada na relação água/sólidos 0,60, com base no limite estequiométrico de 0,80 g Ca(OH)_2 / g de cinza volante indicado por Kobayakawa et al. (2003). Porém, ao considerar o teor de fração vítrea da cinza volante (57,7%), obtém-se a relação de 1,41 g Ca(OH)_2 / g vítrea de cinza volante. A quantidade de cal em excesso no sistema propicia condições favoráveis para a determinação da máxima reatividade da pozolana durante a evolução da reação.

A pasta foi lançada em tubos plásticos cilíndricos, os quais foram estocados, tampados, em dessecador, sob vácuo, com sílica-gel, para evitar a absorção de umidade, e hidróxido de bário, para evitar a carbonatação. Após 182 dias de reação, a amostra foi congelada em nitrogênio líquido, para paralisar as reações e liofilizada a fim de retirar, por sublimação, a água livre (capilar) e adsorvida contida nos poros da pasta, além de parte da água interlamelar (TAYLOR, 1997).

Na sequência procedeu-se à análise dos solúveis provenientes da dissolução da pasta com ácido clorídrico, na proporção 1:50, seguido da lavagem do resíduo com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e filtragem em balão volumétrico para dosagem, por absorção atômica, dos elementos silício, alumínio e ferro. Os resultados são apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Teor de solúveis da pasta com cinza volante e hidróxido de cálcio p.a. após dissolução com HCl (1:50) e lavagem com Na_2CO_3 .

Determinações	Pasta – Cinza Volante + Hidróxido de Cálcio			
	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Amostra 3 (%)	Média (%)
Silício	3,97	4,73	4,48	4,39
Alumínio	1,11	1,19	1,16	1,15
Ferro	0,21	0,22	0,21	0,21

Os teores médios desses elementos expressos em óxidos e as frações em relação às respectivas frações vítreas determinadas pelo método Rietveld e análise química por fluorescência de raios X estão indicados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, da cinza volante *in natura*, da pasta com cinza volante e hidróxido de cálcio p.a. e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração vítrea.

Composição Química	Cinza Volante Fração Hidratada (%)	Cinza Volante <i>In natura</i> (%)	Atividade Pozolânica (%)	FASE VÍTREA Cinza Volante (%)	Fração da FASE VÍTREA (%)
SiO_2	9,39	0,84	8,55	42,00	20,36
Al_2O_3	2,18	0,39	1,79	4,50	39,78
Fe_2O_3	0,30	0,14	0,16	2,60	6,15
TOTAL	11,87	1,37	10,50	57,70	18,20

A reação da cinza volante após 182 dias resultou em maior reação do alumínio vítreo (39,8%) em relação à sílica amorfa (20,4%), exatamente como ocorreu com o ensaio Chapelle, porém, com variação nos respectivos graus de reação.

O ensaio em pasta favorece a determinação do grau de reação da sílica vítrea que, ao longo de 6 meses, reagiu praticamente o dobro do valor determinado no ensaio Chapelle. Já a reação da alumina e ferro vítreos ficou bem aquém dos valores determinados no ensaio acelerado. Portanto, a diluição da cinza volante e a ação da temperatura, considerados no ensaio Chapelle Modificado, atuam principalmente na reação da alumina e ferro vítreos, subestimando a interação da sílica com a cal.

Os resultados experimentais da Tabela 3.13 mostram que a atividade pozolânica no estudo em pasta está relacionada a 81% da reação da sílica, a 17% da alumina e 2% ao ferro.

3.4 Análise conjunta dos resultados

3.4.1 Ensaio Chapelle *versus* Método Rietveld

Os resultados do ensaio Chapelle resultaram em consumo médio de 365 mg de CaO / g de pozolana. Contudo, este valor refere-se à proporção de mistura de 1 grama de cinza volante para 1 grama de óxido de cálcio.

A cinza volante *in natura* foi ensaiada sem moagem, apresentando área específica Blaine de 678 m²/kg e não os 800 m²/kg recomendados para o ensaio. Como a utilização da cinza volante no estudo em pasta e concreto deu-se exatamente como coletada nos precipitadores eletrostáticos, optou-se por realizar o ensaio nestas condições. De fato, a moagem aumentaria o consumo de óxido de cálcio já que a taxa de reação da pozolana, embora não linear, aumenta com o aumento da área específica.

Porém, o fato mais relevante nesta análise é o teor de vidro presente na cinza volante, já que a fração cristalina atuará como material inerte influenciando o resultado Chapelle.

Pelo método Rietveld foi determinado que o teor de fase vítrea é de 57,7%. Ao corrigir o valor do Chapelle com base neste teor obtém-se o consumo de 632 mg de CaO / g vítrea de cinza volante, mostrando que a pozolana apresenta elevada reatividade.

Obviamente, ao empregá-la como material pozolânico não há como separar a fase vítrea da cristalina e o material se comportará tal como ensaiado, porém, evidencia-se que a elevada reatividade da pozolana pode ser melhor explorada através da maior exposição superficial das suas partículas para interação com a cal, o que torna interessante um processo de moagem, desde que o valor agregado a este rejeito não o deixe extremamente dispendioso, tornando o custo/benefício inaceitável.

3.4.2 Grau de reação da fase vítrea da cinza volante

A fim de avaliar o ensaio acelerado de atividade pozolânica – Chapelle Modificado – frente à reação em condições normais, foram comparados os teores solubilizados de silício, alumínio e ferro no ensaio Chapelle e após 6 meses de reação da pasta composta por 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de cinza volante, moldada na relação água/sólidos 0,60, mantida em temperatura ambiente (23°C) e em sistema hermeticamente fechado. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Teor de óxidos dissolvidos e percentual correspondente à fração vítrea da cinza volante.

Composição Química	AMORFOS (%)	Chapelle (%)		Reação – 182 dias (%)	
		Fração Hidratada	Fração da FASE VÍTREA	Fração Hidratada	Fração da FASE VÍTREA
SiO ₂	42,00	3,71	8,83	8,55	20,36
Al ₂ O ₃	4,50	4,56	101,33	1,79	39,78
Fe ₂ O ₃	2,60	0,42	16,15	0,16	6,15
TOTAL	49,10	8,69	17,70	10,50	21,39

No ensaio Chapelle houve reação de 17,7% da fase vítrea e na pasta hidratada por 6 meses, 21,4%. Observa-se que a reatividade dos elementos constituintes varia significativamente. No ensaio acelerado há maior interação da alumina e ferro amorfos com a cal enquanto que, na pasta hidratada, a sílica vítrea é a principal responsável pelo consumo de hidróxido de cálcio.

De ambos os ensaios conclui-se que, na prática, por atividade pozolânica, a sílica vítrea reage lentamente (8,8% no ensaio Chapelle e 20,3% no ensaio em pasta), demandando um longo período de tempo para atingir um grau de reação representativo. Já com o alumínio, a reação é mais rápida, com reação de 100% no ensaio Chapelle e 40% ao longo de 6 meses.

Portanto, ao realizar o ensaio Chapelle para selecionar uma cinza volante a ser utilizada na composição de um material cimentício é preciso considerar que a maior parcela de cal consumida deve-se à reação do alumínio que, para fins de desempenho, tem caráter secundário. A potencialidade reativa da sílica amorfa não é adequadamente caracterizada no ensaio acelerado. A reação da sílica vítrea com o hidróxido de cálcio durante a reação em pasta melhor representa a atividade pozolânica da cinza volante quando empregada em substituição parcial ao clínquer.

3.4.3 Resultados da caracterização física e química da cinza volante

Como resumo da caracterização física e química da cinza volante apresenta-se a Tabela 3.15 com os resultados explanados ao longo deste capítulo.

Tabela 3.15 – Características físicas e químicas da cinza volante.

CINZA VOLANTE <i>in natura</i>	Características FÍSICAS	Massa específica	2,38 kg/dm³			
		Distribuição granulométrica	D _{10%}	6,16 µm		
			D _{50%}	44,25 µm		
			D _{90%}	163,20 µm		
			D _{MÁXIMO}	409,45 µm		
		Área específica Blaine	678 m²/kg			
		Área específica BET	3,63 m²/g			
		Distribuição espacial dos elementos químicos	Silício	Homogênea		
			Alumínio	Homogênea		
	Ferro		Homogênea			
	Características QUÍMICAS	Perda ao fogo	Atmosfera Inerte – N ₂	1,80%		
			Atmosfera Oxidante – O ₂	2,02%		
		Composição química	SiO ₂	63,60%		
			Al ₂ O ₃	25,10%		
			CaO	3,99%		
			Fe ₂ O ₃	2,70%		
			K ₂ O	1,39%		
			SO ₃	0,30%		
			Na ₂ O	0,24%		
		Chapelle Modificado	365 mg CaO/g pozolana			
		Difração de raios X	Fase Cristalina 42,3%	Quartzo (13,6%)		
				Mulita (28,6%)		
				Hematita (0,1%)		
		Método Rietveld	Fase Vítreas 57,7%	SiO ₂ vítreo	42,0%	49,1%
				Al ₂ O ₃ vítreo	4,5%	
Fe ₂ O ₃ vítreo				2,6%		
Demais fases vítreas				8,6%		
Grau de Reação	Ensaio Chapelle Modificado	SiO ₂ vítreo	3,71% (8,83%) ¹			
		Al ₂ O ₃ vítreo	4,56% (101,33%) ²			
		Fe ₂ O ₃ vítreo	0,42% (16,15%) ³			
		TOTAL	17,70% ⁴ (15,06%) ⁵			
	FASE VÍTREA	Reação por 182 dias	SiO ₂ vítreo	8,55% (20,36%) ¹		
			Al ₂ O ₃ vítreo	1,79% (39,78%) ²		
			Fe ₂ O ₃ vítreo	0,16% (6,15%) ³		
			TOTAL	21,39% ⁴ (18,20%) ⁵		
45% Ca(OH) ₂ + 55% Cinza Volante						

¹ Percentual sobre 42,0% de SiO₂ da fração vítreas

² Percentual sobre 4,5% de Al₂O₃ da fração vítreas

³ Percentual sobre 2,6% de Fe₂O₃ da fração vítreas

⁴ Percentual sobre a fração vítreas de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ (49,1%)

⁵ Percentual sobre a fração vítreas TOTAL (57,7%)

3.5 Conclusões

Pela caracterização físico-química da cinza volante podem-se fazer as seguintes considerações frente à sua potencialidade como material pozolânico para ser utilizado em substituição ao cimento:

- A queima do carvão mineral mostrou-se eficiente já que o teor de carbono identificado na cinza volante foi de 0,20%.
- A morfologia da cinza volante mostra-se heterogênea, com partículas esféricas de superfície lisa e partículas irregulares de superfície rugosa. Há aglomerados sobre a fração que sofreu fusão, o que aumenta consideravelmente a dimensão das partículas.
- Os principais elementos químicos (sílica, alumínio e ferro) encontram-se homogeneamente distribuídos por todo o volume do grão.
- A cinza volante, para ser utilizada sem nenhum tratamento pós coleta, mostra-se com distribuição granulométrica grosseira, com diâmetro máximo de 409 μm , tendo 72% das suas partículas abaixo de 75 μm e 50% abaixo de 50 μm . Contudo, sua atividade pozolânica, determinada através do ensaio Chapelle, atende ao valor mínimo estabelecido pelo ensaio, permitindo seu uso em composições cimentícias.
- A difração de raios X identificou quartzo, mulita e hematita como os principais elementos cristalinos presentes na cinza volante.
- A fase vítrea da cinza volante, determinada pelo método Rietveld, foi de 57,7% e o restante (42,3%) atuará como material inerte.
- Ao relacionar a análise química com a difração de raios X – Rietveld constatou-se que a fase vítrea é composta predominantemente por sílica, representando 42,0% do total de 57,7%. A alumina representa 4,5% e o ferro 2,6%.
- Ao relacionar o resultado do ensaio Chapelle (365 mg de CaO/g de cinza volante) com a fração vítrea, obtém-se um consumo de 632 mg de CaO/g de cinza volante.
- O ensaio Chapelle quantifica principalmente a reação da alumina amorfa, a qual sofreu reação de 100% do seu total vítreo durante as 16 horas de ensaio. A sílica reagiu apenas 9% durante este período.
- A reação ao longo de 6 meses da pasta de cinza volante e hidróxido de cálcio p.a. mostra que há potencialidade de um maior grau de reação da pozolana já que apenas 21% da fração amorfa sofre reação durante este período. A alumina vítrea reagiu 40% e a sílica, 20%. Um maior grau de reação pode ser atingido com uma moagem da cinza volante para propiciar maior área de interação com o hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, incrementar a taxa de reação dos amorfos.

- A reação da sílica vítrea é melhor avaliada ao longo do tempo, ou seja, em ensaios reais de reação, sem acelerar o processo.

3.6 Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.** ASTM C 618 – 05. United States, 2003.

_____. **Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers.** ASTM D 3663 – 03. United States, 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** Journal of American Chemical Society (JACS), Vol. 60, p. 309 – 319, February 1938.

DIAMOND, S. **On the glass present in low-calcium and in high-calcium flyashes.** Cement and Concrete Research, Vol. 13, Issue 4, p. 459 – 464, July 1983.

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X. **Studies on blended cement with a large amount of fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 7, p. 1153 – 1159, July 2002.

GOBBO, L. A.; SANT'AGOSTINO, L. M.; D'AGOSTINO, L. Z. **XRD-Rietveld quantitative analysis of glass-containing by-products used in the Brazilian cement industry.** 12th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Montreal, Canada, 2007.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. **Electron microscopy and analysis.** Second edition. Taylor & Francis, 1988.

KIHARA, Y. **O estudo das cinzas volantes brasileiras.** Cerâmica, Vol. 32, nº 193, Fevereiro 1986.

KOBAYAKAWA, M.; HANEHARA, S.; HWANG, K.; TOMOSAWA, F. **Pozzolanic reaction of fly ash cement system.** 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 736 – 746. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

KUTCHKO, B. G.; KIM, A. G. **Fly ash characterization by SEM – EDS.** Fuel, Vol. 85, Issues 17 – 18, p. 2537 – 2544, December 2006.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration.** Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 12, p. 1939 – 1947, December 2003.

MALEK, R. I.; KHALIL, Z. H.; IMBABY, S. S.; ROY, D. M. **The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1152 – 1154, June 2005.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A. M.; DRON, R. **Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components.** 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Vol. 3, Paris, France, 1980.

SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. **Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico.** Cerâmica, Vol. 45, nº 296, Novembro/Dezembro 1999.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997.

WARD, C. R.; FRENCH, D. **Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry.** Fuel, Volume 85, Issue 16, p. 2268 – 2277, November 2006.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology.** Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA, 1997.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass.** Journal of the American Chemical Society, Vol. 54, nº 10, p. 3841 – 3851, October 1932.

4 Atividade pozolânica

4.1 Introdução

A interação da cinza volante com o hidróxido de cálcio, em meio aquoso, resulta na formação de compostos hidratados similares aos do cimento portland. A diferença entre estes sistemas é que o cimento, ao se hidratar, produz hidróxido de cálcio como subproduto de reação, enquanto a cinza volante o consome, por atividade pozolânica.

A importância desta interação está na alteração microestrutural propiciada na matriz de cimento portland quando na presença de pozolana. A cinética de hidratação do sistema cimentício pozolânico é extremamente complexa e, portanto, a fim de investigar a atividade pozolânica em si, aborda-se comparativamente neste capítulo o acompanhamento das reações pozolânicas da cinza volante em sistemas com cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a..

A evolução da reação pozolânica em sistema com hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante, em proporção de mistura tal que não ocorra o consumo total da portlandita no período estudado, favorece a análise da atividade pozolânica, já que não há formação de hidratos provenientes da hidratação do cimento.

Os resultados deste capítulo englobam, além do acompanhamento da evolução da hidratação, a resistência à compressão desenvolvida e o efeito da atividade pozolânica na distribuição do tamanho dos poros pela formação de compostos hidráulicos secundários.

A atividade pozolânica foi acompanhada pela quantificação da água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e conseqüente consumo da portlandita, por termogravimetria; análise por difração de raios X dos produtos de reação formados; e mensuração da resistência à compressão em função da progressiva maturação da pasta. Estes dados permitem correlacionar as curvas de evolução dos produtos hidráulicos formados com a resistência à compressão; acompanhar a variação da distribuição do diâmetro dos poros, por porosimetria de intrusão de mercúrio; e determinação da máxima quantidade de cal consumida pela pozolana durante o período estudado.

4.2 Interação hidróxido de cálcio / cinza volante

A reação pozolânica caracteriza-se pela interação da fase vítrea da pozolana com o hidróxido de cálcio, podendo ser resumida da seguinte forma (MASSAZZA, 1998):

Nas pozolanas com composição química variável, caso da cinza volante, ocorre a reação da sílica, alumina e ferro vítreos, com formação de hidratos distintos, porém de forma análoga, ou seja (MASSAZZA, 1998; MINDESS; YOUNG, 1981; FU et al., 2002):

Silicato de cálcio hidratado:

Silicato de cálcio, aluminato de cálcio e sílico-aluminato de cálcio hidratado:

Silicato de cálcio, aluminato de cálcio e sílico-ferro-aluminato de cálcio hidratado:

Para que estas reações ocorram deve haver a dissolução da sílica, alumina e ferro vítreos na interface com a solução. Essa solubilização depende da alcalinidade da água de mistura (BROUWERS; VAN EIJK, 2003).

A influência do pH na dissolução da cinza volante foi avaliada por Fraay; Bijen e de Haan (1989) em soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), com e sem a adição de hidróxido de cálcio. Os autores concluíram que a solubilização expressiva da cinza volante requer pH mínimo de 13,3. A adição de cal às soluções saturadas de hidróxido de sódio ou potássio diminui a quantidade de silício e alumínio dissolvidos. Este comportamento foi atribuído à precipitação do silicato de cálcio hidratado sobre as partículas da cinza volante, dificultando a solubilização das fases vítreas.

A fase vítrea da cinza volante é relativamente estável sob a ação de hidróxido de cálcio e a velocidade de solubilização da sua estrutura amorfa neste sistema é bastante lenta, já que a solução saturada tem pH igual a 12,6 a 25°C (ANTIOHOS; TSIMAS, 2004; FU et al., 2002; GLASSER, 2003).

A cinza volante e o hidróxido de cálcio quando misturados em meio aquoso, resultam na rápida dissociação iônica do hidróxido de cálcio provendo íons cálcio e hidroxila para a solução. Os íons cálcio, positivos, são rapidamente adsorvidos pela superfície das partículas da cinza volante (MASSAZZA, 1998), de potencial zeta predominantemente negativo, da

ordem de -14 a -27 mV (MALEK et al., 2005; TERMKHAJORNKIT; NAWA, 2004).

Na seqüência, as hidroxilas atacam a matriz vítrea, composta por Al_2O_3 e SiO_2 , destruindo as ligações O-Al e O-Si, formando uma concentração elevada de íons SiO_3^{-2} e AlO_2^- em solução, além de liberar íons alcalinos para o meio aquoso (K^+ e Na^+), quando presentes na cinza volante (BERRY et al., 1994; FU et al., 2002; MALEK et al., 2005). A dissolução dos principais compostos vítreos da cinza volante, em pH maior que 12, ocorre da seguinte forma (BROUWERS; VAN EIJK, 2003):

O consumo gradual de cálcio requer a contínua solubilização do hidróxido de cálcio para manter a solução saturada. A incessante reposição de íons cálcio na solução e a baixa solubilidade dos compostos hidratados são indicadores de que o gel de C-S-H é o primeiro produto intermediário formado (MALEK et al., 2005). Com o progressivo consumo de cálcio e a diminuição da solubilidade da cal em virtude do aumento da concentração de álcalis na solução, passa a formar-se C-S-H com baixa relação CaO/SiO_2 .

Os íons alumínio na solução irão formar aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) que, posteriormente, irá converter-se em hidrogranada (C_3AH_6) e katoita (C_3ASH_4) (MALEK et al., 2005). Na Tabela 4.1 estão apresentados os diferentes compostos hidratados, identificados por diferentes autores, resultantes da atividade pozolânica da cinza volante com o hidróxido de cálcio.

Tabela 4.1– Compostos hidratados possíveis de serem formados na atividade pozolânica da cinza volante com o hidróxido de cálcio.

Composto	Mineral	Fórmula Química	Autores
Aluminato de cálcio hidratado	---	C_4AH_{13} (hexagonal)	Malek et al. (2005) Massazza (1998) Uchikawa (1986)
Aluminato de cálcio hidratado	Hidrogranada	C_3AH_6	Malek et al. (2005) Biernacki et al. (2001) Uchikawa (1986)
Sílico-aluminato de cálcio hidratado	Katoita	C_3ASH_4	Malek et al. (2005) Biernacki et al. (2001)
Sílico-aluminato de cálcio hidratado	Stratlingita Gehlenita	C_2ASH_8	Bentz e Remond (1997) Uchikawa (1986) Malek et al. (2005)
Silicato de cálcio hidratado	---	C-S-H	Malek et al. (2005) Biernacki et al. (2001) Uchikawa (1986)
Silicato de cálcio hidratado	---	$\text{C}_{1,7}\text{SH}_4$	Bentz e Remond (1997)
Silicato de cálcio hidratado secundário	---	$\text{C}_{1,1}\text{SH}_{3,9}$	Bentz e Remond (1997)
Monocarboaluminato de cálcio hidratado	---	$\text{C}_3\text{A}.\text{CaCO}_3.\text{H}_{12}$	Uchikawa (1986) Massazza (1998)

A estequiometria destas reações na formação dos compostos hidratados pode ser estimada pelo consumo de hidróxido de cálcio em amostras contendo excesso de portlandita. Biernacki; Williams e Stutzman (2001) estudaram a relação de 75% de Ca(OH)_2 e 25% de cinza volante, a 60°C . Sob estas condições, o consumo limite estimado para a cinza volante utilizada foi de 1,12 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante (848 mg CaO/g de cinza volante).

Bentz e Remond apud Biernacki; Williams e Stutzman (2001) sugerem as seguintes equações para as reações pozolânicas da cinza volante:

com relação de massa limite de 0,79 g de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante para a completa reação. Helmuth apud Biernacki; Williams e Stutzman (2001) sugere as seguintes equações gerais:

supondo que a cinza volante possua 50 e 30%, respectivamente, de sílica e alumina vítrea, com consumo de 0,83 g de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante, assumindo que $x/y = 1$. Se $x/y = 1,3$, a relação limite para o consumo de hidróxido de cálcio é de 0,95 g de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante.

Estequiometricamente, a interação do sistema hidróxido de cálcio/cinza volante consome, em meio aquoso, 0,804 g de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de cinza volante. Independentemente da proporção de mistura hidróxido de cálcio/cinza volante, da relação água/sólidos, temperatura de cura e idade de maturação, a taxa de consumo de hidróxido de cálcio é de 8,04 mg/g de cinza volante para 1% de reação. Este consumo de hidróxido de cálcio é constante porque a relação molar Ca/Si do silicato de cálcio hidratado formado pela atividade pozolânica da cinza volante é inalterada (KOBAYAKAWA et al., 2003).

4.3 Cinética da reação hidróxido de cálcio / cinza volante

A avaliação da taxa de reação pozolânica está vinculada à taxa de consumo do hidróxido de cálcio e à taxa de formação dos hidratos, em função da relação hidróxido de

* $\text{CH} = \text{Ca(OH)}_2$; $\text{S} = \text{SiO}_2$; $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$; $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$

cálcio/cinza volante. De uma maneira geral, quanto maior a disponibilidade de hidróxido de cálcio, maior será a quantidade de hidratos e, conseqüentemente, maior o consumo de portlandita, conforme a Figura 4.1 (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001; SAEKI; MONTEIRO, 2005).

Portanto, a atividade pozolânica depende da quantidade máxima de cal combinada e da taxa com que esse consumo ocorre. Esses fatores estão intrinsecamente relacionados com a quantidade e composição da fase vítrea da pozolana (MASSAZZA, 1998).

Figura 4.1 – Massa de hidróxido de cálcio consumido por unidade de massa de cinza volante em função do tempo e de várias relações Ca(OH)_2 /cinza volante, para temperatura de cura de 25°C (adaptado de BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001).

Biernacki; Williams e Stutzman (2001) concluíram ser linear a relação entre a quantidade de água quimicamente combinada e o consumo de hidróxido de cálcio, conforme a Figura 4.2, em amostras com variação da proporção hidróxido de cálcio/cinza volante, curadas na temperatura de 25°C.

Figura 4.2 – Quantidade de hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada, por unidade de massa de cinza volante, para diferentes relações Ca(OH)_2 /cinza volante, com temperatura de cura de 25°C, nas idades de 1, 5 e 16 dias (adaptado de BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001).

A correlação obtida indica que o consumo de hidróxido de cálcio é constante em função do grau de reação, porém, a taxa de consumo aumenta com o aumento da concentração de hidróxido de cálcio. Portanto, a quantificação do consumo de hidróxido de cálcio pode ser utilizada também para avaliar a cinética de reação e, em consequência, a reatividade da cinza volante.

Por ser a taxa de reação função da interação do hidróxido de cálcio/cinza volante e como ambos são consumidos com o progresso da reação, a taxa varia com o tempo. Desta forma, o grau de reação da cinza volante, baseado no limite estequiométrico, pode ser determinado através da equação 4.1 (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001):

$$\alpha_{CV} = \left(\frac{CH_{CONSUMIDO}}{CH_{INICIAL}} \times \frac{f_{CH}}{f_{CV}} \times \frac{1}{\varepsilon} \right) \times 100 \quad \text{equação 4.1}$$

α_{CV} – grau de reação da cinza volante (%);
 $CH_{CONSUMIDO}$ – hidróxido de cálcio consumido na reação pozolânica;
 $CH_{INICIAL}$ – hidróxido de cálcio inicial do sistema;
 f_{CH} – fração inicial de hidróxido de cálcio no sistema;
 f_{CV} – fração inicial de cinza volante no sistema;
 ε – relação estequiométrica do consumo, em gramas, de $Ca(OH)_2$ / g de cinza volante ($\varepsilon = 1,12$).

O limite estequiométrico ($\varepsilon = 1,12$ g $Ca(OH)_2$ /g cinza volante) foi calculado em proporção de mistura de 75% de $Ca(OH)_2$ e 25% de cinza volante, curado na temperatura de 60°C, em consumo assintótico de hidróxido de cálcio (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001). O valor limite adotado no modelo de Biernacki; Williams e Stutzman (2001) depende da cinza volante ensaiada e, portanto, pode variar em função da condição de queima do carvão mineral e do gradiente térmico a que estão expostas as partículas de cinza volante durante o resfriamento, ou seja, o valor limite depende do teor de fase vítrea e da distribuição granulométrica da pozolana.

A quantificação do hidróxido de cálcio consumido, por termogravimetria (ROSZCZYNSKI, 2002), resulta na quantidade consumida pela reação pozolânica e pela carbonatação. Portanto, conforme o procedimento experimental, deve-se distinguir a parcela pertinente à reação pozolânica e à carbonatação, de forma a inferir corretamente o grau de reação da cinza volante.

Há também outras formas de acompanhar a evolução da atividade pozolânica, e uma delas é pela quantificação do resíduo insolúvel da cinza volante, onde há decréscimo com o avanço da reação devido à solubilização das partículas para a formação dos compostos hidratados (KOBAYAKAWA et al., 2003). Pode-se avaliar também através da solubilização da fase vítrea da cinza volante, já que há liberação de íons SiO_3^- e AlO_2^- para a solução e a quantificação do óxido de silício (SiO_2) e do óxido de alumínio (Al_2O_3) nesta solução permite acompanhar a taxa de reação. Esse valor tende a aumentar com a idade já que os silicatos

e aluminatos vítreos são gradualmente dissolvidos pela solução básica dos poros formando hidratos (HANEHARA et al., 2001).

Logo, a cinética de reação entre o hidróxido de cálcio e a cinza volante depende de uma série de fatores que atuam de forma a controlar a taxa de reação. Os principais agentes atuantes sobre a atividade pozolânica são:

- Temperatura; o seu aumento acelera o consumo de hidróxido de cálcio e em consequência há aumento da quantidade de água combinada, ou seja, maior quantidade de hidratos (KOBAYAKAWA et al., 2003);
- Relação hidróxido de cálcio / cinza volante; quanto maior a quantidade de hidróxido de cálcio na mistura, maior será a taxa de solubilização da fase vítrea das partículas da cinza volante (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001);
- pH do meio; a solubilização dos compostos amorfos da cinza volante, na presença de hidróxido de cálcio, requer valor de pH mínimo de 13,2 para se ter uma dissolução significativa das fases. Abaixo deste valor, a dissolução é bastante lenta (BROUWERS; VAN EIJK, 2003).
- Teor de fase vítrea da pozolana e de óxido de cálcio na cinza volante, fatores determinantes da sua reatividade. A composição da fase vítrea também é importante, pois o aumento do teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) diminui a reatividade. As fases cristalinas como a mulita, quartzo, hematita e magnetita são inertes (UCHIKAWA, 1986).

4.4 Análise e discussão dos resultados

4.4.1 Evolução da reação dos sistemas pozolânicos

4.4.1.1 Termogravimetria

A atividade pozolânica da cinza volante foi acompanhada em pastas moldadas com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante e com 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de cinza volante. Maiores detalhes referentes às proporções de mistura foram apresentados no Capítulo 2.

A evolução da reação dos sistemas pozolânicos por termogravimetria é mostrada na Figura 4.3. Nas curvas TG/DTG das pastas observa-se o consumo de portlandita para a formação de hidratos ao longo do tempo. As perdas de massa das respectivas curvas termogravimétricas estão detalhadas no Apêndice 1. A faixa 1, de 30°C a 125°C, é atribuída à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A faixa 2, de 125°C a 225°C, e a faixa 3, de 225°C a 415°C, são atribuídas à decomposição das fases aluminato. Entre 415°C

e 600°C há desidratação do hidróxido de cálcio e, a partir de 600°C, volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio.

Figura 4.3 – Evolução da reação dos sistemas pozolânicos.

Nas idades iniciais, até 28 dias, observa-se evidente formação dos aluminatos hidratados (pico na DTG na temperatura de 170°C), com expressiva formação de C-S-H a partir desta idade.

Na pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante houve consumo total da portlandita após 77 dias de reação. Na pasta moldada com reagente p.a., com proporção de mistura baseada no limite estequiométrico determinado por Kobayakawa et al. (2003), o consumo se estabilizou ao longo do tempo, mantendo um elevado teor remanescente de portlandita no sistema após 6 meses de reação.

A evolução das reações resulta em perdas de massa crescentes com o tempo e, por consequência, redução da massa residual. Portanto, para a comparação de resultados de diferentes idades é preciso recalculas as perdas de massa para a base de não voláteis (TAYLOR, 1997). Detalhes estão no Apêndice 1.

Conforme a caracterização constante do Capítulo 2, a pasta com cal hidratada contém 13,15% de hidróxido de cálcio (14,08% na base de não voláteis) enquanto a pasta com o reagente contém 42,98% de hidróxido de cálcio (48,46% na base de não voláteis).

A Figura 4.4 apresenta os resultados de ambos os sistemas, destacando que de fato a maior disponibilidade de cal no sistema resulta em maior quantidade de água quimicamente combinada como hidratos, para um mesmo período de reação.

O consumo de portlandita no sistema com hidróxido de cálcio p.a. praticamente não teve alteração após 91 dias, com variação mínima após 114 dias. Portanto, a cinza volante atingiu consumo máximo de 25,6% de hidróxido de cálcio por reações pozolânicas.

Figura 4.4 – Água combinada (C-S-H + aluminatos) e portlandita remanescente nos sistemas pozolânicos em função do tempo de reação.

A relação entre a água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos) e o hidróxido de cálcio consumido, apresentada na Figura 4.5, tem tendência linear, ou seja, a quantidade de hidratos formados é diretamente proporcional ao consumo de portlandita.

A linha de tendência que abrange a evolução da reação de ambos os sistemas, mostrada na Figura 4.5 (C), representa a atividade pozolânica da cinza volante, independentemente da concentração de hidróxido de cálcio na pasta. A equação da reta correlaciona quantitativamente o consumo de cal para a formação dos hidratos.

Figura 4.5 – Hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos).

No cimento portland pozolânico, abordado no Capítulo 6, o teor de água quimicamente combinada proveniente da atividade pozolânica será estimado fazendo-se uso da equação apresentada na Figura 4.5 (C), já que a portlandita consumida pela cinza volante ao longo da reação foi determinada por termogravimetria. Esta conclusão tem importância relevante, pois vai permitir quantificar separadamente a água quimicamente combinada devido à hidratação do cimento, à nucleação heterogênea (incremento da hidratação do cimento) e à atividade pozolânica no sistema cimentício estudado.

As taxas de reação referentes à água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos) e de portlandita consumida são mostradas na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Taxa de reação para formação de compostos hidratados (C-S-H + aluminatos) e de consumo de portlandita em função da evolução da reação.

O maior teor de hidróxido de cálcio aumenta a taxa de formação do C-S-H e das fases aluminato nos primeiros 56 dias de reação. A partir dessa idade a taxa de reação assemelha-se à da pasta com cal hidratada. A taxa de consumo de portlandita é maior na pasta com maior concentração de cal no sistema, mantendo essa tendência ao longo do período de reação analisado. Em ambos os sistemas, as taxas de reação referentes à água quimicamente combinada e à portlandita consumida decrescem gradativamente. Na pasta com hidróxido de cálcio e cinza volante, observa-se que ambas as taxas são mínimas a partir de 154 dias e tendem à nulidade aos 182 dias.

Nas idades iniciais há rápida solubilização do hidróxido de cálcio, provendo grande quantidade de íons cálcio para a solução, os quais são rapidamente adsorvidos pelas partículas negativas da cinza volante, e de hidroxilas que atuam sobre os compostos amorfs da pozolana, solubilizando-a (BERRY et al., 1994).

Na presença de sílica e alumina na solução, aliadas aos íons cálcio, ocorre a precipitação dos hidratos sobre os grãos da cinza volante, dando início à formação da estrutura resistente do sistema. O incremento gradual na quantidade de hidratos restringe

gradativamente a interação das hidroxilas com a fase vítrea da cinza volante, reduzindo a taxa de solubilização dos sílico-aluminatos vítreos e, por consequência, decréscimo da taxa de precipitação de compostos hidratados.

A Figura 4.7 (A) mostra o consumo de hidróxido de cálcio por grama de cinza volante durante a reação dos sistemas pozolânicos.

Figura 4.7 – Evolução da quantidade de hidróxido de cálcio combinado para cada grama de cinza volante ao longo do tempo.

Na pasta com hidróxido de cálcio observa-se que houve estabilização do consumo a partir de 114 dias, com valor próximo a 0,40 gramas de portlandita por grama de cinza volante. Essa relação representa o consumo máximo de cal da cinza volante em estudo. Na pasta com cal hidratada, a relação de consumo foi menor durante o período de reação analisado, atingindo o valor de 0,13 gramas de portlandita por grama de cinza volante aos 77 dias, quando não houve mais disponibilidade de cal no sistema.

A correção do consumo de portlandita por grama da fase vítrea de cinza volante, obtida por Rietveld (Capítulo 3), culminou no valor de 0,69 g Ca(OH)_2 / g *vítrea* de cinza volante (Figura 4.7 (B)) na pasta com hidróxido de cálcio. Na pasta com cal hidratada, o consumo corrigido passou a ser 0,22 g Ca(OH)_2 / g *vítrea* de cinza volante, ou seja, 32% do máximo consumo possível.

A comparação da evolução da reação da cinza volante, obtida por termogravimetria, ao longo de 6 meses, com o ensaio Chapelle Modificado (ensaio acelerado de 16 horas) é apresentada na Figura 4.8.

Pelo ensaio Chapelle da cinza volante obteve-se um consumo de 365 mg CaO / g de cinza volante, valor superior ao limite mínimo adotado. Se considerada a reação com o hidróxido de cálcio, o consumo de 330 mg CaO / g de cinza volante não foi atingido. Ao corrigir o consumo de óxido de cálcio em função da fase vítrea da cinza volante (57,7%), o consumo de 330 mg CaO / g de cinza volante foi alcançado aos 52 dias de reação, de real

valor prático.

Figura 4.8 – Consumo de óxido de cálcio pela cinza volante na atividade pozolânica durante a reação de 182 dias e através de ensaio Chapelle Modificado.

O grau de reação da cinza volante foi estimado pelo modelo proposto por Biernacki; Williams e Stutzman (2001). Os resultados em função da evolução da reação, calculados pela equação 4.1, estão na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Grau de reação da cinza volante com a evolução da atividade pozolânica.

Na pasta com reagente p.a., o grau de reação da cinza volante atingiu 100% aos 114 dias, já que os resultados aos 154 e 182 dias evidenciaram não haver mais consumo de cal, ou seja, atingiu-se o consumo assintótico. Este grau de reação, relacionado ao consumo

máximo de portlandita, não está relacionado com a reação total da fase vítrea da cinza volante. Na idade de 182 dias, houve reação de 18% da fração vítrea da cinza volante, como determinado pela análise de solúveis apresentado no Capítulo 3. Portanto, o consumo limite apenas determina a capacidade de fixar cal em função da distribuição granulométrica e da área específica BET da pozolana ensaiada. É de se esperar um aumento no consumo limite caso seja realizada uma moagem na cinza volante em questão.

Na pasta com cal hidratada, o grau de reação foi de 32% aos 77 dias. Na pasta com hidróxido de cálcio p.a., nesta mesma idade, o grau de reação foi de 77%, um valor 2,4 vezes maior em relação à pasta com cal hidratada. Isto mostra que a maior concentração de cal no sistema favorece a atividade pozolânica da cinza volante desde as primeiras idades.

4.4.1.2 Difração de raios X

A evolução da reação, por difração de raios X, da pasta com cal hidratada e cinza volante é mostrada na Figura 4.10. A descrição dos compostos formados/identificados encontra-se na Tabela 4.2.

Figura 4.10 – Evolução da reação, por difração de raios X, da pasta de cal hidratada e cinza volante.

Tabela 4.2 – Compostos identificados na pasta de cimento e cinza volante.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
85-0930	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$	Mulita
73-0603	Óxido de ferro	Fe_2O_3	Hematita
72-0156	Hidróxido de Cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita
81-2027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
33-0306	Silicato de Cálcio Hidratado	$1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	C-S-H
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	---
41-0221	Hemicarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$	---

O silicato de cálcio hidratado identificado na reação da cinza volante possui relação cálcio/sílica (CaO/SiO_2) de 1,5, conforme a fórmula química apresentada na Tabela 4.2.

A evolução da reação da pasta com cal hidratada e cinza volante mostrou que, além do esgotamento da portlandita após 77 dias de reação, o carbonato de cálcio da cal favoreceu a formação do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

O carbonato de cálcio proveniente da cal hidratada reage com o aluminato de cálcio para formar carboaluminato de cálcio hidratado de forma análoga à dos compostos hidratados com sulfato, ou seja, etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

A baixa solubilidade do carbonato de cálcio faz com que a reação de formação do monocarboaluminato ocorra em idades mais avançadas, embora muitos pesquisadores acreditem que há formação de tricarboaluminato de cálcio hidratado nas primeiras idades (KAKALI et al., 2000), porém, segundo Bensted apud Bonavetti; Rahhal e Irassar (2001), o tricarboaluminato de cálcio hidratado não é um composto estável a 20°C. Devido à baixa solubilidade do carbonato de cálcio, forma-se o monocarboaluminato de cálcio hidratado em 11,68° 2 θ , um composto termodinamicamente estável.

Kakali et al. (2000) descrevem que a quantidade de carbonato de cálcio capaz de reagir com a maioria dos cimentos está entre 2% e 3%, podendo-se atingir em alguns casos o valor de 5,8%. Essa conclusão foi obtida baseada em estudo com cimento contendo 5,13% de Al_2O_3 (7,54% de C_3A).

A reação entre o aluminato de cálcio e o carbonato de cálcio ocorre por mecanismo de estado contínuo onde o CaCO_3 altera significativamente a reação do aluminato de cálcio na água devido à rápida formação de uma barreira de monocarboaluminato de cálcio hidratado desenvolvido na superfície dos grãos do aluminato de cálcio (FELDMAN et al. apud BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001).

Entretanto, para Fierens et al. apud Bonavetti; Rahhal e Irassar (2001), o monocarboaluminato de cálcio hidratado pode formar-se a partir do aluminato de cálcio hidratado hexagonal (C_4AH_{13}) ou cúbico (C_3AH_6).

O detalhe da faixa de 10° a 20° 2 θ do difratograma referente ao pico de intensidade 100% do monocarboaluminato de cálcio hidratado está ilustrado na Figura 4.11,

observando-se a evolução na formação deste composto em função da idade de reação e também o consumo da portlandita por atividade pozolânica. A mulita presente na cinza volante, de estrutura cristalina bem definida, não reage ao longo do tempo, mantendo sua contagem constante durante o período analisado.

Figura 4.11 – Detalhe da região do difratograma referente ao pico de intensidade 100% do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

Na idade de 7 dias não há monocarboaluminato de cálcio hidratado e sua identificação inicial ocorreu a partir de 14 dias de reação, com aumento progressivo da sua contagem até 56 dias de idade, mantendo-se em seguida constante.

A evolução da reação da pasta com hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante está na Figura 4.12 e os respectivos compostos identificados na Tabela 4.3.

Na pasta com hidróxido de cálcio p.a., onde não há filler calcário, foi identificado monocarboaluminato de cálcio hidratado e carbonato de cálcio a partir de 7 dias de reação. Portanto, houve carbonatação da portlandita e também reação da calcita com as fases aluminato, formando carboaluminato.

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) identificado tem relação cálcio/sílica (CaO/SiO_2) igual a 2,0. A sílica solúvel, determinada por absorção atômica após lavagem com ácido clorídrico (1:50) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), foi de 8,55% nesta idade (maiores detalhes no Capítulo 3). O consumo equivalente de óxido de cálcio (CaO) foi de 19,35%. Portanto, a relação cálcio/sílica estimada é de 2,3, porém, esta análise não considera as fases aluminato, sílico-aluminato e carboaluminato de cálcio hidratadas formadas.

P – Portlandita
 C – Carbonato de Cálcio
 Q – Quartzo
 M – Mulita
 H – Hematita
 S – Silicato de Cálcio Hidratado
 Hc – Hemicarboaluminato de Cálcio Hidratado
 Mc – Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado

Figura 4.12 – Evolução da reação da pasta de hidróxido de cálcio e cinza volante.

Tabela 4.3 – Compostos identificados na pasta de hidróxido de cálcio e cinza volante.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
85-0930	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$	Mulita
73-0603	Óxido de ferro	Fe_2O_3	Hematita
84-1271	Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
81-2027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
03-0594	Silicato de Cálcio Hidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C-S-H
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	---
41-0221	Hemicarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$	---

A Figura 4.13 mostra, em detalhe, a região atribuída ao pico de 100% de intensidade do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esse pico coincide com o do carbonato de cálcio (100% de intensidade), em evidência após 7 dias de reação. Com a evolução das reações observou-se alteração na faixa de 29° a 30° 2θ devido à atividade pozolânica, mostrando que o C-S-H foi gradativamente formado.

Figura 4.13 – Detalhe do pico de 100% de intensidade do C-S-H formado no sistema pozolânico.

O consumo da portlandita de ambos os sistemas estudados é apresentado na Figura 4.14. Na pasta com cal hidratada, o teor remanescente após 77 dias é baixo, de 2,6% determinado por termogravimetria, o que mantém o equilíbrio químico do sistema. A evolução da atividade pozolânica neste sistema consumiu continuamente a portlandita, evidenciando que a proporção de mistura utilizada disponibilizou quantidade insuficiente de cal para suprir a demanda da fração vítrea da cinza volante.

Figura 4.14 – Avaliação semi-quantitativa, por difração de raios X, do teor de portlandita nas pastas pozolânicas. Análise no pico referente à intensidade de 100% da portlandita.

Na pasta com hidróxido de cálcio, o teor residual de portlandita manteve-se

praticamente inalterado após 114 dias, mostrando que o consumo pela pozolana atingiu o valor máximo. Neste sistema não houve o esgotamento do hidróxido de cálcio, ou seja, a proporção de mistura continha excesso de cal.

Na Figura 4.15 são comparados os difratogramas dos sistemas pozolânicos na região referente ao pico de 100% de intensidade do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

Figura 4.15 – Evolução da formação do monocarboaluminato de cálcio hidratado nos sistemas pozolânicos.

A difração de raios X evidenciou que tanto a cal hidratada, que contém carbonato de cálcio na sua composição química, como o hidróxido de cálcio p.a. propiciaram a formação deste composto hidratado.

Na pasta com hidróxido de cálcio p.a., a identificação do monocarboaluminato ocorreu já aos 7 dias de reação enquanto que, na pasta com cal hidratada, a identificação inicial ocorreu a partir de 14 dias.

4.4.2 Porosimetria

A porosidade dos sistemas pozolânicos praticamente não se altera com a evolução da reação (MASSAZZA, 1998). A interação da cinza volante com o hidróxido de cálcio modifica a microestrutura da pasta por redução do diâmetro médio dos poros. Portanto, a porosidade inicial da pasta fresca pode ser calculada pela equação 4.2 (SHI, 2001), sem que esta sofra

significativa alteração ao longo do tempo.

$$P_{\text{INICIAL}} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{água}} + V_{\text{sólidos}}} \quad \text{equação 4.2}$$

P_{INICIAL} – porosidade inicial da pasta fresca (%);

$V_{\text{água}}$ – volume ocupado pela água (dm^3);

$V_{\text{sólidos}}$ – volume ocupado pelos sólidos (dm^3).

A pasta com cal hidratada e cinza volante, moldada com relação água/sólidos de 0,45, tem porosidade inicial de 51,4%. Já a pasta com hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante, moldada com relação água/sólidos 0,60, tem porosidade de 58,6%.

O contínuo refinamento dos poros, propiciado pelo crescente volume ocupado pelos hidratos, altera a dimensão dos poros e a interconectividade da rede capilar. A influência do tamanho dos poros nas propriedades da pasta e a função desempenhada pela água presente nestes poros podem ser observadas na Tabela 4.4, conforme classificação proposta por Mindess e Young (1981).

No ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, o diâmetro mínimo mensurável no equipamento Micromeritics, modelo Autopore III 9420, é de 3,6 nm. Portanto, a distribuição discreta do diâmetro médio dos poros aqui apresentados engloba os macroporos, mesoporos e parte dos poros de gel.

Tabela 4.4 – Classificação do diâmetro médio dos poros em pastas de cimento hidratado (MINDESS; YOUNG, 1981).

Designação	Diâmetro	Descrição	Função da água	Propriedades da pasta afetadas
Poros Capilares	10 μm – 50 nm	Capilares grandes (macroporos)	Comporta como água de enchimento	Resistência mecânica Permeabilidade
	50 nm ~ 10 nm	Capilares médios (mesoporos)	Gera moderadas forças de tensão superficial	Resistência mecânica Permeabilidade Retração em umidades elevadas
Poros de Gel	10 nm ~ 2,5 nm	Capilares pequenos (gel)	Gera fortes forças de tensão superficial	Retração em umidade relativa de 50%
	2,5 nm ~ 0,5 nm	Microporos	Forte adsorção de água sem formação de meniscos	Retração Fluência
	< 0,5 nm	Microporos interlamelares	Água ligada por pontes de hidrogênio	Retração Fluência

A Figura 4.16 mostra o volume de mercúrio intrudido acumulado nos sistemas pozolânicos ao longo da reação em função do diâmetro médio dos poros. Observa-se que o volume total intrudido sofre pequena variação entre as idades analisadas, ou seja, a porosidade se mantém praticamente constante. Com o avanço da reação há refinamento da microestrutura, principalmente dos poros entre 50 nm e 2.000 nm.

Na pasta com cal hidratada e cinza volante, o principal refinamento dos poros ocorreu nos primeiros 56 dias de reação. Após essa idade, até 77 dias, observou-se um maior refinamento dos poros menores que 50 nm.

A pasta com hidróxido de cálcio e cinza volante teve maior alteração microestrutural até a idade de 114 dias, a partir da qual pequenas variações foram observadas.

Figura 4.16 – Volume intrudido acumulado de mercúrio nos sistemas pozolânicos durante a reação.

A Figura 4.17 mostra a alteração microestrutural dos sistemas pozolânicos durante o avanço da reação.

A distribuição discreta do diâmetro dos poros deixa claro que os poros com diâmetro entre 1.500 e 2.000 nm são substituídos por poros menores, resultando em uma concentração com 40 nm de diâmetro. Na pasta com hidróxido de cálcio, onde há quantidade de cal sem que haja o consumo total, o refinamento dos poros mostrou-se mais eficiente em relação à pasta moldada com cal hidratada, resultando em distribuição com a maioria dos poros situados abaixo de 1.000 nm. Na pasta com cal hidratada, a maior parte dos poros tem dimensão inferior a 6.000 nm. Neste sistema o refinamento foi limitado devido ao consumo total da portlandita aos 77 dias de reação. Portanto, a atividade pozolânica caracteriza-se pela alteração da microestrutura da pasta ao longo do tempo, primordialmente pelo refinamento do diâmetro dos poros, o que repercute diretamente sobre várias propriedades da pasta no estado endurecido, tais como a permeabilidade, difusão, absorção capilar, etc.

22% Cal Hidratada + 78% Cinza Volante

45% Hidróxido de Cálcio + 55% Cinza Volante

Figura 4.17 – Variação do volume de mercúrio discreto intrudido nos sistemas pozolânicos em função da idade.

A tendência ao refinamento da microestrutura é evidenciada pelos resultados apresentados na Figura 4.18, enfatizando que as porosidades dos diferentes sistemas, nas diferentes idades analisadas, são semelhantes às respectivas porosidades iniciais calculadas, porém, a quantidade de poros de gel e mesoporos (< 50 nm) aumenta gradativamente durante a evolução da reação.

O refinamento dos poros ocorreu até 114 dias na pasta com hidróxido de cálcio p.a., onde há disponibilidade excessiva de cal. Este resultado está de acordo com o consumo de portlandita por atividade pozolânica observado na Figura 4.4. A taxa de reação referente aos hidratos (C-S-H + aluminatos) (Figura 4.6) mostra que, a partir desta idade, a formação de compostos hidráulicos é lenta, praticamente não havendo consumo de cal e, por consequência, sem alteração da estrutura porosa formada.

Figura 4.18 – Porosidade total e fração referente aos poros menores que 50 nm ao longo do período analisado.

4.4.3 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão da pasta de cal hidratada e cinza volante estão no Apêndice 1. Na Figura 4.19 observa-se a evolução da resistência à compressão da pasta de cal hidratada e cinza volante, ao longo do tempo, a qual aumenta até a idade de 77 dias. O consumo total da portlandita interfere na resistência à compressão, a qual deve se manter próxima aos 12,0 MPa com o avançar da idade.

Figura 4.19 – Resistência à compressão da pasta com cal hidratada e cinza volante.

4.4.4 Análise conjunta dos resultados

A alteração na distribuição do diâmetro dos poros em relação à água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) durante a reação dos sistemas pozolânicos é apresentada na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Distribuição do diâmetro dos poros em função da água quimicamente combinada como C-S-H e aluminatos.

O teor de água quimicamente combinada como hidratos apresentou relação linear com as diferentes faixas de diâmetro de poro analisadas. O aumento no teor de hidratos corresponde a um expressivo acréscimo na quantidade de poros situados entre 10 nm e 50 nm em detrimento dos poros com dimensão diametral superior a 50 nm. Os poros menores que 10 nm sofrem pequeno incremento com a evolução da reação. Portanto, os resultados confirmam o preenchimento dos poros maiores que 50 nm com a evolução da atividade pozolânica. O maior teor de cal propicia refinamento mais acentuado da microestrutura com a evolução das reações, o que está de acordo com a taxa de reação observada na Figura

4.6.

A Figura 4.21 destaca a quantidade de mesoporos e a resistência à compressão em função do teor de água quimicamente combinada.

Figura 4.21 – Mesoporos e resistência à compressão em função da água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos).

Na pasta com cal hidratada e cinza volante, a relação entre a resistência à compressão e os hidratos formados também é linear. Portanto, a resistência à compressão está diretamente relacionada com a quantidade de poros menores que 50 nm, conforme apresentado na Figura 4.22 (A).

Figura 4.22 – Resistência à compressão em função do percentual de mesoporos (< 50 nm) e macroporos (> 50 nm) da pasta com cal hidratada e cinza volante.

As reações pozolânicas e seus efeitos sobre a distribuição do tamanho de poros são preponderantes para a evolução da resistência à compressão. Como a porosidade total praticamente não se altera durante a reação, a distribuição espacial e o diâmetro dos poros é que passam a reger a resistência à compressão do sistema pozolânico.

4.5 Conclusões

A análise da atividade pozolânica da cinza volante com cal hidratada ou hidróxido de cálcio p.a, baseada nos experimentos realizados, permite as seguintes conclusões:

- O teor de hidróxido de cálcio no sistema pozolânico determina a taxa de reação com a cinza volante. A maior disponibilidade de cal resulta em maior quantidade de hidratos e consumo de portlandita para um mesmo tempo de reação.
- O teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) é diretamente proporcional à portlandita consumida, ou seja, há uma tendência linear, independentemente do teor de hidróxido de cálcio no sistema. Esta relação é relevante, pois permite estimar o teor de água quimicamente combinada por atividade pozolânica em sistema cimentício pozolânico e, assim, diferenciar os efeitos físico e químico da cinza volante na hidratação/reação do sistema.
- A cinza volante em questão apresentou consumo máximo de 0,41 g Ca(OH)_2 / g de cinza volante. A correção para o teor de fração vítrea resultou no consumo real de 0,69 g Ca(OH)_2 / g *vítrea* de cinza volante.
- Na pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante houve consumo total da portlandita após 77 dias de reação. Portanto, ao substituir 50% de cimento CP V – ARI por cinza volante, em massa, é possível o consumo total do teor de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica. Esse assunto será abordado no Capítulo 6.
- Na difração de raios X foi identificada a formação de monocarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) em ambos os sistemas pozolânicos estudados. Na pasta com cal e cinza volante, a identificação ocorreu a partir de 14 dias de reação, atingindo a maior contagem aos 56 dias, mantendo-se praticamente constante até 77 dias. Na pasta com hidróxido de cálcio, a identificação inicial ocorreu aos 7 dias, com pequeno incremento na contagem até 28 dias. A contagem, nas maiores idades, foi similar à observada aos 28 dias.
- O quartzo e a mulita apresentaram, na difração de raios X, contagem constante ao longo do período de reação estudado. Estes compostos cristalinos mantêm-se inertes no sistema pozolânico.
- A porosidade total dos sistemas pozolânicos não variou significativamente durante o período de reação estudado. Portanto, a porosidade inicial do sistema, determinada pelo volume de água de amassamento, representa o volume total de vazios da pasta em qualquer período da reação.

- A atividade pozolânica caracteriza-se pelo refinamento da microestrutura, com aumento crescente na quantidade de poros com diâmetros entre 10 e 50 nm e redução gradual dos poros maiores que 50 nm.
- A quantidade de poros de gel (entre 3,6 e 10 nm) teve pequeno aumento com a evolução da reação, mostrando que a atividade pozolânica altera principalmente os poros maiores que 10 nm.
- A evolução da resistência à compressão da pasta de cal hidratada e cinza volante foi bastante lenta, atingindo 2,9 MPa aos 28 dias de idade. Na idade de 56 dias, a resistência foi de 6,7 MPa. A partir desta idade a evolução foi mais acentuada, atingindo 11,7 MPa aos 77 dias.
- A resistência à compressão da pasta com cal hidratada e cinza volante apresentou relação direta com a quantidade de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$) da microestrutura.

4.6 Referências bibliográficas

ANTIOHOS, S.; TSIMAS, S. **Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate.** Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 5, p. 769 – 779, May 2004.

BENTZ, D. P.; REMOND, S. **Incorporation of fly ash into 3-D cement hydration microstructure model.** National Institute of Standards and Technology, NISTIR 6050, August 1997.

BERRY, E. E.; HEMMINGS, R. T.; ZHANG, M-H.; CORNELIUS, B. J.; GOLDEN, D. M. **Hydration in high-volume fly ash concrete binders.** ACI Materials Journal, Vol. 91, Nº 4, p. 382 – 389, July-August 1994.

BIERNACKI, J. J.; WILLIAMS, P. J.; STUTZMAN, P. E. **Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash.** ACI Materials Journals, Vol. 98, Nº 4, p. 340 – 349, July-August 2001.

BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. **Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements.** Cement and Concrete Research, Vol. 31, Issue 6, p. 853 – 859, May 2001.

BROUWERS, H. J. H.; VAN EIJK, R. J. **Chemical reaction of fly ash.** 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 791 – 800. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; deHAAN, Y. M. **The reaction of fly ash in concrete. A critical examination.** Cement and Concrete Research, Vol. 19, Issue 2, p. 235 – 246, March 1989.

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X. **Studies on blended cement with a large amount of fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 7, p. 1153 – 1159, July 2002.

GLASSER, F. P. **The pore fluid in portland cement: its composition and role.** In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 19 – 30. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

HANEHARA, S.; TOMOSAWA, F.; KOBAYAKAWA, M.; HWANG, K. **Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste.** Cement and Concrete Research, Vol. 31, Issue 1, p. 31 – 39, January 2001.

KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; AGGELI, E.; BATI, M. **Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃.** Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 7, p. 1073 – 1077, July 2000.

KOBAYAKAWA, M.; HANEHARA, S.; HWANG, K.; TOMOSAWA, F. **Pozzolanic reaction of fly ash cement system.** In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 736 – 746. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

MALEK, R. I.; KHALIL, Z. H.; IMBABY, S. S.; ROY, D. M. **The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1152 – 1154, June 2005.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Lea's chemistry of cement and concrete. Edited by Peter C. Hewlett. Fourth Edition. 1998.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F. **Concrete**. United States, Prentice-Hall, 1981.

ROSZCZYNIALSKI, W. **Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 70, Number 2, p. 387 – 392, September 2002.

SAEKI, T.; MONTEIRO, P. J. M. **A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixture**. Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 10, p. 1914 – 1921, October 2005.

SHI, C. **Studies on several factors affecting hydration and properties of lime-pozzolan cements**. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 13, Issue 6, p. 441 – 445, 2001.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TERMKHAJORNKIT, P.; NAWA, T. **The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer**. Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 6, p. 1017 – 1024, June 2004.

UCHIKAWA, H. **Effect of blending components on hydration and structure formation**. In: 8th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). Special Reports – Vol. 1, p. 249 – 280. Rio de Janeiro, 1986.

5 Efeito físico de material inerte na hidratação do cimento

5.1 Introdução

O material inerte, de distribuição granulométrica próxima à do cimento, altera as propriedades físicas e mecânicas da pasta além de intervir na cinética de reação do cimento. O grau de hidratação das fases anidras aumenta na presença de partículas inertes, finamente moídas.

As características físicas do filler inerte e o seu teor na pasta são os principais fatores responsáveis pela alteração da hidratação. A área específica BET e a proporção em relação ao cimento é que determinam o incremento na quantidade de hidratos formados (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

As finas partículas do material inerte atuam como pontos extras de nucleação, favorecendo a precipitação dos hidratos sobre a superfície dos grãos do filler, além do próprio cimento. Como resultado, a camada de hidratos gradualmente formada sobre os grãos anidros do cimento demanda maior intervalo de tempo para recobri-los, aumentando o período em que a hidratação ocorre por dissolução/precipitação. Com a evolução das reações, a espessura da camada de hidratos formada é mais delgada em relação à da pasta sem a presença do filler, facilitando a difusão da água rumo à fração anidra para prosseguimento da hidratação por mecanismo topoquímico.

Dada a importância da sua contribuição para a hidratação, objetiva-se neste capítulo quantificar a alteração na cinética de reação e na microestrutura propiciada por material inerte em pasta de cimento portland.

A influência de filler quartzoso na cinética de hidratação do cimento CP V – ARI foi acompanhada pela quantificação da água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e pelo teor remanescente de portlandita, por termogravimetria; análise por difração de raios X dos produtos de hidratação formados; determinação do calor de hidratação; variação no volume total de vazios e na distribuição do diâmetro dos poros, por porosimetria de intrusão de mercúrio; e mensuração da resistência à compressão em função da evolução da hidratação.

5.2 Influência de material inerte na hidratação de cimento portland

A hidratação do cimento ocorre pela dissolução gradual das fases anidras do clínquer

e da gipsita, seguida de precipitação dos hidratos sobre as partículas, formando a camada externa⁹. Este mecanismo, dito hidratação por dissolução/precipitação, ocorre nas primeiras horas de reação. A sua evolução recobre gradativamente os grãos anidros do cimento, restringindo, paulatinamente, a dissolução das fases anidras. Neste período, a taxa de reação se mantém crescente, representando o período de aceleração observado no calor de hidratação. Um segundo mecanismo atua após a consolidação da pasta, dito topoquímico, ou seja, a água difunde pela camada de hidratos, inicialmente precipitada, para atingir a fração residual do cimento, ainda anidra, para dar prosseguimento à hidratação. A transição do mecanismo de hidratação por dissolução/precipitação para o topoquímico ocorre no período de desaceleração das reações, evidenciado pelo ensaio de calor de hidratação (KADRI; DUVAL, 2002; MOSTAFA; BROWN, 2005; SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA, 1995; TAYLOR, 1997). A redução na taxa de solubilização dos anidros diminui a concentração de íons e, conseqüentemente, a precipitação de compostos hidráulicos. O total recobrimento dos grãos anidros representa o início da hidratação topoquímica (KADRI; DUVAL, 2002).

O uso de material inerte na composição de material cimentício é tido como modificador da cinética de reação do cimento, por aumentar o grau de hidratação (GUTTERIDGE; DALZIEL, 1990; KADRI; DUVAL, 2002; KLIMESCH; RAY; SLOANE, 1996; POPPE; DE SCHUTTER, 2005; WCZELIK, 1985). A influência do filler depende das características físicas das partículas do material utilizado. A distribuição granulométrica e, por conseqüência, a área específica BET, o teor utilizado em substituição ao cimento e a afinidade com os compostos hidráulicos formados são fatores preponderantes para a eficiência do filler inerte em alterar a cinética de hidratação do cimento (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005).

Lawrence; Cyr e Ringot (2003) ao substituírem diferentes teores de cimento por filler quartzoso, com dimensão de grão (215 µm) maior que as do cimento, determinaram o grau de hidratação pelo calor liberado, nos primeiros 2 dias. A hidratação total, tomada como referência, foi estimada pelos compostos de Bogue do cimento utilizado e o calor teórico para completa hidratação das diferentes fases anidras. Os autores concluíram que a precipitação dos hidratos ocorre exclusivamente na superfície dos grãos do clínquer, mantendo o grau de hidratação constante, porém, proporcional à quantidade de material ligante presente na argamassa, conforme a Figura 5.1.

Na segunda etapa da pesquisa de Lawrence; Cyr e Ringot (2003) foi utilizado filler quartzoso de dimensão média de partículas similar e menor que a do cimento, em diferentes teores de substituição. Observaram que o grau de hidratação do cimento aumentava quanto

⁹ A precipitação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) forma uma fina camada que recobre os grãos do cimento. A esta camada é atribuída a denominação de *outer shell* (TAYLOR, 1998).

maior a área específica do filler utilizado, ou seja, quanto menor a dimensão das partículas do material inerte.

Figura 5.1 – Quantidade de cimento hidratado em argamassa contendo adição mineral inerte (quartzo), de dimensão de partículas muito maior que às do cimento, em diferentes teores de substituição (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Os autores atribuíram o maior grau de hidratação do cimento à nucleação heterogênea dos hidratos. A disponibilidade de novos pontos de nucleação no sistema cimentício estimula a precipitação dos hidratos na superfície dos grãos do cimento e do material inerte (RAHHAL; TALERO, 2005).

A hipótese do efeito de superfície apresentada por Lawrence; Cyr e Ringot (2003) para a nucleação heterogênea dos hidratos é mostrada na Figura 5.2 onde, na presença de filler, a camada de hidratos que recobre os grãos de clínquer possui menor espessura que na pasta de cimento sem a presença de quartzo.

Figura 5.2 – Representação esquemática da hipótese sobre a majoração da hidratação do cimento nas primeiras idades (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Os resultados de Lawrence; Cyr e Ringot (2003) indicaram diferentes incrementos no grau de hidratação em função do teor de substituição do cimento por filler quartzoso. Isto indica que há um teor ótimo de substituição para obtenção da máxima eficiência na alteração da cinética de hidratação. A Figura 5.3 mostra a tendência no incremento do grau de hidratação em função do teor de substituição do cimento por material inerte, segundo Lawrence; Cyr e Ringot (2003). Observa-se que o máximo incremento ocorre em teor de substituição entre 25 e 30%, salientando que a área específica BET do material inerte é que determina a amplitude do incremento, ou seja, quanto mais fino o filler, maior o incremento no grau de hidratação (KADRI; DUVAL, 2002).

Figura 5.3 – Hidratos formados devido à nucleação heterogênea nas primeiras idades (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

A substituição acima de 30% tende a diminuir a intensidade do incremento quão maior o teor utilizado, apesar do material inerte aumentar o grau de hidratação total do sistema.

Uma grande quantidade de filler resulta em pequeno incremento na quantidade de hidratos devido à nucleação heterogênea. O excesso de partículas do material inerte distancia, demasiadamente, certa quantidade de grãos do filler dos grãos do cimento, fazendo com que esta fração do material inerte não atue na hidratação. Uma pequena quantidade de partículas de material inerte tem grande probabilidade de estar circundada por grãos de clínquer e, conseqüentemente, todas elas participarão da nucleação heterogênea. Portanto, as partículas inertes devem estar próximas às do cimento para interagirem umas com as outras (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005).

O material inerte, ao aumentar o grau de hidratação do cimento, atua sobre todas as fases anidras. O efeito físico propiciado pelas partículas do filler na cinética de reação é evidente, principalmente, nas primeiras idades. A Tabela 5.1 apresenta a quantidade de água quimicamente combinada para estas fases, após 180 dias de hidratação, conforme

Powers apud Stepkowska et al. (1993). O aluminato tricálcico (C_3A) e o ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) demandam as maiores quantidades de água para a hidratação.

Tabela 5.1 – Água quimicamente combinada nas principais fases do clínquer, após 180 dias de hidratação (POWERS apud STEPKOWSKA et al., 1993).

Fase anidra	Fórmula química simplificada	Fórmula química	Água quimicamente combinada (g/g)
Silicato tricálcico	C_3S	$3CaO.SiO_2$	0,187
Silicato dicálcico	C_2S	$2CaO.SiO_2$	0,158
Aluminato tricálcico	C_3A	$3CaO.Al_2O_3$	0,665
Ferro aluminato tetracálcico	C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	0,213

Portanto, nas primeiras idades, o teor de água quimicamente combinada sofre maior incremento em relação ao teor de portlandita formado, pois a taxa de reação do aluminato tricálcico (C_3A) é maior que a das fases silicato. Com a evolução da hidratação, a taxa de reação do aluminato diminui para valor inferior à dos silicatos (alita + belita) e maior incremento na quantidade de portlandita é observado em relação à água quimicamente combinada.

A diferença no grau de hidratação da pasta contendo filler em relação à pasta de referência, sem adição, tende a diminuir gradativamente a longo prazo, até que, em dado momento, a fração hidratada é similar em ambas as pastas, conforme observado na Figura 5.4 (LAWRENCE, 2000).

Figura 5.4 – Diferença na hidratação do cimento na presença de material inerte (LAWRENCE, 2000).

A adição de material inerte no sistema cimentício não exerce influência sobre a dissolução das fases anidras, porém, atua como agente nucleador para a precipitação dos hidratos. Desta forma, a restrição à solubilização dos anidros demanda maior intervalo de tempo para recobrir os grãos do cimento, já que parte dos hidratos precipita sobre as partículas do filler. Portanto, o material inerte, ao exercer influência na precipitação, atua

indiretamente na dissolução do cimento. A longo prazo, o efeito da nucleação heterogênea se extingue gradativamente, e a pasta de referência, sem adição, atinge o mesmo grau de hidratação da pasta com material inerte.

5.3 Análise e discussão dos resultados

5.3.1 Morfologia dos grãos do filler quartzoso

A forma e a textura superficial dos grãos do filler podem ser observadas na Figura 5.5, onde, por de microscopia ótica fotografou-se partículas do quartzo com aumento de 320 vezes. As partículas apresentam forma irregular e de textura lisa, ou seja, com estrutura cristalina bem definida.

Por não apresentar rugosidade, a área específica BET do filler é pequena ($0,60 \text{ m}^2/\text{g}$), embora com distribuição granulométrica acumulada próxima à da cinza volante (ver Capítulo 2, Figura 2.3), caracterizada no Capítulo 3, de área específica bastante superior ($3,63 \text{ m}^2/\text{g}$).

Com a fratura das partículas decorrente da moagem, a superfície dos grãos apresenta cargas livres. Com isso, os grãos são recobertos por grupos Si-OH^- , de espessura variando entre $0,11 \text{ }\mu\text{m}$ a $2 \text{ }\mu\text{m}$, o que favorece a formação, nucleação e precipitação do silicato de cálcio hidratado (KLIMESCH; RAY; SLOANE, 1996).

Figura 5.5 – Morfologia dos grãos do filler obtida por microscopia ótica (aumento de 320 vezes).

5.3.2 Evolução da hidratação

5.3.2.1 Termogravimetria

A evolução da hidratação da pasta de referência, com cimento CP V – ARI, e da pasta com substituição parcial por filler quartzoso, tem as curvas de perda de massa individuais apresentadas no Apêndice 2, bem como as planilhas de resultados com a correção para a

base de não voláteis (TAYLOR, 1997). Os critérios de análise das diferentes faixas de perda de massa também são comentados no Apêndice 2.

A Figura 5.6 apresenta o teor de água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) em função do tempo de hidratação. Os valores teóricos estimados para 50% da massa de cimento também são mostrados na Figura 5.6. Estes valores são tomados como base para se determinar a influência de material inerte na hidratação do cimento.

Na pasta de cimento CP V – ARI houve acentuada hidratação nos primeiros 28 dias e, após esta idade, o teor de água quimicamente combinada aumenta gradativamente, porém, com pequenos incrementos. O teor de água não evaporável, após 182 dias de hidratação, foi de aproximadamente 25%, o que está de acordo com o valor de 23% para pastas de cimento completamente hidratadas proposto por Taylor (1997). Obviamente esse valor sofre variações decorrente da composição química do cimento e da metodologia utilizada para retirada da água livre, adsorvida e parte da água interlamelar.

Figura 5.6– Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) na pasta de referência e na pasta com 50% de cimento portland + 50% de filler quartzoso.

A substituição de 50%, em massa, de cimento CP V – ARI por material inerte resultou em maior teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) em relação ao valor teórico estimado. Nesta pasta, a relação água/sólidos foi mantida idêntica à da pasta de referência, ou seja, 0,45, porém, a relação água/cimento efetiva passou a ser de 0,90. O aumento da proporção de água em relação ao cimento demanda maior dissolução das fases anidras para saturar o meio líquido, além de favorecer o contato do cimento com a água o que, aliado à nucleação heterogênea, resultou em aumento na quantidade de hidratos formados. Esse incremento variou entre 3% e 10%

ao longo dos 6 meses observados.

O teor remanescente de portlandita nas proporções de mistura, assim como o valor estimado teoricamente para a pasta de cimento e filler quartzoso, ao longo de 182 dias de hidratação, está na Figura 5.7.

Na pasta com cimento e material inerte, o teor de carbonato de cálcio determinado nas amostras foi superior ao valor teórico estimado para a quantidade de cimento presente na mistura (ver Apêndice 2). Esse teor maior foi atribuído à carbonatação da portlandita durante a fase de preparação das amostras analíticas e, de modo a permitir a comparação com a pasta de referência, foi convertido em hidróxido de cálcio e acrescido ao teor remanescente de portlandita da pasta contendo filler quartzoso. A metodologia utilizada para esta análise está detalhada no Apêndice 2. Os resultados obtidos por esta metodologia estão apresentados na Figura 5.7, onde se destaca a influência do material inerte na hidratação das fases alita e belita do cimento, as responsáveis pela formação de portlandita como subproduto de reação.

A termogravimetria do cimento CP V – ARI anidro indicou 1,23% de portlandita na sua composição quando o resultado foi corrigido para a base de não voláteis. Após 24 horas de hidratação, o teor remanescente é de 18,17% (Figura 5.7), ou seja, houve uma produção de 16,95%. Já aos 28 dias, o teor remanescente é de 30,12%, atingindo 32,54% aos 182 dias. Portanto, a precipitação da portlandita devido à hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S) ocorre principalmente nos primeiros 28 dias de hidratação, com aumento em baixo teor após esta idade.

Figura 5.7 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta com cimento e filler quartzoso.

Conforme observado na Figura 5.7, na pasta com cimento e filler quartzoso, o teor de portlandita está abaixo do valor teórico estimado para a quantidade proporcional de cimento

presente na mistura, ao longo de 6 meses. Quando a parcela de hidróxido de cálcio que sofreu carbonatação foi acrescida ao teor remanescente, o total liberado na hidratação do cimento na presença de material inerte foi superior ao valor teórico estimado.

O maior teor de portlandita liberado quando da presença de material inerte na mistura mostrou que houve aceleração da hidratação do cimento principalmente nos primeiros 28 dias, a partir do qual o efeito ativador do filler diminuiu gradativamente com a evolução das reações. Jiang e Van Damme apud Lawrence (2000) mostraram que a hidratação da alita (C_3S) sofre aceleração com a substituição de 50% da massa por filler quartzoso. Os autores concluíram que, após 3 meses de hidratação, o efeito físico do quartzo na hidratação da alita praticamente se extinguiu.

Portanto, a substituição de 50%, em massa, de cimento CP V – ARI por filler quartzoso resultou na aceleração da hidratação, atingindo um máximo aos 28 dias de idade, com gradual decréscimo com o tempo.

5.3.2.2 Difração de raios X

A evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de referência com cimento CP V – ARI é apresentada na Figura 5.8. Na Tabela 5.2 estão descritos com compostos identificados na interpretação dos difratogramas, apresentando-se o respectivo código de referência das fichas utilizadas. No Apêndice 2 estão tabelados os principais picos das fichas empregadas, além da posição ($^\circ 2\theta$) e da distância interplanar.

Os picos referentes aos compostos anidros do cimento diminuíram gradativamente durante as reações com a água, destacando-se o ângulo $29,25^\circ 2\theta$ e a faixa entre $32,00^\circ$ e $33,00^\circ 2\theta$, atribuídas principalmente à alita (C_3S) e à belita (C_2S).

O pico da alita em $32,12^\circ 2\theta$ (100% de intensidade) diminuiu gradativamente até 28 dias e, a partir desta idade, manteve-se praticamente inalterado. Em $32,28^\circ 2\theta$ há um pico de 25% de intensidade referente à etringita, o qual se sobrepõe ao pico da alita e, portanto, o decréscimo gradual na intensidade do pico nesta região decorre da hidratação gradual da alita e da conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Em contrapartida, o monocarboaluminato de cálcio hidratado possui um pico em $32,20^\circ 2\theta$ com 8% de intensidade o que, com a evolução das reações, tende a aumentar a contagem nesta posição.

A belita, de pico de 100% de intensidade em $32,66^\circ 2\theta$, diminuiu gradativamente até 91 dias e, aos 182 dias, a contagem foi idêntica à observada aos 3 meses de hidratação. Em conclusão, a alita (C_3S) reagiu acentuadamente nos primeiros 28 dias de hidratação e, nas maiores idades, o grau de reação aumentou em pequenas parcelas. Já a belita (C_2S)

reagiu mais lentamente, demandando 91 dias para que a intensidade do pico principal não mais variasse significativamente.

O aluminato tricálcico (C_3A), com pico de 100% de intensidade em $33,16^\circ 2\theta$, foi identificado após 1 dia de hidratação, ou seja, ainda havia uma parcela anidra desta fase após transcorridas 24 horas da mistura com a água. No difratograma de 3 dias, o aluminato tricálcico ainda foi observado apesar da hidratação quase que total neste intervalo de tempo. A ausência desta fase foi constatada aos 7 dias.

Figura 5.8 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento CP V – ARI.

Tabela 5.2 – Compostos identificados na pasta de cimento CP V – ARI.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
49-0442	Silicato Tricálcico	$3CaO \cdot SiO_2$	Alita
24-0034	Silicato Dicálcico	$2CaO \cdot SiO_2$	Belita
38-1429	Aluminato Tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3$	---
30-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	$2CaO \cdot (Al, Fe)O_3$	Brownmillerita
41-1451	Etringita	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	---
44-1481	Hidróxido de Cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandita
29-0374	Silicato de Cálcio Hidratado	$9CaO \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$	C-S-H
81-2027	Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Calcita
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	---

A intensidade dos principais picos da portlandita aumentou durante a hidratação e o pico principal da etringita ($9,09^\circ 2\theta$) teve sua máxima contagem a 1 dia. Com a evolução das reações houve gradual redução na intensidade deste pico, porém, com identificação aos 182 dias. A redução na contagem da etringita é atribuída à formação do monossulfoaluminato de cálcio hidratado, entretanto, este composto não foi identificado.

O monocarboaluminato de cálcio hidratado (VOGLIS; KAKALI; TSIVILIS, 2001) foi identificado após 3 dias de hidratação, aumentando sua intensidade até 28 dias, a partir do qual se manteve sem expressiva variação até 182 dias.

Na pasta com cimento e filler quartzoso (Figura 5.9), a evolução da hidratação foi similar à do cimento CP V – ARI, porém, algumas particularidades foram observadas; os picos referentes ao quartzo e ao feldspato devem-se ao filler quartzoso utilizado.

Figura 5.9 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta com cimento e filler quartzoso.

Tabela 5.3 – Compostos identificados na pasta de cimento e filler quartzoso.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
49-0442	Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Alita
24-0034	Silicato Dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Belita
38-1429	Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	---
30-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	$2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_3$	Brownmillerita
46-1045	Óxido de Silício	SiO_2	Quartzo
84-0710	Feldspato	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Feldspato
41-1451	Etringita	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	---
44-1481	Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
29-0374	Silicato de Cálcio Hidratado	$9\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	C-S-H
81-2027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	---

O teor de portlandita aumentou gradativamente com a evolução da hidratação e, aos 3 dias, o monocarboaluminato de cálcio hidratado foi identificado. A etringita foi observada a 1 dia, porém, com intensidade inferior à da pasta de referência. As reações de hidratação acompanhadas até 182 dias mostraram haver um teor remanescente de etringita na pasta contendo cimento e filler quartzoso em idades avançadas.

A Figura 5.10 faz uma síntese da evolução da hidratação da alita (C_3S), da belita (C_2S) e do aluminato tricálcico (C_3A) pela quantificação da contagem do pico principal (100% de intensidade) das respectivas fases anidras nas diferentes idades estudadas. Cabe ressaltar que o pico analisado da alita sofreu interferência da conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado e da precipitação do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

Figura 5.10 – Evolução da hidratação das fases anidras das pastas por contagem do pico de 100% de intensidade da alita (C_3S), belita (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A).

O pico de 100% de intensidade da alita (C_3S) diminuiu gradativamente até 28 dias, apresentando pequena variação nas posteriores idades. A belita (C_2S) apresentou variação na intensidade do pico principal até 91 dias. O aluminato tricálcico (C_3A) foi observado até 3

dias de idade e, aos 7 dias, não foi mais identificado. Na presença de material inerte, a evolução das reações foi idêntica à da pasta de referência, porém, a contagem da alita (C_3S) a 1 dia foi inferior à da belita (C_2S), mostrando que houve maior grau de hidratação desta fase quando foi adicionado material inerte ao sistema. Nas idades mais avançadas, a intensidade do pico da alita apresentou contagem próxima à da belita, ou seja, em relação à pasta de referência, houve decréscimo mais acentuado do teor anidro de silicato tricálcico (C_3S) devido à aceleração da hidratação.

O teor de portlandita de ambas as pastas, nas diferentes idades, apresentada na Figura 5.11, mostra gradual incremento com a evolução das reações de hidratação. A análise do pico de 100% de intensidade da portlandita não permitiu observar o incremento no grau de hidratação do cimento na presença de filler quartzoso.

Figura 5.11 – Teor remanescente de portlandita nas pastas, por difração de raios X, em função do tempo de hidratação.

Entretanto, ao comparar a evolução da hidratação de ambas as pastas, observou-se que há diferenças no teor de fases hidratadas formadas, destacando-se a etringita e o monocarboaluminato de cálcio hidratado, conforme a Figura 5.12.

A evolução da intensidade do pico principal da etringita ($9,09^\circ 2\theta$) é um indicativo da aceleração da hidratação do cimento na presença de filler pois, aos 182 dias, a contagem foi superior à da pasta de referência. A adição inerte também favoreceu a precipitação do monocarboaluminato de cálcio hidratado ($11,68^\circ 2\theta$) que, ao longo de 6 meses, teve a intensidade do pico principal próxima à da pasta de cimento CP V – ARI, apesar do teor de cimento na amostra ser inferior.

Figura 5.12 – Evolução da hidratação das pastas, destacando a região que contém os picos de 100% de intensidade da etringita e do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

Portanto, há evidência durante o período de 6 meses de hidratação, de que a incorporação de material inerte de distribuição granulométrica próxima à do cimento na pasta aumenta o grau de hidratação das fases constituintes do clínquer.

5.3.2.3 Calor de hidratação

A taxa de liberação de calor nas primeiras 36 horas de hidratação da pasta de cimento CP V – ARI e da pasta com cimento e filler quartzoso está na Figura 5.13.

O calor inicialmente liberado é atribuído à molhagem dos grãos, à solubilização dos aluminatos e sulfatos e à reação inicial de precipitação de etringita. Caso haja hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) no cimento, haverá a hidratação com formação de gipsita (dihidrato – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), influenciando o calor inicial liberado. O hemidrato pode ser formado pela desidratação parcial do sulfato de cálcio como resultado do calor gerado durante a moagem do clínquer com a gipsita (MOSTAFA; BROWN, 2005).

A precipitação inicial de etringita e, em menor intensidade, de silicato de cálcio hidratado, resulta em recobrimento das partículas do cimento por um gel amorfo, coloidal, rico em sílica e alumínio e com a presença de íons cálcio e sulfato. A formação deste gel diminui a solubilização das fases anidras, com conseqüente redução da taxa de calor

liberado, entrando o sistema no regime de indução. Após esse intervalo de tempo há a aceleração das reações devido à solubilização da alita (C_3S) com conseqüente precipitação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e também da etringita (KADRI; DUVAL, 2002). O período de desaceleração se inicia quando a concentração de íons em solução diminui gradativamente, em decorrência da precipitação dos compostos hidratados que dificultam a solubilização das fases anidras.

Figura 5.13 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento ARI e da pasta com 50% de cimento ARI + 50% de filler quartzoso, nas primeiras 36 horas. Relação água/sólidos = 0,45.

Na pasta de referência, o pico de molhagem (período de pré-indução) foi inferior ao da pasta contendo filler quartzoso que, ao ser misturada na mesma relação água/sólidos, resulta em maior relação água/cimento efetiva e, em conseqüência, maior interação das partículas do cimento com a água, aumentando o calor liberado. O período de indução de ambas as pastas estudadas foi de 2 horas, aproximadamente. Portanto, o filler quartzoso ao ser utilizado na composição de material cimentício não altera o período de indução, o que está de acordo com os resultados apresentados por Poppe e De Schutter (2005).

No período de aceleração, o calor liberado pela pasta contendo material inerte foi sempre superior à quantidade estimada para a massa de cimento utilizada, atingindo a máxima taxa de liberação de calor após 14,5 horas de hidratação. Na pasta de referência, a máxima taxa ocorreu com 12,4 horas. Portanto, a presença do filler quartzoso aumentou em 2,1 horas o período de aceleração das reações de hidratação. Esse aumento de tempo se deve ao efeito de diluição das partículas do cimento (relação água/cimento efetiva = 0,90) e à nucleação heterogênea dos hidratos, onde as partículas do filler atuam como pontos de precipitação.

O calor liberado acumulado somente no período de aceleração da hidratação da pasta com cimento e filler quartzoso está na Figura 5.14. A comparação com o valor teórico

estimado para a quantidade de cimento presente na amostra mostra que houve maior liberação de calor quando o material inerte foi incorporado na composição do material ligante.

Figura 5.14 – Calor liberado acumulado pelas pastas durante o período de aceleração, onde a hidratação ocorre por dissolução/precipitação.

O calor teórico acumulado liberado pela massa de cimento CP V – ARI no período de aceleração foi de 42 J/g, enquanto que, na presença do filler quartzoso, o calor acumulado liberado foi de 69 J/g, valor 64% maior. No ponto de máxima liberação de calor do cimento (12,4 horas), a pasta contendo filler quartzoso liberou 53 J/g, 26% superior à da mistura de referência.

O efeito do filler quartzoso na cinética de reação do cimento atua, preponderantemente, na precipitação dos hidratos, ou seja, aumenta o número de núcleos para o crescimento dos hidratos. O grau de hidratação também aumenta na presença de material inerte, o que se deve à desaglomeração parcial do cimento pela ação das partículas do filler.

O calor liberado acumulado até 72 horas de hidratação, mostrado na Figura 5.15, evidencia que, nas primeiras 6 horas, o calor liberado pela pasta com filler foi superior ao da pasta de referência, com o dobro da quantidade de cimento, devido, principalmente, ao calor de molhagem (Figura 5.13) que, na presença do material inerte foi similar ao do cimento puro.

Após 3 dias de hidratação, o cimento ARI liberou 274 J/g e a pasta com filler liberou 204 J/g, o que representa 74% do calor liberado pelo cimento puro e um valor 48% superior ao valor estimado para a quantidade de cimento presente na pasta (137 J/g).

Figura 5.15 – Calor de hidratação acumulado ao longo de 72 horas de hidratação.

O calor inicialmente liberado, no período de pré-indução e indução, se refere à molhagem das partículas e à solubilização inicial do cimento para saturar o meio. Portanto, o material inerte praticamente não exerce influência neste intervalo de tempo, onde predomina a influência da relação água/cimento que controla a solubilização inicial das fases anidras e, por consequência, o calor inicialmente liberado. A análise a partir do início do período de aceleração minimiza a influência do calor de molhagem e da solubilização inicial do cimento, função da relação água/cimento, e evidencia o efeito ativador de material inerte na hidratação do cimento.

Ao desconsiderar o calor liberado no período de pré-indução e indução, a pasta de referência liberou 252 J/g e, na presença do material inerte, 175 J/g, conforme a Figura 5.16. Isto representa um acréscimo de 39% em relação à proporção de cimento presente na pasta com filler.

Figura 5.16 – Calor de hidratação acumulado após o período de indução até 72 horas de hidratação.

O incremento no calor de hidratação da mistura contendo filler em relação ao teor de cimento presente na composição da pasta é mostrado na Figura 5.17. O calor liberado no período de pré-indução e indução, correspondente às duas primeiras horas de hidratação, resultou em acréscimo de 17 J/g de material cimentício quando o filler quartzoso foi utilizado. Esse acréscimo retrata a influência do inerte na hidratação do cimento por dispersão das partículas, favorecendo maior superfície de contato com a água.

Figura 5.17 – Incremento no calor de hidratação liberado ao longo de 72 horas em relação à quantidade teórica de cimento presente na composição da pasta contendo material inerte.

O efeito das partículas do material inerte na hidratação do cimento tem destacada influência após o início do período de aceleração das reações de hidratação. Ao desprezar o calor liberado no período de indução (Figura 5.17), observa-se que a evolução das reações propiciou contínuo incremento no calor liberado em relação à pasta de referência, até completar 3 dias de idade.

5.3.2.4 Porosimetria

A alteração microestrutural na distribuição do diâmetro dos poros decorrente da evolução da hidratação das pastas está na Figura 5.18. Na pasta de cimento CP V – ARI, o volume de mercúrio intrudido diminuiu gradativamente ao longo do tempo, com maior relevância nos primeiros 28 dias. Após esta idade, o volume intrudido manteve-se praticamente constante. Com o material inerte, a porosidade da pasta foi maior e o refinamento da microestrutura demandou maior intervalo de tempo em relação à pasta de referência. A alteração no diâmetro dos poros ocorreu até 91 dias, enquanto que, na pasta de cimento puro, a variação microestrutural foi pequena a partir de 28 dias.

Figura 5.18 – Volume de mercúrio intrudido acumulado na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta com cimento e filler quartzoso ao longo de 6 meses de hidratação.

A distribuição discreta do diâmetro dos poros (Figura 5.19) mostra o gradativo refinamento da microestrutura das pastas em função do tempo de hidratação. A alteração microestrutural na pasta de referência caracterizou-se pela rápida substituição dos poros maiores que 100 nm por poros de menor dimensão. A 1 dia de hidratação, o diâmetro máximo dos poros foi de 1.000 nm e, a 3 dias, já era de 400 nm. Neste intervalo de tempo, uma grande quantidade de poros com 75 nm foi formada em detrimento da quantidade de poros de maior diâmetro. Aos 28 dias, praticamente todos os poros da pasta de referência tinham diâmetro inferior a 150 nm e a maior parte dos poros estavam compreendidos entre 50 nm e 75 nm. Com a evolução da hidratação até 6 meses, o diâmetro máximo dos poros passou a ser de 140 nm, com 77% dos poros com dimensão inferior a 74 nm.

Na pasta com filler quartzoso, após 24 horas de hidratação, a maior parte dos poros tinha diâmetro da ordem de 1.000 nm que, gradativamente, foram substituídos por poros menores. Aos 182 dias, a maior parte dos poros apresentou diâmetro inferior a 400 nm. O avanço da hidratação até 182 dias caracterizou-se por um aumento na quantidade de poros menores que 50 nm, o que não ocorreu na pasta de cimento CP V – ARI. Portanto, na pasta com material inerte houve refinamento na faixa dos mesoporos e macroporos, enquanto que, na pasta de referência, o maior refinamento ocorreu nos poros capilares e macroporos.

O volume total de vazios das pastas ao longo do tempo, apresentado na Figura 5.20, evidencia a principal redução na porosidade nos primeiros 28 dias de hidratação, em ambos os sistemas. Nas maiores idades, a diminuição no volume de vazios foi pequena, apesar do refinamento da microestrutura ser expressivo na pasta contendo material inerte, conforme a Figura 5.19.

Figura 5.19 – Alteração na distribuição do diâmetro dos poros durante a hidratação das pastas.

Figura 5.20 – Porosidade da pasta de cimento CP V – ARI e da pasta com cimento e filler quartzoso.

Na Figura 5.20 observa-se que a porosidade da pasta com cimento e filler quartzoso é similar à porosidade teórica estimada em função do teor de ligante que compunha o sistema cimentício. A porosidade inicial de ambas as pastas é determinada pelo quociente entre o volume de água de mistura e o volume total ocupado pela água e as partículas sólidas. A menor massa específica do filler quartzoso em relação ao cimento aumentou o volume de partículas sólidas quando a substituição ocorreu em teor de 50%, em massa. Isto reduziu a porosidade inicial do sistema e, com a evolução da hidratação, a diminuição do volume total de vazios da matriz dependeu exclusivamente da hidratação do cimento contido no material cimentício.

A distinção das faixas de diâmetros de poros que compõem a microestrutura das pastas está na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas.

A pasta de referência manteve praticamente constante o teor de poros menores que 10 nm ao longo de 6 meses de hidratação. O mesmo ocorreu com a faixa de poros

compreendidos entre 10 nm e 50 nm. A redução da porosidade, evidenciada principalmente nos primeiros 28 dias de hidratação, caracterizou-se pela contínua redução dos poros maiores que 50 nm. Nas maiores idades, a porosidade apresentou pequeno decréscimo oriundo da diminuição da faixa de poros com dimensão superior a 50 nm.

O uso do filler quartzoso, apesar de não alterar o volume total de vazios em relação à porosidade teórica estimada para a massa de cimento utilizada na composição da pasta, interferiu na distribuição do diâmetro dos poros. A quantidade de poros com dimensão inferior a 10 nm foi similar nas diferentes idades analisadas, ou seja, com variação mínima ao longo do tempo. A principal variação microestrutural em relação à pasta de referência, com cimento CP V – ARI, foi observada na faixa de poros com dimensão entre 10 nm e 50 nm. A quantidade de poros nesta faixa de diâmetros aumentou significativamente nos primeiros 7 dias de hidratação, com progressivo acréscimo no seu teor com a evolução da hidratação. A quantidade de poros com diâmetro superior a 50 nm diminuiu gradativamente ao longo do tempo, com maior redução nos primeiros 28 dias de hidratação.

A principal variação microestrutural das pastas estudadas ocorreu nos primeiros 28 dias de hidratação, como destacado pela região hachurada da Figura 5.21. A Figura 5.22 mostra, em detalhe, a variação na distribuição do diâmetro dos poros da pasta de cimento CP V – ARI e da pasta com substituição parcial deste cimento por filler quartzoso.

Figura 5.22 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poros das pastas nos primeiros 28 dias de hidratação.

A pasta de cimento CP V – ARI não apresentou variação significativa na quantidade de poros menores que 50 nm durante a hidratação por 28 dias. A redução da porosidade ocorreu por decréscimo na quantidade de poros com diâmetro maior que 50 nm. Após 1 dia de hidratação, a porosidade caracterizou-se por 41% de poros menores que 50 nm e 59% maiores que 50 nm. Essa relação passou a ser de 50% aos 28 dias.

Na pasta com cimento e filler quartzoso, o volume de vazios, após 1 dia de hidratação,

continha 87% de poros com dimensão maior que 50 nm e 13% com dimensão abaixo deste diâmetro. Aos 28 dias, o volume de poros abaixo de 50 nm representou 43% da porosidade total e, conseqüentemente, 57% dos poros estavam situados acima de 50 nm.

Apesar das distintas porosidades das pastas, observa-se que o uso de material inerte resulta em maior refinamento da microestrutura da matriz, com aumento da quantidade de poros entre 10 nm e 50 nm, o que não ocorreu na pasta de referência. A quantidade de mesoporos (poros entre 10 nm e 50 nm), após 1 dia de hidratação, foi menor na pasta contendo filler em relação à referência. O teor destes poros na matriz praticamente se equipareu em ambas as pastas após 3 dias de reação e, com a evolução da hidratação, a pasta com material inerte apresentou maior teor de mesoporos em relação à pasta de referência.

5.3.2.5 Resistência à compressão

A evolução da resistência à compressão das pastas é apresentada na Figura 5.23. No Apêndice 2 estão os resultados individuais dos corpos-de-prova ensaiados nas diferentes idades estudadas.

Figura 5.23 – Resistência à compressão das pastas.

A pasta de cimento CP V – ARI apresentou a maior evolução na resistência à compressão nos primeiros 7 dias de hidratação, com contínuo aumento durante o avanço das reações. A resistência à compressão foi de 26,5 MPa a 1 dia, atingindo 62,6 MPa aos 7 dias, o que representa 72% da resistência à compressão de 87,3 MPa obtida aos 182 dias.

A substituição, em massa, de 50% deste cimento por filler quartzoso resultou em decréscimo substancial da resistência à compressão da pasta, devido à maior relação água/cimento, que passou a ser de 0,90 quando mantida a relação água/sólidos em 0,45.

De uma maneira geral, a resistência à compressão manteve-se em percentual de 34% do valor obtido na pasta de referência, com cimento CP V – ARI.

Na pasta contendo material inerte, a resistência à compressão, a 1 dia, foi de 5,8 MPa, atingindo 20,3 MPa aos 7 dias. Após 6 meses de hidratação, a resistência à compressão foi de 28,6 MPa.

A principal razão para o decréscimo acentuado da resistência à compressão na pasta com material inerte é a interface da matriz com as partículas do filler, a qual constitui a região mais frágil do sistema. Esta interface praticamente não dispõe de interação química entre o quartzo e a matriz hidratada de cimento e, portanto, sob carregamento, esta região é fonte de propagação de microfissuras, que levam ao colapso em cargas bastante inferiores às aplicadas na pasta de referência.

5.3.2.6 Integração dos resultados

A influência da porosidade na resistência à compressão das pastas é apresentada na Figura 5.24. O volume de vazios da matriz diminui com a evolução das reações de hidratação, resultando acréscimos na resistência à compressão da pasta.

Figura 5.24 – Resistência à compressão em função da porosidade das pastas hidratadas.

Na pasta de referência observa-se que a gradual redução na porosidade resulta em acréscimos mais acentuados na resistência à compressão. Esse incremento na resistência, representado pelo coeficiente angular na linha de tendência, depende da compacidade da microestrutura hidratada, ou seja, da relação água/cimento efetiva utilizada no amassamento do sistema cimentício.

Na pasta com cimento e filler quartzoso, moldada na relação água/sólidos 0,45, a relação água/cimento efetiva foi de 0,90, o que resultou em microestrutura hidratada menos

compacta em relação à da pasta de referência e, por conseqüência, evolução da resistência à compressão com menor dependência do volume total de vazios. Um decréscimo unitário na porosidade das pastas resultou em acréscimos distintos na resistência à compressão, com maior magnitude na pasta de referência.

A pasta contendo material inerte, se moldada com relação água/cimento igual à da pasta de referência, ou seja, com relação água/sólidos 0,22, tende a ter resistência à compressão próxima à da pasta de referência. Neste caso passa a intervir o efeito de interface filler – matriz hidratada, o que ocasiona redução na resistência à compressão quando comparado à da pasta pura de cimento.

A Figura 5.25 relaciona a porosidade em função da água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio), desprezando a água combinada do hidróxido de cálcio.

Figura 5.25 – Porosidade em função da água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio).

A distribuição do diâmetro dos poros sofreu interferência quando material inerte foi incorporado na composição do material cimentício (ver Figura 5.21). O volume total de vazios de ambas as pastas mostrou-se dependente do teor de água quimicamente combinada como hidratos, conforme observado na Figura 5.25. Portanto, a porosidade da pasta de cimento e da pasta contendo material inerte depende exclusivamente do grau de hidratação do cimento, como visto na Figura 5.26. O efeito acelerador do filler quartzoso repercute na quantidade de hidratos precipitados que, ao aumentar, resulta em menor porosidade do sistema. Assim sendo, o material inerte, ao interferir na cinética de hidratação do cimento, atua indiretamente na redução da porosidade com a evolução das reações.

Figura 5.26 – Porosidade em função da água quimicamente combinada como hidratos de pasta de cimento CP V – ARI e de sistema cimentício contendo material inerte.

5.4 Conclusões

O uso de material inerte, de faixa granulométrica próxima à do cimento, na composição de material cimentício influencia a cinética de hidratação do cimento e acarreta alterações microestruturais no estado endurecido da pasta. Os procedimentos experimentais realizados em pasta com 50% de substituição, em massa, de cimento CP V – ARI por filler quartzoso, mantida a relação água/sólidos na mistura, permitem as seguintes conclusões:

- O calor de hidratação mostrou que o material inerte propiciou aceleração das reações de hidratação devido à maior dispersão das partículas do cimento e à maior disponibilidade de pontos para a precipitação dos hidratos;
- O calor liberado no período de pré-indução e indução se equiparou em ambas as pastas mesmo havendo quantidades diferentes de cimento nas amostras ensaiadas. A quantidade de água de mistura mantida constante propiciou maior relação água/cimento efetiva na pasta contendo filler quartzoso, o que demandou maior solubilização das fases anidras para saturar o meio, com maior quantidade de hidratos inicialmente precipitados e, em consequência, maior calor liberado;
- O período de aceleração da pasta com material inerte teve maior tempo de duração que o da pasta de referência, além de liberar maior quantidade de calor, o que significa maior hidratação das fases anidras já que o filler não contribui para a quantidade de calor liberado;
- A substituição parcial de cimento por filler quartzoso resultou em pequeno acréscimo na quantidade de hidratos precipitados, observados por análise termogravimétrica ao longo de 6 meses de hidratação;

- O teor remanescente de portlandita determinado durante a hidratação do cimento ficou abaixo do valor teórico estimado para a massa proporcional de cimento presente no sistema, porém, o teor de carbonato de cálcio na pasta com filler quartzoso foi superior ao da pasta de referência. O teor excedente de carbonato de cálcio, atribuído à carbonatação do hidróxido de cálcio precipitado, ao ser convertido em portlandita e adicionado ao teor remanescente permitiu observar que houve aceleração na hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S);
- O maior teor de portlandita liberado devido à influência do filler ocorreu até 28 dias de hidratação, com decréscimo gradual a partir desta idade até que, aos 91 dias, o efeito do material inerte sobre a cinética de hidratação das fases silicato se extinguiu. Após 91 dias, o teor de portlandita liberado na pasta de cimento e filler quartzoso aproximou-se do valor teórico estimado para a quantidade de cimento contida na pasta;
- A difração de raios X evidenciou a aceleração na hidratação da alita (C_3S) na presença de filler quartzoso. O pico de 100% de intensidade apresentou redução mais acentuada na sua contagem em relação ao pico de 100% de intensidade da belita (C_2S) quando foi adicionado material inerte na pasta. Essa tendência não foi observada na pasta de referência, somente com cimento;
- A etringita foi identificada em maior intensidade na pasta de referência em relação à pasta contendo filler quartzoso, após 24 horas de hidratação. A evolução das reações propiciou, aos 3 dias, a equiparação da intensidade do pico principal da etringita em ambas as pastas, destacando que o teor de cimento era diferente. Essa equivalência manteve-se até 56 dias de idade, a partir da qual a intensidade na pasta com material inerte foi superior à da referência;
- O monocarboaluminato de cálcio hidratado foi identificado em ambas as pastas, a partir de 3 dias de hidratação, com maior intensidade na pasta contendo filler quartzoso, mantendo-se até os 182 dias;
- A gradual redução na porosidade das pastas se relaciona única e exclusivamente ao grau de hidratação do cimento, o qual sofreu pequeno incremento por adição do filler quartzoso. Portanto, o material inerte tem influência indireta na diminuição do volume de vazios da pasta hidratada;
- A distribuição do diâmetro dos poros foi modificada pela presença de material inerte. O teor de poros menores que 10 nm foi praticamente o mesmo em ambas as pastas. O volume de mesoporos ($10\text{ nm} < x < 50\text{ nm}$) aumentou gradativamente na pasta contendo filler quartzoso, o que não ocorreu na pasta de referência, onde um teor constante foi observado. Esse teor foi inicialmente maior do que o da

pasta com material inerte, porém, após 7 dias, o comportamento se inverteu e manteve-se até 182 dias;

- A resistência à compressão da pasta com cimento e filler quartzoso manteve-se em valor próximo a 34% da resistência da pasta de referência ao longo de 6 meses. A acentuada redução da resistência à compressão deve-se, sobretudo, à relação água/cimento efetiva do sistema.
- A eficiência do material inerte sobre a hidratação do cimento está intrinsecamente relacionada à sua área específica BET. O filler utilizado, com área específica BET de $0,60 \text{ m}^2/\text{g}$, interferiu nas reações de hidratação e exerceu, principalmente, influência sobre a distribuição do diâmetro dos poros. Portanto, o principal benefício da utilização de inerte na composição de material cimentício é aumentar a quantidade de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$), destacando que especial atenção deve ser dada à relação água/cimento efetiva do sistema para que a porosidade não aumente demasiadamente com conseqüente redução da resistência à compressão da matriz.

5.5 Referências bibliográficas

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. **Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 4, p. 719 – 730, April 2005.

GUTTERIDGE, W. A.; DALZIEL, J. A. **Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of portland cement. Part I. A fine non-hydraulic filler.** Cement and Concrete Research, Vol. 20, Issue 5, p. 778 – 782, September 1990.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. **Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars.** ACI Materials Journal, Vol. 99, Number 3, p. 138 – 142, March – April 2002.

KLIMESCH, D. S.; RAY, A.; SLOANE, B. **Autoclaved cement-quartz pastes: the effects on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface areas. Part I: quartz of wide particle size distribution.** Cement and Concrete Research, Vol. 26, Issue 9, p. 1399 – 1408, September 1996.

LAWRENCE, P. **Sur l'activité des cendres volantes et des additions minérales chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires.** These présentée devant l'UNIVERSITE PAUL SABATIER, Toulouse, France, 2000.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration.** Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 12, p. 1939 – 1947, December 2003.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. **Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry.** Thermochemica Acta, Vol. 435, Issue 2, p. 162 – 167, September 2005.

POPPE, A. M.; SCHUTTER, G. D. **Cement hydration in the presence of high filler contents.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 12, p. 2290 – 2299, December 2005.

RAHHAL, V.; TALERO, R. **Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 7, p. 1285 – 1291, July 2005.

SINGH, N. B.; BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A. K. **Hydration of portland blended cements.** Cement and Concrete Research, Vol. 25, Issue 5, p. 1023 – 1030, July 1995.

STEPKOWSKA, E. T.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. L.; JUSTO, A.; SANCHEZ-SOTO, P. J.; AVILES, M. A.; BIJEN, J. M. J. M. **Variations in water sorption and in thermogravimetry of a Portland cement.** Thermochemica Acta, Vol. 214, Issue 1, p. 97 – 102, January 1993.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997.

VOGLIS, N. A.; KAKALI, G. T.; TSIVILIS, S. G. **Identification of composite cement hydration products by means of X-ray diffraction.** Mikrochimica Acta, Vol. 136, Numbers 3 – 4, p. 181 – 183, June 2001.

WCZELIK, W. N. **The tricalcium silicate hydration – calcium hydroxide determination.** Thermochemica Acta, Vol. 93, p. 565 – 568, September 1985.

6 Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada

6.1 Introdução

A cinza volante em substituição ao clínquer altera as características intrínsecas da pasta, principalmente por efeito químico onde há, por atividade pozolânica, o consumo do hidróxido de cálcio para a formação de compostos hidratados. De uma maneira geral, o emprego da pozolana acarreta vantagens microestruturais que resultam em uma matriz com maior durabilidade frente às mais variadas condições ambientais de exposição.

A principal desvantagem decorrente da atividade pozolânica é a diminuição ou consumo total da reserva alcalina representada, principalmente, pelo hidróxido de cálcio e pelos hidróxidos de sódio e potássio.

O hidróxido de cálcio, um dos produtos da hidratação do cimento, mantém a alta alcalinidade da solução dos poros da matriz cimentícia. A atividade pozolânica ao consumir este composto para a formação de compostos hidratados secundários densifica a microestrutura da pasta, refinando os poros e diminuindo a interconectividade da rede capilar.

Entretanto, quando na presença de armadura, a alta alcalinidade da solução dos poros garante a passivação dos vergalhões de aço, evitando a iniciação da corrosão.

Apesar das melhorias microestruturais devido à pozolana serem significativas, com redução da permeabilidade da matriz ao ar e à água, elementos fundamentais para as reações de oxidação do ferro, a velocidade com que o anidrido carbônico difunde-se para o interior da matriz não é diminuída na mesma proporção, acarretando um maior avanço da frente de carbonatação para um mesmo intervalo de tempo.

O teor remanescente de portlandita é um dos fatores que restringe a difusão do dióxido de carbono na estrutura porosa da matriz, de forma que o progresso da carbonatação será possível somente após o consumo total da portlandita na zona de interface para formação de carbonato de cálcio (HELENE, 1993).

A finalidade do emprego da cinza volante na composição do material cimentício é diminuir o consumo de cimento e dotar a microestrutura de características peculiares decorrentes da interação cal/pozolana. Os benefícios da atividade pozolânica aliado a um maior teor remanescente de portlandita pode restabelecer parcialmente a alcalinidade na solução dos poros e, com este intuito, propõe-se a adição de cal hidratada à pasta com alto teor de substituição de cimento por cinza volante.

A influência da cal hidratada na cinética de hidratação de sistema cimentício pozolânico foi acompanhada pela quantificação da água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e pelo teor remanescente de portlandita, por termogravimetria; análise por difração de raios X dos produtos de hidratação formados; determinação do calor de hidratação e dos tempos de pega; variação na distribuição do diâmetro dos poros, por porosimetria de intrusão de mercúrio; e mensuração da resistência à compressão em função da evolução da hidratação. A interpretação conjunta dos resultados permite uma visão detalhada dos efeitos da cinza volante e da cal hidratada nas reações de hidratação do cimento e nas características microestruturais da matriz no estado endurecido.

6.2 Hidratação e microestrutura de cimento pozolânico

A adição da cinza volante à composição do material cimentício pozolânico resulta em alterações na cinética de hidratação do cimento. A cinza volante, por efeito físico, disponibiliza pontos extras para a precipitação dos hidratos do cimento (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005; HANEHARA et al., 2001; UCHIKAWA, 1986) e, por efeito químico, consome o hidróxido de cálcio para formação de compostos hidratados secundários (FU et al., 2002; MASSAZZA, 1998).

A evolução da hidratação do sistema cimentício pozolânico abrange dois mecanismos: a hidratação do cimento e a reação, por atividade pozolânica, da cinza volante com a portlandita, subproduto de reação de hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S). Estes mecanismos apresentam diferentes taxas de reação e sofrem influência recíproca, ou seja, a cinética de hidratação do cimento é afetada pela reação da cinza volante e vice-versa (MASSAZZA, 1998; WANG; ZHANG; SUN, 2004a).

As fases anidras do cimento, em água, se solubilizam e, ao atingir a concentração de saturação dos respectivos compostos hidratados, precipitam sobre a superfície dos grãos ainda não dissolvidos. Com isso há o gradual recobrimento da fração anidra residual, restringindo parcialmente a transferência de íons para a solução. Este mecanismo de reação é denominado hidratação por dissolução/precipitação, formando a camada externa de hidratos (*outer shell*). Havendo o cobrimento total dos grãos, o prosseguimento das reações requer a difusão da água através desta camada para atingir a fração anidra, com crescimento dos compostos hidratados internamente à camada externa, ou seja formação da *inner shell*. Este mecanismo é denominado hidratação topoquímica (TAYLOR, 1997). A transição entre as reações de hidratação por dissolução/precipitação por hidratação topoquímica ocorre no período de desaceleração, observado no calor de hidratação do sistema cimentício (MOSTAFA; BROWN, 2005; SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA,

1995).

A cinza volante exerce influência em ambos os mecanismos de hidratação. Inicialmente, a pozzolana atua como um material inerte no sistema, pois requer a solubilização da fração vítrea para interagir com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento na formação de compostos hidratados secundários. Esta solubilização/interação, dependente do pH da solução dos poros (FRAAY; BIJEN; DE HAAN, 1989; MASSAZZA, 1998), dificilmente ocorre, expressivamente, antes de 7 dias de hidratação (ROSZCZYNIANSKI, 2002; SAKAI et al., 2005). A atividade pozzolânica em sistema cimentício pozzolânico passa a ser significativa, normalmente, após 28 dias de hidratação (HANEHARA et al., 2001; ISAIA, 1995; MARSH; DAY, 1988).

Na hidratação por dissolução/precipitação de sistema cimentício pozzolânico, o crescimento dos hidratos se dá, além da superfície dos grãos do próprio cimento, na superfície das partículas da cinza volante, e a nucleação é então heterogênea (BERRY et al., 1994; HANEHARA et al., 2001; LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). A maior disponibilidade de pontos para a precipitação dos hidratos oriundos da dissolução do cimento resulta em maior grau de hidratação das fases anidras. Isto ocorre porque há aumento de tempo necessário para recobrir completamente a fração não dissolvida e pela redução da espessura e compacidade da camada de hidratos precipitada sobre os grãos do cimento (SAKAI et al., 2005).

O crescimento gradual dos hidratos inicialmente precipitados no cimento e na cinza volante, por dissolução/precipitação, resulta em camada mais delgada sobre a fração anidra remanescente em relação ao sistema de cimento puro. A menor espessura facilita a difusão da água durante a hidratação topoquímica e, em consequência, maior o grau de reação do cimento ao longo do tempo (WANG; ZHANG; SUN, 2004a). A Figura 6.1 mostra a precipitação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) sobre a partícula de cinza volante.

Figura 6.1 – Silicato de cálcio hidratado sobre a partícula de cinza volante, após 28 dias de hidratação (cedido por ANTUNES; CINCOTTO, 2001).

Um efeito benéfico da substituição parcial do cimento por cinza volante é a redução do calor liberado no mesmo período de hidratação. Mas, se considerado o calor relativo ao teor de cimento presente, verifica-se que é superior. Este fato é ilustrado pelos dados de Wczelik (2001), apresentados na Figura 6.2. O aumento gradual do teor de cinza volante em substituição ao cimento diminui gradativamente o calor liberado, entretanto, o grau de hidratação do cimento aumenta, independentemente do teor de cinza volante na composição. O autor conclui que o maior grau de hidratação se deve à diluição do cimento, já que a relação água/sólidos foi mantida constante (0,50), e ao efeito nucleador propiciado pelas partículas da cinza volante.

Figura 6.2 – Calor de hidratação liberado após 72 horas (adaptado de WCZELIK, 2001).

A cinza volante tem, inicialmente, um efeito retardador sobre a hidratação do cimento, principalmente nas primeiras 24 horas. Esse efeito depende das características físico-químicas da pozolana empregada, a qual retarda a nucleação e cristalização do hidróxido de cálcio e do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O menor grau de hidratação inicial é posteriormente compensado pela nucleação heterogênea e, após 48 horas de reação, a fração hidratada do cimento é maior quanto maior o teor de substituição por cinza volante (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005).

Sakai et al. (2005) quantificaram o grau de hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S), ao longo de 360 dias, em pastas com substituição de 20% de cimento por diferentes cinzas volantes, em massa. A análise quantitativa foi realizada por difração de raios X, utilizando 10% de óxido de alumínio ($\alpha-Al_2O_3$) como padrão interno. As cinzas volantes utilizadas, de composição química bastante próxima, diferiam pelo teor da fase vítrea onde, uma amostra continha 38,2% de fração vítrea e a outra, 76,6%. Os resultados, apresentados na Figura 6.3, mostram que a cinza volante propiciou maior grau de hidratação da alita (C_3S) desde as primeiras idades até 1 ano, independentemente do teor da fase vítrea.

Figura 6.3 – Influência da cinza volante, com diferentes frações vítreas, no grau de hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S) (SAKAI et al., 2005).

A hidratação da belita (C_2S) foi inicialmente acelerada na presença da cinza volante, porém, após 91 dias, o grau de reação sofreu retardo em relação à pasta de referência. A hidratação do aluminato tricálcico (C_3A), segundo os autores, não sofreu influência apreciável.

Wang; Zhang e Sun (2004a) propuseram um modelo para quantificar o grau de hidratação do cimento e o grau de reação da cinza volante em função do teor de pozolana, em massa, na pasta cimentícia. Este modelo é baseado na porosidade e no teor remanescente de hidróxido de cálcio em função da evolução da hidratação. Os resultados obtidos para diferentes teores de substituição de cimento por cinza volante são apresentados na Figura 6.4.

Figura 6.4 – Grau de hidratação do cimento em função do teor de substituição por cinza volante, em massa, e grau de reação da cinza volante em função do seu teor em substituição ao cimento (adaptado de WANG; ZHANG; SUN, 2004a).

O grau de hidratação do cimento aumenta com o maior teor de pozolana na pasta. Por outro lado, o grau de reação da cinza volante diminui quanto maior o seu teor, exceto na idade de 7 dias.

A hidratação do cimento, além da nucleação heterogênea, sofre influência da relação água/cimento efetiva do sistema. O estudo realizado pelos autores acima citados manteve a

relação água/sólidos constante e, portanto, quanto maior o teor de cinza volante, maior a relação água/cimento. Nesta condição, o crescente grau de hidratação se deve ao efeito físico (nucleação heterogênea) propiciado pela cinza volante e pela maior diluição do cimento (BERRY et al., 1994; HANEHARA et al., 2001).

O grau de reação da cinza volante depende da relação hidróxido de cálcio/pozolana. A maior disponibilidade de cal resulta em maior reação da cinza volante (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001; SAEKI; MONTEIRO, 2005; SAKAI et al., 2005; ZHANG; SUN; YAN, 2000). Essa relação varia com a evolução da hidratação do cimento e com a atividade pozolânica. Portanto, quanto maior o teor de cimento na pasta, maior o grau de reação da cinza volante (KOBAYAKAWA et al., 2003; POON; LAM; WONG, 2000).

A fração vítrea da cinza volante é parcialmente consumida ao interagir com a cal, de forma que uma parcela amorfa considerável se mantém remanescente no sistema. A reação superficial dos grãos da pozolana, ao atingir determinada espessura de hidratos depositados, restringe a solubilização da fase vítrea, paralisando a atividade pozolânica (SAKAI et al., 2005). A diversidade de tamanho, morfologia e mineralogia da cinza volante propiciam reação diferenciada de grão a grão, resultando em solubilização heterogênea das partículas da pozolana, ou seja, a interação com a cal depende da distribuição da fase vítrea nas partículas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra partículas de cinza volante intactas após longos períodos de hidratação de sistema cimentício pozolânico (ISAIA, 1995; TENOUTASSE; MARION, 1984). Portanto, a atuação da cinza volante na matriz ocorre principalmente por efeito físico, como agente nucleador e como material de enchimento (filler). A atividade pozolânica (efeito químico) atua na interface da matriz propriamente dita com as partículas da cinza volante, o que aumenta a resistência mecânica desta zona de transição, repercutindo diretamente nas propriedades do sistema no estado endurecido (WANG; ZHANG; SUN, 2004b).

A substituição de cimento por altos teores de cinza volante diminui o pH da solução dos poros devido à diminuição do teor remanescente de hidróxido de cálcio, conforme a Figura 6.5 (ZHANG; SUN; YAN, 2000).

Figura 6.5 – Teor de portlandita e pH da solução do poros em função de diferentes teores de substituição de cimento por cinza volante (adaptado de ZHANG; SUN; YAN, 2000).

A interação da cinza volante com a portlandita substitui um composto químico lixiviável por compostos hidratados secundários que alteram a microestrutura da matriz, normalmente, melhorando o desempenho frente aos mais variados agentes deletérios (VEDALAKSHMI et al., 2003). O silicato de cálcio hidratado formado por atividade pozzolânica, dito secundário, possui menor relação cálcio/sílica (CaO/SiO_2) em relação ao formado pela hidratação das fases silicato do cimento. O crescente teor de cinza volante no sistema diminui a relação cálcio/sílica do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado ao redor dos grãos do cimento, porém, esta relação é sempre superior à observada no C-S-H formado sobre os grãos da pozolana (TAYLOR, 1998; WANG; ZHANG; SUN, 2004a).

O uso da cinza volante em conjunto com o cimento também se caracteriza por combinar, quimicamente, uma quantidade maior de álcalis (sódio e potássio), reduzindo o risco de reação álcali-agregado, além de melhorar o desempenho frente ao ataque por sulfatos (BERRY et al., 1994; WCZELIK, 2001).

A substituição de alto teor de cimento por cinza volante tem por desvantagem o aumento do volume total de vazios no sistema, especialmente nas primeiras idades (PAPADAKIS, 1999; TENOUTASSE; MARION, 1984; WANG; ZHANG; SUN, 2004b).

Wang; Zhang e Sun (2004a) determinaram a variação na porosidade de pastas com diferentes teores de cinza volante em substituição ao cimento, moldadas na relação água/sólidos igual a 0,30, por porosimetria de intrusão de mercúrio. A redução na porosidade em função da evolução da hidratação está na Figura 6.6.

A pasta de referência apresentou porosidade sempre inferior às demais, com diferentes teores de cinza volante, em todas as idades, mas com a evolução da hidratação, a redução da porosidade foi mais significativa nas pastas contendo cinza volante, devido ao maior grau de hidratação do cimento, até 90 dias. Após esta idade, a pasta de cimento apresentou maior decréscimo no volume total de vazios em relação às pastas com variado teor de cinza volante.

Figura 6.6 – Volume total de vazios de sistema cimentício pozolânico com diferentes teores de cinza volante (adaptado de WANG; ZHANG; SUN, 2004a).

A durabilidade de material de base cimentícia depende, em grande parte, da porosidade e da distribuição do diâmetro dos poros da matriz hidratada (TENOUTASSE; MARION, 1984; WANG; ZHANG; SUN, 2004b). A utilização da cinza volante na composição do cimento pozolânico, mantida a relação água/sólidos constante, resulta em maior porosidade, porém, a distribuição do diâmetro dos poros é alterada.

A alteração microestrutural devido à atividade pozolânica requer longos períodos de tempo para que a interação da cinza volante com o hidróxido de cálcio atinja considerável grau de reação. Assim sendo, os compostos hidratados desta interação se depositam nos vazios da microestrutura previamente formada pela hidratação do cimento. Como resultado, há o refinamento da matriz, ou seja, diminuição do diâmetro médio dos poros, aumentando, principalmente, a quantidade de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$) (KOBAYAKAWA et al., 2003).

O volume total de vazios e o diâmetro médio dos poros de pastas com diferentes teores de cinza volante são apresentados na Figura 6.7, conforme os resultados apresentados por Poon; Lam e Wong (2000).

De fato, há aumento na porosidade da pasta quanto maior o teor de cinza volante, mesmo aos 90 dias de hidratação, quando o grau de reação por atividade pozolânica é elevado. Por outro lado, o diâmetro médio dos poros diminui com a incorporação gradual de cinza volante na pasta. Assim sendo, a porosidade total de pasta cimentícia contendo cinza volante não é um fator determinante do seu desempenho, já que a distribuição do diâmetro dos poros tem influência mais significativa na maioria dos mecanismos de degradação da matriz hidratada.

Figura 6.7 – Porosidade e diâmetro médio dos poros de pastas com diferentes teores de cinza volante (adaptado de POON; LAM; WONG, 2000).

Portanto, a utilização da cinza volante em sistema cimentício traz inúmeras vantagens à matriz hidratada, porém, algumas desvantagens também são observadas. Além das questões benéficas quanto à sustentabilidade, a cinza volante atua no refinamento da microestrutura, diminuindo o diâmetro médio dos poros ao consumir, por atividade pozolânica, o hidróxido de cálcio, um composto químico solúvel e lixiviável em água, formando compostos hidráulicos secundários. A formação destes hidratos repercute nas propriedades físicas e mecânicas no estado endurecido, dotando o sistema de características intrínsecas que, normalmente, melhoram o seu desempenho nos mais variados ambientes agressivos a que estará exposto. Em contrapartida, a menor reatividade em relação ao cimento, resulta em menor grau de hidratação global da pasta e, por consequência, maior porosidade ao longo do tempo. O menor teor remanescente de portlandita na matriz aumenta a taxa de neutralização da solução intersticial pela ação do anidrido carbônico, ou seja, há maior vulnerabilidade à carbonatação (HELENE, 1993; SAKAI et al., 2005; WANG; ZHANG; SUN, 2004a).

Os benefícios do uso da cinza volante na composição de material cimentício pozolânico podem ser bem explorados caso haja uma análise criteriosa que vise minimizar as desvantagens da sua utilização. O aumento da porosidade é sanado pela redução na quantidade de água de mistura em relação à pasta de cimento sem adição. Desta forma, o alto teor de cinza volante na pasta cimentícia diminui a diferença em relação à porosidade obtida na pasta de cimento puro, com refinamento do diâmetro dos poros e refinamento do

tamanho dos grãos da pozolana, além da maior quantidade de silicato de cálcio formado em detrimento do teor remanescente de hidróxido de cálcio.

A redução do pH da solução dos poros devido ao gradual consumo da portlandita pela atividade pozolânica da cinza volante aumenta a susceptibilidade à despassivação de aço embebido por sistema cimentício pozolânico, além de favorecer a corrosão por carbonatação. Essas desvantagens podem ser parcialmente reduzidas pela adição de cal hidratada no sistema cimentício pozolânico, aumentando o teor remanescente e, por consequência, o pH da solução intersticial.

6.3 Adição de cal hidratada em sistema cimentício pozolânico

A adição de cal hidratada cálcica intervém física e quimicamente na hidratação do cimento. A reação da cinza volante também é influenciada pelo teor de hidróxido de cálcio na matriz, ou seja, por interferência química.

A cal hidratada cálcica, com área específica BET cerca de 10 vezes maior que a dos cimentos, é composta basicamente por hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e uma fração residual insolúvel. O hidróxido de cálcio constitui a fração aglomerante da cal hidratada enquanto que o carbonato e o resíduo insolúvel representam a fração inerte (CINCOTTO; QUARCIONI; JOHN, 2007). Portanto, na composição da cal hidratada sempre há uma fração de material inerte que irá atuar fisicamente na hidratação do cimento. A elevada finura e área específica destas partículas aumentam a eficiência como agente nucleador para a precipitação dos hidratos do cimento.

A solubilização do hidróxido de cálcio da cal depende da concentração de álcalis (sódio e potássio) na solução. O cimento anidro, em água, rapidamente (aproximadamente 12 minutos) dissolve uma alta concentração de sódio e potássio (TAYLOR, 1997), o que diminui consideravelmente a solubilidade do hidróxido de cálcio. A Figura 6.8 mostra a solubilidade do hidróxido de cálcio em função da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) no meio aquoso (GLASSER, 2003).

A concentração de 500 mM de hidróxido de sódio (NaOH) representa uma concentração média na água de mistura de uma pasta de cimento puro. Nesta concentração, a solubilidade do hidróxido de cálcio diminui para 0,05 g/litro a 25°C, ou seja, 23 vezes menos que em água pura, onde a solubilidade é de 1,10 g/litro a 25°C (GLASSER, 2003). A substituição de cimento por alto teor de cinza volante diminui a concentração de álcalis na solução (BERRY et al., 1994). Desta forma, uma pasta hipotética composta por 1,0 kg de cimento e 1,0 kg de cal hidratada, misturada na relação água/sólidos 0,45, requer a solubilização de 117 mg de hidróxido de cálcio para saturar o meio aquoso com concentração de 100 mM de NaOH (valor arbitrado para simular a diluição do cimento),

supondo que o cimento não contribua para a concentração de íons cálcio em solução. Esta análise teórica mostra que a fração de cal hidratada que se dissolve em pasta com cimento pozolânico é baixa.

Figura 6.8 – Solubilidade do Ca(OH)_2 em NaOH, com 25°C de temperatura (adaptado de GLASSER, 2003).

A adição de água ao cimento anidro libera rapidamente os íons cálcio (Ca^{+2}), sulfato (SO_4^{-2}), aluminato (Al(OH)_4^-), sódio (Na^+), potássio (K^+) e hidroxilas (OH^-) para a solução (TAYLOR, 1997). Em virtude da alcalinidade liberada pelo cimento e pela concentração de outros íons, a solubilidade do hidróxido de cálcio é diminuída, mas ela contribui para a saturação do meio. A alteração na concentração de íons cálcio em solução, devido à presença de cal, altera a cinética de hidratação do cimento. A supersaturação de íons cálcio em solução ocorre em menos tempo e, em consequência, o período de aceleração das reações é antecipado. Em conclusão, a cal hidratada é um acelerador da cinética de hidratação do cimento portland.

A influência da cal hidratada na reação da cinza volante se reflete na relação hidróxido de cálcio/pozolana ao longo do tempo. No sistema cimentício pozolânico esta relação é praticamente zero nas primeiras horas de hidratação (período de indução). A evolução das reações do cimento aumenta gradativamente a relação hidróxido de cálcio/cinza volante até atingir um valor máximo, onde o consumo da cal por atividade pozolânica passa a ser maior que a liberada pela hidratação do cimento, diminuindo paulatinamente a disponibilidade de portlandita e, em consequência, a relação cal/pozolana. Neste sistema, o início da atividade pozolânica depende da solubilização da fração vítrea da cinza volante e da presença de portlandita. Assim sendo, a reação inicial da cinza volante em cimento pozolânico depende, basicamente, de uma disponibilidade mínima de hidróxido de cálcio.

A adição de cal hidratada ao cimento pozolânico disponibiliza, imediatamente, hidróxido de cálcio para interação com a cinza volante. O hidróxido de cálcio, oriundo da cal hidratada, juntamente com a portlandita liberada pela hidratação do cimento, resulta em

maior concentração de cal na pasta hidratada e, em consequência, um maior grau de reação da cinza volante durante a evolução da hidratação pode ser esperado. A solubilização da fase vítrea, dependente da dissolução dos álcalis do cimento, não é alterada pela presença da cal, desde que mantida a relação água/cimento, porém, a maior concentração de portlandita antecipa o início da atividade pozolânica.

6.4 Análise e discussão dos resultados

6.4.1 Evolução da hidratação

6.4.1.1 Termogravimetria

A evolução da hidratação da pasta de referência, com cimento CP V – ARI, e das pastas de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada¹⁰, têm as curvas de perda de massa individuais apresentadas no Apêndice 3, bem como as planilhas de resultados com a correção para a base de não voláteis (TAYLOR, 1997).

A Figura 6.9 apresenta a evolução comparativa no teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) das diferentes pastas. São apresentados também os valores teóricos estimados para a proporcional massa de cimento presente nas pastas contendo cinza volante, com e sem a adição de cal.

Figura 6.9 – Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) na pasta de cimento CP V – ARI e nas pastas contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.

A pasta de referência, com cimento CP V – ARI, tem acentuada formação de hidratos nos primeiros 28 dias, com menor incremento até 182 dias. Na pasta com cimento e cinza volante (Figura 6.9 (A)), esse teor aumenta gradativamente em relação ao teor relativo de

¹⁰ A cal hidratada utilizada como adição à pasta de cimento e cinza volante refere-se ao Lote 1. Maiores detalhes da composição química da cal estão apresentados no Capítulo 2, item 2.4.2.

cimento utilizado. O excedente se deve ao efeito físico e químico da cinza volante na hidratação do sistema cimentício pozolânico. Na idade de 1 dia, o teor de água quimicamente combinada na pasta com cimento e cinza volante já representa 53% do teor da referência e, aos 182 dias, atinge 72%.

A adição de cal hidratada (Figura 6.9 (B)) mantém o teor de água quimicamente combinada similar ao da pasta sem essa adição, porém, como o teor de cimento neste sistema é menor, a cal hidratada favoreceu a formação de maior quantidade de hidratos.

A Figura 6.10 apresenta os teores remanescentes de portlandita no período de 182 dias. São também apresentados o teor relativo à quantidade de cimento na pasta com cinza volante e, na pasta com adição de cal, o teor teórico devido à hidratação do cimento e o proveniente da cal hidratada.

Figura 6.10 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e nas pastas contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.

A pasta de referência tem maior formação de portlandita nos primeiros 28 dias de hidratação, produzindo um teor remanescente de 32,6% aos 182 dias, o que está de acordo com a evolução no teor de água quimicamente combinada como hidratos, apresentados na Figura 6.9.

Aos 7 dias, a pasta com cimento e cinza volante (Figura 6.10 (A)) apresenta redução no teor remanescente em relação ao teor teórico estimado para a massa de cimento. Entre 7 e 56 dias, o teor remanescente se mantém praticamente constante, significando que o consumo de portlandita por atividade pozolânica é idêntico ao produzido pela hidratação do cimento. Após 56 dias, o consumo de cal supera a quantidade liberada e, em consequência, o teor remanescente diminui gradativamente, até atingir 9,0% aos 182 dias, isto é, tem 27% da portlandita da pasta de referência.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante para repor, parcialmente, a portlandita que deixou de ser produzida devido à menor massa de cimento e à consumida por atividade pozolânica, mostrou-se eficiente durante o período estudado. O teor se

manteve, em média, 69% maior que na pasta sem a adição de cal (Figura 6.10 (B)). Sendo a relação hidróxido de cálcio/cinza volante maior, houve aumento do grau de reação da pozolana tanto que, a partir de 28 dias, o teor remanescente de portlandita começou a diminuir, o que só ocorreu aos 56 dias na pasta sem a adição de cal. Na idade de 182 dias, o teor remanescente é de 16,7%, ou seja, 51% em relação ao da pasta de cimento puro.

Os incrementos no teor de água quimicamente combinada destas pastas devido à reação pozolânica e à adição de cal hidratada estão apresentados na Figura 6.11.

Figura 6.11 – Incremento no teor de água quimicamente combinada em relação ao valor teórico estimado para a quantidade de cimento nas respectivas pastas.

A substituição parcial do cimento por cinza volante acarretou um aumento de 45% no teor de água quimicamente combinada aos 182 dias. A pasta, ao ser misturada na mesma relação água/sólidos da pasta de referência, tem uma relação água/cimento efetiva duas vezes maior, pois a substituição foi de 50%, em massa, de cimento por cinza volante. Este é um dos fatores que resulta em maior grau de hidratação do cimento. Um segundo fator relevante é o aumento considerável de pontos de nucleação, induzindo a formação dos hidratos sobre as partículas do cimento e também da cinza volante. Por último, e mais importante, é o efeito de superfície das partículas da cinza volante na concentração de íons cálcio em solução, nas primeiras horas de hidratação.

A cinza volante, em meio altamente alcalino, adquire carga superficial negativa, ou seja, potencial zeta da ordem de -14 a -27 mV (MALEK et al., 2005; TERMKHAJORNKIT; NAWA, 2004). O cimento, ao dissolver, libera íons cálcio para a solução, os quais são rapidamente adsorvidos pela superfície das partículas da pozolana, até então inertes (MASSAZZA, 1998). Com isso há uma redução na sua concentração, estimulando a dissolução do cimento para restabelecer o teor de íons cálcio, porém, com menor precipitação de hidratos. A subsequente formação dos hidratos provenientes do cimento sobre a superfície das partículas da cinza volante e o início da solubilização da fração vítrea

da pozolana resulta em uma camada hidratada, porosa e rica em sílica e alumina amorfas. A demanda de íons cálcio para reagir com a fração vítrea da cinza volante concorre com a hidratação do próprio cimento, estimulando a dissolução dos anidros e da portlandita para atender o consumo. Quando a fração de reagentes (fases anidras do cimento) diminui consideravelmente, a portlandita passa a atuar como única fonte de íons cálcio para a atividade pozolânica (OGAWA; UCHIKAWA; TAKEMOTO, 1980). Portanto, esta ampla interação do cimento com a cinza volante em meio aquoso é que resulta em maior quantidade de hidratos formados em relação à massa de cimento.

A adição de cal hidratada na pasta de cimento e cinza volante aumentou em 69% o teor de água quimicamente combinada aos 182 dias. A imediata disponibilidade de hidróxido de cálcio antecipa o início da atividade pozolânica e aumenta o grau de reação da cinza volante para um mesmo período de tempo. As partículas da cal hidratada também exercem efeito físico na hidratação do cimento, por nucleação heterogênea.

A separação dos efeitos a que estão submetidas as pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, serão abordados a seguir, o que permite estimar o efeito físico-químico da cinza volante e o efeito físico da cal hidratada na hidratação do cimento.

A evolução do consumo de portlandita por atividade pozolânica das pastas com e sem a adição de cal hidratada está apresentado na Figura 6.12 (A).

Figura 6.12 – (A) Consumo de portlandita por atividade pozolânica nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. (B) Teor de água quimicamente combinada como hidratos, por atividade pozolânica, em função do teor de hidróxido de cálcio consumido.

O consumo de portlandita (Figura 6.12 (A)) na pasta de cimento e cinza volante foi menor que o da pasta similar com a adição de cal hidratada. Isto evidencia que a maior concentração de portlandita acelera a reação por atividade pozolânica. A principal diferença entre os sistemas com e sem a adição de cal foi o consumo de cal nos primeiros 7 dias de hidratação. Na pasta de cimento e cinza volante, o consumo foi mínimo até esta idade,

enquanto que, na pasta onde houve adição de cal, o consumo foi elevado, principalmente nos primeiros 3 dias. Isto se deve à disponibilidade imediata de cal no sistema que, em condições propícias de solubilização da fase vítrea (presença dos álcalis sódio e potássio em solução, que mantém o pH extremamente alcalino), rege a atividade pozolânica da cinza volante.

A Figura 6.12 (B) mostra a relação entre o teor de água quimicamente combinada como hidratos, por atividade pozolânica, em função do teor de portlandita consumida. Esta relação foi obtida em estudo de sistemas pozolânicos, ou seja, em pastas compostas de cal hidratada ou hidróxido de cálcio e cinza volante, apresentado em detalhes no Capítulo 4.

A aplicação da relação água quimicamente combinada *versus* portlandita consumida (Figura 6.12 (B)) nos dados da Figura 6.12 (A) determina o teor de água combinada por atividade pozolânica da cinza volante que compõe as pastas. A subtração deste valor no respectivo teor total de água quimicamente combinada resulta no teor de água quimicamente combinada na hidratação do cimento. O efeito físico da cinza volante e da cal hidratada é obtido ao subtrair o valor teórico estimado relativo à massa de cimento do teor total referente à hidratação do cimento.

A Figura 6.13 apresenta as diferentes parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada como hidratos nestes sistemas.

Na pasta de cimento e cinza volante, o efeito físico da cinza volante foi o maior responsável pelo incremento no teor de água quimicamente combinada nos primeiros 7 dias de hidratação. Com a evolução das reações, o efeito químico supera o efeito físico de forma que, aos 182 dias, a atividade pozolânica é responsável por 62% do excesso de hidratos formados e, a nucleação heterogênea por 38%.

A adição de cal hidratada ao sistema extinguiu o efeito físico nos primeiros 7 dias de hidratação. O efeito físico não predominou em nenhum período da hidratação, ou seja, o efeito químico foi o maior responsável pelo excesso de hidratos formados, embora, aos 182 dias, a proporção entre os efeitos tenha sido idêntica à da pasta sem adição de cal, isto é, 63% por atividade pozolânica e 37% por efeito físico.

Figura 6.13 – Distinção das parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada em sistema cimentício pozolânico, com e sem a adição de cal hidratada.

O efeito físico na pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada, é propiciado pela pozolana e pela cal. A parcela referente à cinza volante foi determinada considerando-se a proporcionalidade em relação à pasta de cimento e cinza volante, sem a adição da cal. Os resultados obtidos ficaram abaixo dos valores determinados para o efeito físico global da pasta na presença de cinza volante e cal hidratada. Portanto, a diferença representa a contribuição física da cal hidratada na hidratação do cimento. A Figura 6.14 apresenta estes resultados, observando-se que a influência da cal foi inferior à da cinza volante.

Figura 6.14 – Distinção das parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada na pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada.

O grau de reação comparativo da cinza volante no sistema cimentício pozolânico, estimado com base nos resultados obtidos no estudo da atividade pozolânica, em hidróxido de cálcio p.a., é apresentado na Figura 6.15.

Figura 6.15 – Consumo de hidróxido de cálcio por grama vítrea de cinza volante.

O consumo limite da cinza volante em estudo, aos 182 dias de hidratação, foi de 0,69 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante (ver Capítulo 4), com um grau de reação da fração vítrea de 18,20% (ver Capítulo 3).

A pasta de cimento e cinza volante ao consumir 0,25 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante ao longo de 6 meses, tem um grau de reação da fase vítrea de 6,6%, ou seja, 3,8% da massa da pozolana.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante aumentou o consumo para 0,42 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante, um grau de reação da fase vítrea de 11,1%, o equivalente a 6,4% da massa da pozolana.

Os resultados apresentados na Figura 6.15 mostram que o cimento, ao hidratar, restringe a interação da cal com a pozolana, diminuindo o consumo de portlandita para 36% do consumo máximo possível. A adição da cal hidratada na pasta de cimento e cinza

volante aumentou o consumo para 61% do valor máximo. Em resumo, os resultados da análise termogravimétrica mostraram que a adição da cal hidratada no sistema cimentício pozolânico aumenta o teor remanescente de portlandita e aumenta o grau de reação da cinza volante.

6.4.1.2 Difração de raios X

A evolução da hidratação acompanhada por difração de raios X, das pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, serão apresentadas a seguir. Essa evolução, para a pasta de cimento CP V – ARI, foi apresentada no Capítulo 5. Portanto, somente nos resultados comparativos é que serão apresentados os dados da pasta de referência.

A pasta de cimento e cinza volante tem os difratogramas, nas diferentes idades, apresentados na Figura 6.16 e na Tabela 6.1 estão descritos os compostos identificados.

A contagem dos compostos cristalinos da cinza volante não se alterou com a evolução da hidratação. O quartzo, com pico de 100% de intensidade em $26,64^\circ 2\theta$, manteve a contagem constante ao longo de 182 dias, ou seja, tem atuação inerte durante o período estudado. O mesmo ocorreu com a mulita, com pico de 100% de intensidade em $26,26^\circ 2\theta$.

As reações de hidratação permitiram identificar a etringita ($9,09^\circ 2\theta$), o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($11,68^\circ 2\theta$) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ($29,35^\circ 2\theta$). A contagem da portlandita ($34,10^\circ 2\theta$) aumentou gradativamente até 28 dias e nas maiores idades diminuiu em função do seu consumo pela cinza volante.

Figura 6.16 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento e cinza volante.

Tabela 6.1 – Compostos identificados na pasta de cimento e cinza volante.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
49-0442	Silicato Tricálcico	$3CaO \cdot SiO_2$	Alita
24-0034	Silicato Dicálcico	$2CaO \cdot SiO_2$	Belita
38-1429	Aluminato Tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3$	---
30-0226	Ferro-Aluminato Tetracálcico	$2CaO \cdot (Al, Fe)O_3$	Brownmillerita
85-0930	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$Al_{4,52}Si_{1,48}O_{9,74}$	Mulita
73-0603	Óxido de ferro	Fe_2O_3	Hematita
41-1451	Etringita	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	---
44-1481	Hidróxido de Cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandita
29-0374	Silicato de Cálcio Hidratado	$9CaO \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$	C-S-H
81-2027	Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Calcita
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	---

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante (Figura 6.17) não alterou os compostos hidratados formados, apenas modificou a contagem, sendo as fichas utilizadas na interpretação apresentadas na Tabela 6.1. Os picos principais da portlandita e do carbonato de cálcio apresentaram maior contagem em relação à pasta similar sem a

adição de cal, pela contribuição do hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio que compõem a cal hidratada.

Figura 6.17 – Evolução da hidratação, por difração de raios X, da pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada.

A determinação semi-quantitativa, por difração de raios X, do teor remanescente de portlandita na pasta de referência, com cimento CP V – ARI, e nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada é apresentada na Figura 6.18. Esta análise é passível de variação, pois as amostras pontuais utilizadas podem ser heterogêneas, indicando a contagem dos picos apenas uma tendência no teor de portlandita.

Figura 6.18 – Teor remanescente de portlandita nas pastas, por difração de raios X, em função do tempo de hidratação.

A pasta de referência apresentou contagem crescente no pico principal da portlandita. Na pasta de cimento e cinza volante, o teor de portlandita aumentou até 7 dias, com posterior decréscimo devido à atividade pozolânica. A adição de cal hidratada no cimento pozolânico resultou em aumento no teor de portlandita até 28 dias e, na sequência, decréscimo. As tendências obtidas nos três diferentes sistemas confirmam os dados da termogravimetria.

A comparação da faixa entre 8° e 13° 2θ dos difratogramas das três pastas estudadas é apresentado na Figura 6.19.

A evolução do pico principal da etringita (9,09° 2θ) mostra que, na pasta de referência, a contagem máxima ocorre a 1 dia de hidratação, com posterior declínio até a idade de 182 dias, onde um pequeno resquício é observado. Nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, a contagem inicial é menor que a da pasta de cimento puro, porém, com a evolução da hidratação, as contagens praticamente se equiparam a partir de 7 dias até 91 dias. Aos 182 dias, há tendência de maior teor de etringita nas pastas de cimento pozolânico, independentemente da adição de cal hidratada.

Figura 6.19 – Evolução da hidratação das pastas, destacando a região que contém os picos de 100% de intensidade da etringita e do monocarboaluminato de cálcio hidratado.

O monocarboaluminato de cálcio hidratado, de pico principal em 11,68° 2θ, foi identificado em todas as pastas a partir de 3 dias de hidratação. Na pasta de referência, a contagem aumentou gradativamente até 28 dias, mantendo-se praticamente constante nas maiores idades. Na pasta de cimento e cinza volante a tendência foi a mesma, porém, como o teor de cimento na pasta é menor, a cinza volante favoreceu a formação deste composto.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante resultou em aumento na intensidade do pico até 56 dias, sem variação significativa nas idades posteriores. A cal hidratada, ao aumentar a concentração de carbonato de cálcio na matriz, propiciou a maior formação de monocarboaluminato de cálcio hidratado dentre as pastas estudadas.

6.4.1.3 Calor de hidratação e tempos de pega

A taxa de liberação de calor e os tempos de pega, apresentados na Figura 6.20, mostram que a utilização da cinza volante e da cal hidratada causa alterações significativas na cinética de hidratação nas primeiras 36 horas.

Figura 6.20 – Taxa de liberação de calor das pastas nas primeiras 36 horas de hidratação, com indicação dos tempos de início e fim de pega.

A hidratação durante o período de pré-indução e indução, na pasta de cimento e cinza volante foi menor que a da pasta de cimento puro, inclusive inferior à quantidade proporcional de cimento presente na amostra, apesar do calor inicial de molhagem ser um pouco maior. O calor liberado se deve à modificação do equilíbrio químico das espécies iônicas em solução na presença da cinza volante (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). As partículas da cinza volante, ao adquirir carga superficial negativa (potencial zeta) em meio fortemente alcalino (MALEK et al., 2005; TERMKHAJORNKIT; NAWA, 2004), adsorve íons cálcio provenientes da solubilização inicial do sulfato de cálcio e do aluminato tricálcico (C_3A). A concentração de cálcio em solução diminui, inibindo parcialmente a precipitação inicial da etringita e, em consequência, redução do calor liberado.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante aumentou a taxa de liberação de calor no período de pré-indução e indução em relação à pasta de referência, com o dobro da massa de cimento. O maior calor de molhagem no período de pré-indução se deve à elevada área específica das partículas da cal, que aumenta consideravelmente a área total da composição anidra¹¹. A taxa de reação no período de indução, até 2 horas, maior que a da referência é um indicativo de maior hidratação do sistema.

A solubilização da cal imediatamente após a mistura com a água aumenta a concentração de íons cálcio e hidroxilas em solução. O pH inicial mais elevado aumenta a solubilização do aluminato tricálcico (C_3A) do cimento (GLASSER, 2003). A maior concentração de íons aluminato (AlO_2^-) em meio saturado de íons cálcio, resulta na precipitação inicial do aluminato de cálcio hidratado. A constante solubilização dos íons sulfato acarreta a precipitação da etringita que, juntamente com o silicato de cálcio hidratado, induz o sistema ao período de indução.

A hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) é a que mais libera calor dentre as principais

¹¹ A pasta de cimento e cinza volante tem área específica BET, no estado anidro, de 2,6 m²/g. A adição de cal hidratada à pasta cimentícia pozolânica anidra aumenta a área específica BET para 4,4 m²/g.

fases anidras do cimento (Tabela 6.2). Portanto, ao aumentar o grau de reação desta fase, aumento sensível no calor de hidratação será observado já no período de indução.

Tabela 6.2 – Calor liberado para a completa hidratação das principais fases anidras do cimento.

Compostos	Calor de hidratação		
	LAWRENCE et al. (2003)	BHATTY (1991)	RILEM 42 – CEA (1981)
C ₃ S (alita)	510 J/g	500 J/g	500 J/g
C ₂ S (belita)	260 J/g	250 J/g	260 J/g
C ₃ A	1.100 J/g	1.340 J/g	900 J/g
C ₄ AF	410 J/g	420 J/g	300 J/g
Cimento portland	---	375 – 525 J/g	---

O período de aceleração das reações teve início a 2 horas em todas as pastas, ou seja, a cinza volante conjugado com a adição de cal hidratada, nos teores utilizados, não alterou o período de indução em relação ao da pasta de referência, apesar de alterar a taxa de reação neste intervalo.

O período de aceleração da pasta de referência teve a máxima taxa de liberação de calor a 12,4 horas. Este intervalo de tempo é controlado por duas variáveis distintas. A primeira, relacionada à concentração de anidros passíveis de reação e, a segunda, relacionada com a restrição à solubilização dos reagentes pelos hidratos precipitados sobre a fração anidra residual.

A concentração de anidros diminui gradativamente com a evolução das reações de hidratação; em contrapartida, a restrição à solubilização aumenta.

A cinza volante interfere na restrição à solubilização do cimento, o que tem repercussão direta na concentração de anidros. As adições minerais atuam como agente nucleador, induzindo a precipitação dos hidratos na sua superfície, o que diminui a restrição imposta à dissolução do cimento, mantendo a taxa de reação crescente por maior intervalo de tempo.

O período de aceleração da pasta de cimento e cinza volante teve a máxima taxa de liberação de calor a 15 horas, ou seja, um acréscimo de 2,6 horas em relação ao da pasta de referência. A hidratação do cimento se manteve abaixo do valor teórico estimado até completar 7 horas de reação, devido à adsorção de íons cálcio pelas partículas da cinza volante. Após este período, a taxa de reação passou a ser maior que o valor teórico, até 36 horas, ou seja, houve maior hidratação do cimento na presença da cinza volante em virtude da diminuição da restrição à solubilização das fases anidras.

A adição de cal hidratada acelerou a reação do cimento, tanto que a maior taxa de liberação de calor ocorreu após 10 horas de hidratação, um período de tempo 2,4 horas menor que o observado na pasta de referência. No período de aceleração, a taxa de liberação de calor foi superior à da pasta de cimento, até completar 6 horas. Entre 6 e 10 horas, a taxa se manteve um pouco abaixo, ou seja, o grau de reação foi próximo ao

observado na pasta de referência, com o dobro da massa de cimento. Portanto, a cal hidratada atua como ativador da hidratação do cimento, pois aumenta a concentração de íons cálcio e hidroxila na solução e estimula a hidratação das fases aluminato.

Os tempos de início e fim de pega, apresentados na Tabela 6.3, estão de acordo com os resultados obtidos por calorimetria de condução.

Tabela 6.3 – Tempos de início e fim de pega das pastas.

Pasta	Início de pega	Fim de pega	Intervalo
CP V – ARI	4 horas e 5 minutos	6 horas e 35 minutos	2 horas e 30 minutos
CP V + Cinza Volante	5 horas e 45 minutos	7 horas e 30 minutos	1 hora e 50 minutos
CP V + Cinza Volante + Cal	3 horas e 5 minutos	4 horas e 30 minutos	1 hora e 25 minutos

Os tempos de pega da pasta de referência foram intermediários aos das pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada. A pasta de cimento puro, por ter taxa de reação maior que a da pasta de cimento e cinza volante, tem menor tempo de início de pega. O fim da pega também ocorreu em menor tempo. Apesar da concentração de sólidos na pasta de referência ser menor que a da pasta de cimento e cinza volante, o maior teor de cimento e, em consequência, a menor distância entre as partículas ativas e a maior quantidade de hidratos formados em um mesmo intervalo de tempo, propiciam enrijecimento e endurecimento desta pasta em menor tempo.

A pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada, apresentou maior grau de reação que a pasta de referência nas primeiras 6 horas de hidratação. A maior quantidade de hidratos formados e a maior concentração de sólidos nesta pasta resultaram em menores tempos de pega em relação à pasta de cimento puro.

A comparação da hidratação das pastas no período de máxima reatividade, isto é, no período de aceleração, é apresentada na Figura 6.21. A curva de referência, indicada como cimento CP V – ARI, refere-se à quantidade proporcional de cimento presente nas pastas. Assim sendo, o cimento das pastas cimentícias pozolânicas libera, teoricamente, 42 J/g entre 2 e 12,4 horas. O efeito da cinza volante na hidratação se reflete em maior grau de hidratação do cimento, sem acelerar a cinética de reação. O maior grau de hidratação se deve à maior solubilização dos anidros em relação ao valor teórico, isto é, há um maior incremento no tempo em que a concentração de anidros é suficiente para manter a taxa de reação crescente. Logo, o calor liberado acumulado durante a aceleração das reações foi de 61 J/g entre 2 e 15 horas, um aumento de 45% no grau de hidratação em relação ao valor teórico estimado.

Figura 6.21 – Calor liberado acumulado pelas pastas durante o período de aceleração.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante, além de aumentar o grau de hidratação em relação à massa de cimento, também acelera as reações. O grau de hidratação do cimento nesta pasta foi similar ao da pasta de cimento e cinza volante, sem a adição de cal, ou seja, um calor liberado acumulado de 58 J/g entre 2 e 10 horas, o que representa um acréscimo de 38% em relação ao valor teórico estimado. Portanto, a cal hidratada atua como estimulador de reação.

O calor de hidratação acumulado das pastas é apresentado na Figura 6.22. A pasta de referência libera a maior quantidade de calor dentre as pastas estudadas, atingindo 275 J/g ao longo de 72 horas de hidratação. A pasta de cimento e cinza volante libera 164 J/g, uma redução de 40% em relação à pasta de cimento puro. Com a adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante, houve liberação de 191 J/g, redução de 30% em relação à referência.

Na análise do calor de hidratação acumulado é importante ressaltar que a substituição de cimento por cinza volante, em alto teor, reduz o calor liberado a um valor menor que o estimado para a quantidade de cimento presente na amostra nas primeiras 16 horas de hidratação. Esta redução inicial é relevante porque tem influência no período mais crítico da hidratação do cimento, onde há a maior taxa de liberação de calor. Entretanto, com a adição da cal hidratada, o calor liberado nas primeiras 12 horas de hidratação é superior ao da pasta de referência, que possui o dobro da quantidade de cimento na sua composição. O maior grau de hidratação se deve à aceleração das reações das fases aluminato. Após 12 horas o calor liberado decresce em relação à pasta de referência, porém, se mantém maior que o da pasta de cimento e cinza volante.

Figura 6.22 – Calor de hidratação acumulado ao longo de 72 horas de hidratação.

O calor de hidratação liberado no período de pré-indução e indução se refere, principalmente, à molhagem das partículas dos materiais que compõem o sistema cimentício. Neste intervalo de tempo há a solubilização inicial do aluminato tricálcico (C_3A) e do sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) com pequena precipitação de aluminato de cálcio hidratado e etringita. Portanto, a análise a partir do início do período de aceleração melhor evidencia a influência da cinza volante e da cal hidratada na cinética de reação. O calor de hidratação acumulado ao longo de 72 duas horas, desconsiderando o período indução é apresentado na Figura 6.23.

Figura 6.23 – Calor de hidratação acumulado após o período de indução até 72 horas.

A pasta de referência libera aproximadamente 250 J/g ao longo de 72 horas. A pasta de cimento e cinza volante libera quantidade de calor inferior ao previsto teoricamente para a quantidade de cimento presente na amostra nas primeiras 12 horas, aumentando

gradativamente até 72 horas, quando o calor liberado é de 158 J/g, um valor 25% maior que o estimado. Com a adição de cal hidratada a esta pasta, o calor liberado é superior ao da referência nas primeiras 11 horas de hidratação, diminuindo gradativamente ao longo do tempo, liberando 166 J/g após 72 horas, um valor 31% maior que o estimado.

Estes resultados mostram que a influência da cal hidratada na cinética de reação é significativa nas primeiras 11 horas de hidratação, diminuindo, gradativamente, seu efeito ao longo do tempo. A partir de 30 horas de hidratação, o maior grau de reação das pastas cimentícias pozolânicas se deve, principalmente, à cinza volante, com pequena contribuição da cal.

A distinção da contribuição da cinza volante e da cal hidratada na hidratação do cimento, realizada pelos resultados da termogravimetria, mostraram que a cal tem pequena influência na aceleração da hidratação do cimento a partir de 1 dia (ver Figura 6.14). Portanto, o calor de hidratação confirma os resultados da termogravimetria.

Os efeitos da cinza volante e da cal hidratada na cinética de reação do cimento estão apresentados na Figura 6.24.

Figura 6.24 – Efeitos da cinza volante e da cal hidratada na cinética de reação do cimento.

Os resultados apresentados na Figura 6.24 referentes à pasta de cimento e cinza volante, com adição de cal hidratada, evidenciam a influência conjunta da pozolana e da cal. Portanto, o efeito isolado da cal é apresentado, em detalhe, na Figura 6.25.

Figura 6.25 – Incremento no calor de hidratação acumulado, após o período de indução, por influência da cal hidratada em pasta de cimento e cinza volante.

No período de aceleração, entre 2 e 10 horas, a cal atua no mecanismo de dissolução das fases aluminato e, em consequência, estimula a precipitação da etringita e do aluminato de cálcio hidratado. Após a aceleração, até 18 horas, há a desaceleração das reações, onde há gradual aumento da restrição à solubilização das fases anidras, ou seja, transição do mecanismo de hidratação por dissolução/precipitação para o topoquímico. Neste período, a influência da cal na solubilização da fração residual não hidratada dos aluminatos passa a ser paulatinamente restringida pela camada formada sobre os grãos ainda anidros do clínquer. A gradual diminuição da taxa de reação das fases aluminato remanescentes se estende até 44 horas, quando o incremento no grau de hidratação do cimento passa a ser constante.

6.4.1.4 Porosimetria

A Figura 6.26 mostra a evolução na distribuição do diâmetro dos poros em função da hidratação das pastas estudadas.

Figura 6.26 – Volume de mercúrio intrudido acumulado nas pastas ao longo de 6 meses de hidratação.

Na pasta de referência, com cimento CP V – ARI, a principal redução na porosidade ocorre nos primeiros 28 dias de hidratação, o que está de acordo com os resultados da termogravimetria, os quais evidenciam o maior grau de hidratação do cimento neste período. Após esta idade, o volume de mercúrio intrudido manteve-se praticamente constante, ou seja, há pequena redução na porosidade da matriz com a evolução das reações de hidratação.

A pasta de cimento e cinza volante tem volume de mercúrio intrudido maior que o intrudido na pasta de referência, em todas as idades, isto é, a matriz é mais porosa. A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante manteve o volume de mercúrio intrudido próximo ao da pasta sem adição de cal, ou seja, estas pastas têm porosidade similar, mesmo contendo diferentes teores de cimento na sua composição.

A distribuição discreta do diâmetro dos poros, apresentada na Figura 6.27, evidencia o refinamento da microestrutura nos sistemas cimentícios pozolânicos, com e sem a adição de cal hidratada, o que praticamente não ocorre na pasta de cimento CP V – ARI.

Figura 6.27 – Variação do volume de mercúrio discreto intrudido nas pastas em função da idade.

A pasta de referência tem a principal alteração microestrutural entre 1 e 3 dias de hidratação, com acentuada substituição dos poros maiores que 100 nm por poros de 75 nm de diâmetro. A evolução da hidratação resulta em pequeno refinamento da microestrutura e, aos 182 dias, a porosidade é de 23,7%, com 18% dos poros menores que 10 nm, 32% entre 10 nm e 50 nm e 51% maiores que 50 nm.

Na pasta de cimento e cinza volante, há refinamento contínuo da microestrutura durante a hidratação, obtendo-se uma porosidade de 34,2% aos 182 dias, com 16% dos poros menores que 10 nm, 49% entre 10 nm e 50 nm e 35% maiores que 50 nm.

Na pasta de cimento, cinza volante e cal hidratada, o refinamento gradual resultou em porosidade de 37,2% aos 182 dias, com 17% dos poros menores que 10 nm, 47% entre 10 nm e 50 nm e 36% maiores que 50 nm.

A Figura 6.28 apresenta a porosidade total das pastas em função da idade.

Figura 6.28 – Porosidade em função da idade.

As pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, têm maior porosidade que a pasta de cimento CP V – ARI devido ao menor teor de cimento na composição. A redução da porosidade, nas pastas pozolânicas, depende única e exclusivamente da hidratação do cimento, ou seja, a atividade pozolânica não tem influência no volume total de vazios da matriz ao longo do tempo. No estudo da atividade pozolânica com cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a. (Capítulo 4) constatou-se que a interação da cinza volante com a cal não reduz a porosidade durante a hidratação, apenas refina a microestrutura.

O volume total de vazios e a distribuição do diâmetro de poro das pastas estão apresentados na Figura 6.29. A principal diferença na microestrutura da matriz hidratada das pastas, além da porosidade total, é a quantidade de mesoporos (10 nm < x < 50 nm). A pasta de referência mantém a quantidade de poros de gel (< 10 nm) e de mesoporos praticamente constantes ao longo do tempo. As reações de hidratação do cimento e, por consequência, a redução da porosidade, resultam na diminuição da quantidade de poros maiores que 50 nm.

As pastas cimentícias pozolânicas, com e sem a adição de cal hidratada, mantêm o teor de poros de gel inalterado durante a hidratação, porém, os mesoporos aumentam gradativamente nos primeiros 28 dias e, nas maiores idades, praticamente não variam. Portanto, a redução da porosidade caracteriza-se pelo aumento dos mesoporos em

detrimento dos poros maiores que 50 nm.

Figura 6.29 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas.

6.4.1.5 Resistência à compressão

A evolução da resistência à compressão das pastas é apresentada na Figura 6.30. No Apêndice 3 estão os resultados individuais dos corpos-de-prova ensaiados nas diferentes idades estudadas.

A substituição parcial do cimento por cinza volante reduz a resistência à compressão da pasta. A principal causa para esta redução é a maior porosidade da matriz. A porosidade do sistema, independentemente do teor de cinza volante, depende exclusivamente da hidratação do cimento contido no material cimentício, como mostrado na Figura 6.28. Portanto, a redução progressiva na quantidade de água de mistura de pastas com cimento pozolânico minimiza ou extingue a diferença entre a resistência à compressão das pastas.

Figura 6.30 – Resistência à compressão das pastas.

A utilização de um determinado teor de água de mistura na pasta de cimento e cinza volante que resulte em porosidade idêntica à da pasta de cimento puro, certamente, resultará em maior resistência à compressão no sistema cimentício pozolânico. A microestrutura com maior refinamento dos poros trará vantagens mecânicas e também características intrínsecas que melhoram a durabilidade da matriz.

A adição de cal hidratada à pasta de cimento e cinza volante manteve os mesmos níveis de resistência à compressão da pasta sem a sua adição. Apesar do menor teor de cimento nesta pasta em relação à pasta de cimento e cinza volante, a maior concentração volumétrica de sólidos e o maior grau de reação da cinza volante compensaram o esperado decréscimo na resistência à compressão.

A resistência à compressão nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, são 47% inferiores à da pasta de referência, aos 7 dias. A redução diminui para 41%, aos 28 dias, e 37%, aos 91 dias.

6.4.1.6 Análise conjunta dos resultados

A resistência à compressão em função da água quimicamente combinada como hidratos é apresentada na Figura 6.31. Os resultados mostram que há tendência linear entre estas variáveis, independentemente da composição da matriz cimentícia.

A pasta de cimento CP V – ARI requer maior teor de hidratos que as pastas pozolânicas, com e sem a adição de cal hidratada, para atingir o mesmo nível de resistência à compressão. Entretanto, as pastas pozolânicas demandam maior intervalo de tempo para atingir a referida resistência. Estes resultados mostram que a mesma resistência à compressão de diferentes matrizes cimentícias não está atrelado à quantidade de hidratos formados, ou seja, o efeito filler aliado à atividade pozolânica da cinza volante tem influência significativa na resistência à compressão final do sistema. Como a interação da cinza volante com a cal é lenta em relação à hidratação do cimento, o tempo requerido para atingir

determinada resistência à compressão é maior.

Figura 6.31 – Resistência à compressão em função da água quimicamente combinada como hidratos.

Na pasta de cimento CP V – ARI há correlação linear entre a água quimicamente combinada como hidratos e a porosidade (ver Capítulo 5), ou seja, há redução da porosidade com o aumento do teor de hidratos formados. Nos sistemas cimentícios pozolânicos esta relação não satisfaz o comportamento das pastas, isto é, o aumento da água quimicamente combinada não resulta em redução da porosidade. A atividade pozolânica não causa variação volumétrica entre os reagentes e os produtos de reação, porém, incorpora água nos hidratos.

6.5 Conclusões

O uso da cinza volante conjugado com a adição de cal hidratada na composição de material cimentício pozolânico altera a cinética de hidratação do cimento e modifica a microestrutura da matriz no estado endurecido. A análise dos resultados experimentais, obtidos por diferentes técnicas da ciência dos materiais, nos sistemas cimentícios estudados permitem as seguintes conclusões:

- A cinza volante atua, primeiramente, na dissolução do cimento por adsorver íons cálcio na superfície das partículas, aumentando a dissolução dos anidros e diminuindo a precipitação dos hidratos. Posteriormente, há atuação física, aumentando a quantidade de pontos preferenciais para o crescimento dos hidratos.
- A cal hidratada também atua na dissolução do cimento, estimulando a

solubilização das fases aluminatos. O maior pH desde os primeiros instantes aumenta a solubilidade do íon anfótero, o alumínio e, em consequência, há maior precipitação de aluminato de cálcio hidratado.

- No estado endurecido, tanto a cinza volante como a cal hidratada, atuam fisicamente, aumentando o grau de hidratação do cimento.
- O maior teor de hidratos formados nos sistemas cimentícios pozolânicos se deve à atividade pozolânica e ao maior grau de hidratação do cimento, estimulado pela cinza volante. A cal hidratada também atua no grau de hidratação do cimento, aumentando-o, com maior eficiência, nas primeiras idades. O efeito da cal também se estende às maiores idades.
- O maior teor remanescente de portlandita em sistema cimentício pozolânico devido à adição de cal hidratada, aumenta o grau de reação da cinza volante por atividade pozolânica, ou seja, há maior consumo de portlandita e maior quantidade de compostos hidráulicos secundários formados.
- A adição de cal hidratada em pasta de cimento e cinza volante é eficiente em aumentar o teor remanescente de portlandita na matriz.
- A análise por difração de raios X identificou o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) em todas as pastas. A adição de cal hidratada, por conter carbonato de cálcio na sua composição, aumentou o teor deste composto na matriz hidratada.
- A mulita e o quartzo, compostos cristalinos da cinza volante, atuam como inertes no sistema, ou seja, são estáveis à solubilização em ambiente fortemente alcalino.
- A porosidade do sistema cimentício pozolânico, com e sem a adição de cal hidratada, é maior que a da pasta de cimento CP V – ARI, ou seja, o volume total de vazios sempre será maior quando a cinza volante é incorporada na composição do material cimentício. Isto se justifica porque a hidratação do cimento é a única responsável pela redução da quantidade de vazios da matriz.
- A atividade pozolânica não interfere no volume total de vazios do sistema cimentício, ou seja, o volume dos reagentes é praticamente o mesmo dos produtos de reação. Portanto, a interação da cal com a cinza volante atua no refinamento dos poros, principalmente na faixa dos mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$).
- A formação dos hidratos secundários ocorre sobre a microestrutura previamente formada pela hidratação do cimento e, com isso, há a redução da interconectividade da rede capilar da matriz.
- A resistência à compressão das pastas de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, são semelhantes, porém, inferiores à da pasta de

referência, com cimento CP V – ARI. A redução é de 37% aos 91 dias.

- A água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) está diretamente relacionada com a resistência à compressão das pastas. A obtenção de determinada resistência à compressão na pasta de referência e nas pastas cimentícias pozolânicas requer teores diferentes de água quimicamente combinada. Este teor é menor nas pastas de cimento e cinza volante, com e sem cal hidratada, porém, demanda maior tempo de hidratação. Portanto, o efeito filler (enchimento) e a atividade pozolânica da cinza volante têm influência significativa na resistência à compressão de material cimentício pozolânico.
- A porosidade é diretamente proporcional ao teor de água quimicamente combinada em pasta de cimento CP V – ARI, porém, em sistema cimentício pozolânico esta relação não satisfaz o comportamento das pastas, pois o aumento no teor de água quimicamente combinada não se reflete em proporcional redução da porosidade, mas acarreta aumento na resistência à compressão. Portanto, o simples refinamento da microestrutura resulta em maior resistência à compressão, independentemente da porosidade total.

6.6 Referências Bibliográficas

BERRY, E. E.; HEMMINGS, R. T.; ZHANG, M-H.; CORNELIUS, B. J.; GOLDEN, D. M. **Hydration in high-volume fly ash concrete binders**. ACI Materials Journal, Vol. 91, Nº 4, p. 382 – 389, July-August 1994.

BHATTY, J. I. **A review of the application of thermal analysis to cement – admixture systems**. Thermochemica Acta, Vol. 189, Issue 2, p. 313 – 350, October 1991.

BIERNACKI, J. J.; WILLIAMS, P. J.; STUTZMAN, P. E. **Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash**. ACI Materials Journals, Vol. 98, Nº 4, p. 340 – 349, July-August 2001.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A.; JOHN, V. M. **Cal na construção civil**. In: Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1ª ed.. Editor: Geraldo C. Isaia. Vol. 1, p. 693 – 725. IBRACON, 2007.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. **Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration**. Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 4, p. 719 – 730, April 2005.

FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; deHAAN, Y. M. **The reaction of fly ash in concrete. A critical examination**. Cement and Concrete Research, Vol. 19, Issue 2, p. 235 – 246, March 1989.

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X. **Studies on blended cement with a large amount of fly ash**. Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 7, p. 1153 – 1159, July 2002.

GLASSER, F. P. **The pore fluid in portland cement: its composition and role**. In: 11th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 19 – 30. Durban, South Africa, 11 – 16 May 2003.

HANEHARA, S.; TOMOSAWA, F.; KOBAYAKAWA, M.; HWANG, K. **Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste**. Cement and Concrete Research, Vol. 31, Issue 1, p. 31 – 39, January 2001.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese de Livre Docência, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1993.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1995.

KOBAYAKAWA, M.; HANEHARA, S.; HWANG, K.; TOMOSAWA, F. **Pozzolanic reaction of fly ash cement system**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). p. 736 – 746. Durban, South Africa. 11 – 16 may 2003.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration**. Cement and Concrete Research, Vol. 33, Issue 12, p. 1939 – 1947, December 2003.

MALEK, R. I.; KHALIL, Z. H.; IMBABY, S. S.; ROY, D. M. **The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1152 – 1154, June 2005.

MARSH, B. K.; DAY, R. L. **Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes.** Cement and Concrete Research, Vol. 18, Issue 2, p. 301 – 310, March 1988.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements.** In: Lea's chemistry of cement and concrete. Edited by Peter C. Hewlett. Fourth Edition. 1998.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. **Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry.** Thermochimica Acta, Vol. 435, Issue 2, p. 162 – 167, September 2005.

OGAWA, K.; UCHIKAWA, H.; TAKEMOTO, K. **The mechanism of the hydration in the system C_3S – pozzolana.** Cement and Concrete Research, Vol. 10, Issue 5, p. 683 – 696, September 1980.

PAPADAKIS, V. G. **Effect of fly ash on portland cement systems. Part I. Low-calcium fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 29, Issue 11, p. 1727 – 1736, November 1999.

POON, C. S.; LAM, L.; WONG, Y. L. **A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 3, p. 447 – 455, March 2000.

RILEM 42 – CEA **Properties of set concrete at early ages: State of the art report.** Materials and Structures, Vol. 14 (84), p. 399 – 450, 1981.

ROSZCZYNIALSKI, W. **Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 70, Number 2, p. 387 – 392, September 2002.

SAEKI, T.; MONTEIRO, P. J. M. **A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixture.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 10, p. 1914 – 1921, October 2005.

SAKAI, E.; MIYAHARA, S.; OHSAWA, S.; LEE, S. H.; DAIMON, M. **Hydration of fly ash cement.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1135 – 1140, June 2005.

SINGH, N. B.; BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A. K. **Hydration of portland blended cements.** Cement and Concrete Research, Vol. 25, Issue 5, p. 1023 – 1030, July 1995.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TENOUTASSE, N.; MARION, A-M. **Mechanism of hydration of cement blended with fly ashes.** ASTM Special Technical Publication 897. Geoffrey Frohnsdorff, National Bureau of Standards, editor. A symposium sponsored by ASTM Committee C-1 on Cement. Denver, CO, 27 June 1984.

TERMKHAJORNKIT, P.; NAWA, T. **The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer.** Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 6, p. 1017 – 1024, June 2004.

UCHIKAWA, H. **Effect of blending components on hydration and structure formation.** In: 8th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC). Special Reports – Vol. 1, p. 249 – 280. Rio de Janeiro, 1986.

VEDALAKSHMI, R.; RAJ, A. S.; SRINIVASAN, S.; BABU, K. G. **Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique.** Thermochimica Acta, Vol. 407, Issues 1 – 2, p. 49 – 60, December 2003.

WANG, A.; ZHANG, C.; SUN, W. **Fly ash effects: II. The active effect of fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 11, p. 2057 – 2060, November 2004.

_____. **Fly ash effects: III. The microaggregate effect of fly ash.** Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 11, p. 2061 – 2066, November 2004.

WCZELIK, W. N. **Heat evolution in hydrated cementitious systems admixture with fly ash.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 65, Number 2, p. 613 – 619, August 2001.

ZHANG, Y. M.; SUN, W.; YAN, H. D. **Hydration of high-volume fly ash cement pastes.** Cement & Concrete Composites, Vol. 22, Issue 6, p. 445 – 452, December 2000.

7 Microestrutura da camada de cobrimento dos concretos

7.1 Introdução

O concreto fresco pode ser considerado uma suspensão composta por partículas sólidas, agregados miúdo e graúdo, imersos em um fluido viscoso, a pasta cimentícia. A própria pasta é um fluido heterogêneo composto de grãos do material cimentício imersos em água. Essas partículas interagem quando em meio aquoso e tais interações influenciam as propriedades da mistura.

A mistura escoar ao ser lançada na fôrma, por ação do peso próprio ou adensamento externo, fazendo o preenchimento do molde em função dos parâmetros reológicos fundamentais, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica.

O molde impõe restrição ao livre escoamento da mistura, causando, por efeito parede, perturbação no empacotamento das partículas finas do material cimentício e do agregado miúdo próximos às superfícies da fôrma. Esse efeito caracteriza-se por aumentar a porosidade e a relação água/sólidos da região perturbada e diminuir a densidade da mesma, com reflexo na microestrutura como discutido no item 7.2 a partir de dados da literatura.

A caracterização do concreto, em diferentes profundidades em relação à superfície, forma um perfil microestrutural que evidencia a influência de diferentes materiais cimentícios sobre a camada de cobrimento. O estudo de concreto com alto teor de cinza volante conjugado com a adição de cal hidratada repercute nas características desta camada, sendo as alterações microestruturais apresentadas no item 7.3.

7.2 Parâmetros que interferem na camada de cobrimento

O efeito parede é responsável pela maior concentração de pasta e argamassa na interface com o molde. Uma primeira camada superficial, constituída de cimento e grãos de dimensão menor que 0,2 mm do agregado miúdo, estende-se por aproximadamente 5 mm. Na seqüência, com espessura variável entre 5 e 15 mm, há argamassa contendo frações de maior dimensão do agregado miúdo, com certa homogeneidade na distribuição do agregado graúdo. Após estas duas camadas é que há homogeneidade do concreto (HELENE, 2000), conforme apresentado na Figura 7.1 (A). A espessura das camadas é variável e depende da proporção de mistura de cada concreto e das características físicas dos materiais utilizados.

A Figura 7.1 (B) mostra as espessuras do cobrimento nominal em função da classe de

agressividade do meio ambiente, para o concreto armado, conforme preconiza a NBR 6118 (2007).

Figura 7.1 – (A) Heterogeneidade do concreto devido ao efeito parede¹². (B) Cobrimento nominal mínimo (2,0 cm) e máximo (5,0 cm) recomendado pela NBR 6118 para concreto armado.

O cobrimento mínimo de 20 mm, atribuído à agressividade ambiental fraca pode coincidir com a camada heterogênea do concreto, de menor qualidade. O risco de deterioração da estrutura nesta condição é insignificante, porém, existente. Os concretos que satisfazem a estes requisitos mínimos de desempenho apresentam, normalmente, baixa durabilidade. A NBR 6118 (2007) recomenda relação água/material cimentício inferior a 0,65 e resistência à compressão mínima de 20 MPa. Nestes concretos o efeito parede é expressivo, resultando em maior espessura da camada heterogênea, diminuindo as características intrínsecas de durabilidade do material.

O cobrimento nominal de 50 mm recomendado para ambiente com agressividade muito forte, onde o risco de deterioração da estrutura é elevado, requer concreto com melhor qualidade, com relação água/material cimentício máxima de 0,45 e resistência à compressão mínima de 40 MPa (NBR 6118/2007). Com isso, o efeito parede tem menor espessura e, conseqüentemente, a camada de cobrimento do concreto apresenta melhor desempenho.

Os resultados de Kreijger (1984) indicaram que a camada de cobrimento do concreto é composta por 3 sub-camadas distintas: a primeira constituída pelos produtos hidratados, de 0,1 mm de espessura, seguida da camada de argamassa, com espessura média de 5 mm, e a camada heterogênea de concreto, de espessura em torno de 30 mm. A heterogeneidade do concreto foi avaliada em camadas de 2 mm de espessura, extraídas nas laterais e no

¹² HELENE, P. R. L. **Protección y mantenimiento de las superficies de hormigón**. In: Manual de Diagnósis e Intervención en Estructuras de Hormigón Armado. Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona. 1ª. Edición. Barcelona, abril del 2000.

fundo de uma viga protótipo de dimensão 10 x 10 x 50 cm, localizadas a 1, 3 e 4 mm da face externa (KREIJGER, 1984). A composição e algumas propriedades das camadas do cobrimento do concreto, obtidas pelo autor são apresentadas na Figura 7.2.

Figura 7.2 – Composição e propriedades da camada de cobrimento (KREIJGER, 1984).

A massa específica, a porosidade e a absorção capilar de água diminuem nas camadas mais internas do concreto, enquanto a relação agregado/cimento e o módulo de finura dos agregados aumentam. A relação agregado/cimento de 6,11 na proporção de mistura do concreto diminui para 3,21 na camada mais externa do cobrimento e aumenta o teor de cimento. O módulo de finura dos agregados na camada mais externa, de 2 mm, é de 3,73, e a partir da segunda camada, entre 2 e 4 mm, de 4,37, com pequena variação em direção ao núcleo. O menor módulo de finura na camada superficial justifica-se pela maior concentração de partículas entre 0,25 e 2,00 mm (KREIJGER, 1984).

Kreijger (1984) estimou, teoricamente, as propriedades da camada de cobrimento com base na variação percentual do volume ocupado pelos agregados: expansão térmica linear, resistência à tração na flexão, resistência à compressão, retração e fluência. A Figura 7.3 mostra esses resultados, observando-se que todas as propriedades sofrem decréscimo da superfície externa para o interior da camada analisada. Como exemplo, cita-se que o aumento no volume ocupado pelos agregados, diminui a retração, um dos principais fenômenos patológicos que viabiliza o ingresso de agentes deletérios para o interior do concreto devido à fissuração.

Figura 7.3 – Estimativa das propriedades do concreto na região afetada pelo efeito parede (KREIJGER, 1984).

As características intrínsecas do concreto variam significativamente em função da profundidade em relação à superfície externa. Portanto, restringir a durabilidade do concreto pela relação água/material cimentício, resistência à compressão e cobrimento nominal pode não ser suficiente para garantir adequado desempenho frente aos diferentes agentes agressivos. Por exemplo, cita-se o estudo realizado em concretos moldados com materiais cimentícios similares aos comumente comercializados (Tabela 7.1), os quais atendem às especificações da NBR 6118 (2007) para meio de agressividade fraca. Os resultados de migração de íons cloreto, apresentados na Tabela 7.2, satisfazem ao critério de durabilidade da ASTM C 1202 (DAL RI, 2002). O desempenho mínimo esperado quanto ao coeficiente de carbonatação acelerada (Tabela 7.2) não foi atendido em todos os concretos (STUMPP, 2003).

Tabela 7.1 – Quantidade de materiais por metro cúbico (adaptado de DAL RI, 2002; STUMPP, 2003).

Legenda	a/mc (kg/kg)	Cimento Portland ARI (kg/m ³)	Cinza Volante (kg/m ³)	Escória (kg/m ³)	Agregado Miúdo (kg/m ³)	Agregado Graúdo (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
Concreto 1	0,55	309	---	---	837	1.015	---	170,0
Concreto 2		155	155	---	784	1.015	1,6	168,4
Concreto 3		93	---	216	822	1.015	1,2	168,8

Concreto 1: cimento CP V – ARI

Concreto 2: 50% de cimento CP V – ARI + 50% de cinza volante (cimento CP IV)

Concreto 3: 30% de cimento CP V – ARI + 70% de escória granulada de alto forno (cimento CP III)

Na Tabela 7.2 observa-se que a migração de íons cloreto diminui com a evolução da hidratação em todos os concretos, de modo mais acentuado com cinza volante e escória de alto forno.

Tabela 7.2 – Resistência à compressão, migração de íons cloreto e carbonatação acelerada (adaptado de DAL RI, 2002; STUMPP, 2003).

Legenda	Resistência à Compressão (MPa)		Migração de Íons Cloreto ASTM C 1202 (Coulomb)		Coeficiente de Carbonatação ¹ (mm.semana ^{-0,5})
	28 dias	91 dias	28 dias	91 dias	
Concreto 1	28	46	3.561	3.134	3,53
Concreto 2	21	25	2.065	1.190	14,61
Concreto 3	28	32	1.296	1.140	9,08

¹ Carbonatação acelerada: concentração de 5,0% de CO₂; 75% U.R. e 20°C

Os coeficientes de carbonatação dos concretos com pozolana e escória são maiores que o do concreto de referência, ou seja, há aceleração do avanço da carbonatação. Ho e Lewis (1987) propõem uma relação de $1 \text{ mm.semana}^{-0,5}$ (carbonatação acelerada) = $1 \text{ mm.ano}^{-0,5}$ (carbonatação natural). A aplicação desta relação ao concreto de referência resulta na carbonatação da camada de cobrimento de 20 mm após 32 anos de exposição natural. No concreto com cinza volante, a carbonatação se dará em 2 anos e, no concreto com escória granulada de alto forno, em 5 anos. Embora possam ocorrer variações nestes períodos de tempo em função do clima, observa-se que, mesmo atendendo aos requisitos da norma, os concretos com cinza volante e escória não propiciam adequada proteção aos vergalhões de aço. A redução do tempo de vida útil vai requerer uma intervenção precoce para a recuperação estrutural.

Portanto, a especificação do cobrimento nominal mínimo, resistência à compressão mínima e relação água/material cimentício máxima, segundo a norma NBR 6118 (2007), pode não garantir, completamente, um desempenho adequado da camada de cobrimento de concretos executados com material cimentício que contém adição mineral.

Os concretos que seguem os requisitos mínimos da norma NBR 6118 (2007) podem, por cura inadequada, apresentar camada de cobrimento não condizente com certos agentes deletérios provenientes do meio ambiente. Assim sendo, o período de cura é preponderante para a qualidade da camada de cobrimento do concreto.

O aumento no período de cura úmida, de 1 para 3 dias, diminui em 30% a absorção capilar de água e 20% a profundidade de carbonatação, em concretos com 250 kg/m³ de cimento contendo 20% de filler calcário, ensaiados após 1 ano da moldagem. Nos concretos com 400 kg/m³ do mesmo cimento, os decréscimos são, respectivamente, de 25% e de 10%. Quando o cimento utilizado não contém qualquer tipo de adição, a absorção capilar e a profundidade de carbonatação são menores em comparação com o cimento contendo filler calcário. Em conclusão, observa-se que as características da camada de cobrimento estão intrinsecamente relacionadas com o período de cura úmida, principalmente em concretos com baixo consumo de cimento e com uso de adições minerais (BALAYSSAC; DÉTRICHÉ; DIAFAT, 1998).

Yuasa; Kasai e Matsui (2000) avaliaram a influência da idade de desmoldagem do

concreto sobre a microestrutura da camada de cobrimento. Os protótipos de concreto, de dimensões 10 x 10 x 40 cm, foram moldados nas relações água/cimento 0,40; 0,60 e 0,80. Os respectivos consumos de cimento foram de 463 kg/m³, 308 kg/m³ e 231 kg/m³. As vigas protótipo, após a desmoldagem nas idades de 1, 3 e 7 dias, tiveram as faces de dimensão 10 x 40 cm seladas por pintura epóxi e, na sequência, acondicionadas em câmara climática, com temperatura de 20°C e umidade relativa de 60%, até a idade de 28 dias. A referência foi mantida no molde até 28 dias. Nesta idade foram retiradas amostras nas profundidades de 0,5; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 cm em relação à superfície externa para o ensaio de porosimetria. Os resultados indicaram uma grande variação no volume de mercúrio intrudido em função da relação água/cimento e da idade da desmoldagem, como observado na Figura 7.4.

Figura 7.4 – Volume de mercúrio intrudido nos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000).

A porosidade é homogênea em todo o volume do concreto quando mantido na fôrma até a idade de ensaio, ou seja, 28 dias, independentemente da relação água/cimento. A redução do tempo de desmoldagem aumenta a variação microestrutural da camada de cobrimento devido à perda gradativa de água para o ambiente com 60% de umidade relativa. A variação na porosidade pode se estender até 5,0 cm de profundidade para as relações água/cimento inferiores a 0,60, enquanto que na relação água/cimento 0,80, a alteração pode ser observada até 10,0 cm (YUASA; KASAI; MATSUI, 2000).

A taxa de reação do cimento é elevada nas primeiras idades de hidratação e a perda de água para o ambiente, devido à desmoldagem precoce, prejudica a microestrutura formada. O fluxo da água para o exterior do concreto altera a distribuição e a interconectividade da rede capilar, já que a microestrutura está em formação, aumentando a dimensão do tamanho médio dos poros, conforme apresentado na Figura 7.5.

Figura 7.5 – Diâmetro médio dos poros nos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000).

A diminuição da relação água/cimento reduz o diâmetro médio dos poros e a amplitude da variação dimensional, ambos em função da idade de desmoldagem. Na relação água/cimento 0,40, na camada a 0,5 cm da superfície externa, o diâmetro médio do poro é praticamente o dobro quando a desmoldagem ocorre a 1 dia em comparação à desmoldagem a 28 dias. Na relação água/cimento 0,60, o aumento do diâmetro passa a ter um fator 8 e, na relação 0,80, o valor passa a ser 9.

Os resultados apresentados na Figura 7.4 e na Figura 7.5 mostram que a idade de desmoldagem e a cura úmida são relevantes para a qualidade da camada de cobrimento do concreto, principalmente nas idades iniciais quando o cimento está em seu período de máxima reatividade. Nos concretos com maior relação água/cimento, a idade de exposição para trocas termo-higrométricas com o meio altera, em maior escala, a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros em comparação aos concretos com menor relação água/cimento, mostrando ser importante a cura para que as propriedades do cobrimento sejam garantidas.

A resistência à compressão das diferentes camadas, estimada em função do volume total de mercúrio intrudido, ou seja, da porosidade, foi calculada por Yuasa; Kasai e Matsui (2000) utilizando as considerações de Ryshkewitch (1953). A Figura 7.6 apresenta a variação da resistência à compressão nas camadas do concreto moldados nas diferentes relações água/cimento e em diferentes profundidades em relação à face externa.

A resistência à compressão nos concretos mantidos no molde até a idade de 28 dias, independentemente da relação água/cimento, mantém-se praticamente constante em todas as camadas. A exposição ao ambiente com umidade relativa de 60% diminui gradativamente a resistência à compressão do concreto do interior para a superfície externa. Quanto menor o tempo de permanência no molde, maior o decréscimo na resistência à compressão e, em consequência, menor a qualidade da camada de cobrimento do concreto

(YUASA; KASAI; MATSUI, 2000).

Figura 7.6 – Resistência à compressão dos concretos com diferentes relações água/cimento, em função da idade de desmoldagem e da posição em relação à superfície externa (adaptado de YUASA; KASAI; MATSUI, 2000).

A cura, ao evitar as trocas termo-higrométricas do concreto com o meio ambiente, mostra-se extremamente importante para a qualidade do cobrimento. A exposição precoce do concreto altera consideravelmente as características da camada de cobrimento, podendo atingir profundidades de até 5,0 cm, comprometendo a espessura máxima recomendada pela norma NBR 6118 (2007).

A evaporação da água que equilibra a umidade do concreto com o meio ambiente deve ser assim evitada, principalmente no período em que o cimento apresenta sua máxima reatividade, ou seja, nos primeiros 28 dias. Por exemplo, nos cimentos sem adição mineral, o grau de hidratação nos primeiros 7 dias atinge 49% (WANG; ZHANG; SUN, 2004).

Yuasa; Kasai e Matsui (1999) apresentam uma ampla análise da variação na umidade até a profundidade de 20 cm em função da idade de desmoldagem e subsequente exposição em ambiente com temperatura de 20°C e 60% de umidade relativa, como ilustrado na Figura 7.7.

Figura 7.7 – Perfil de umidade do concreto moldado na relação água/cimento 0,40 exposto em ambiente com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 60%, após a desmoldagem em 1 e 28 dias (YUASA; KASAI; MATSUI, 1999).

Na Figura 7.7 observa-se que, no primeiro dia, a umidade é idêntica em ambos os concretos, pois se encontram no molde. A diminuição na umidade, independentemente da idade de desmoldagem, de 7% para 6% ocorrida entre 1 e 3 dias se deve ao consumo de água pelas reações de hidratação do material cimentício, resultando na auto-secagem do concreto. A desmoldagem do concreto a 1 dia resulta em diminuição gradual da umidade a partir da superfície externa para o interior em relação ao concreto mantido no molde. Na idade de 3 dias, a desmoldagem reduziu a umidade até a profundidade de 2,5 cm.

No concreto mantido no molde até a idade de 28 dias, a umidade se mantém próxima a 6% e homogeneamente distribuída por toda a profundidade estudada. A desmoldagem a 1 dia resulta em secagem gradual da camada de cobrimento do concreto, atingindo a profundidade de 7,5 cm aos 28 dias. Nesta idade, o grau de hidratação do cimento portland comum é de 58%, conforme determinado por Wang; Zhang e Sun (2004), ou seja, a microestrutura da matriz é consideravelmente alterada durante a sua formação devido à troca de umidade com o meio ambiente, o que modifica a distribuição do tamanho dos poros e a interconectividade da rede capilar. Após as respectivas idades de desmoldagem, o concreto entra em equilíbrio com o meio ambiente ao longo do tempo, apresentando distribuição de umidade próxima aos 6 meses e 1 ano. Portanto, a camada de cobrimento do concreto mantido no molde até a idade de 28 dias para então ser exposto às trocas termo-higrométricas com o meio ambiente, apresenta melhor qualidade que aquele desmoldado e exposto a 1 dia.

7.3 Análise e discussão dos resultados

O efeito parede é um parâmetro inerente à moldagem, portanto, a microestrutura da camada de cobrimento de concreto executado com diferentes materiais aglomerantes, tendo 55 MPa de resistência à compressão aos 91 dias de idade, é analisada pela quantificação da água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e pelo teor remanescente de portlandita, por termogravimetria; determinação do resíduo insolúvel; e variação na distribuição do diâmetro dos poros, por porosimetria de intrusão de mercúrio.

7.3.1 Proporção de mistura para 55 MPa aos 91 dias

A Tabela 7.3 reapresenta as proporções de mistura dos concretos para obtenção da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, citadas no Capítulo 2, dados básicos para a interpretação dos resultados relativos à microesrutura da camada de cobrimento e à carbonatação.

Tabela 7.3 – Quantidade de materiais por metro cúbico de concreto para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade.

Legenda	a/mc (kg/kg)	Cimento Portland (kg/m ³)	Cinza Volante (kg/m ³)	Cal Hidratada (kg/m ³) ¹³	Aglom. TOTAL (kg/m ³)	Agregado Miúdo (kg/m ³)	Agregado Graúdo (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
CP V – ARI	0,52	306	---	---	306	875	1.091	0,60	158,5
CP V + CV [#]	0,42	190	190	---	380	760	1.091	1,05	158,7
CP V + CV + Cal	0,43	179	179	72	430	745	1.061	2,25	152,8

[#] CV – cinza volante

A Tabela 7.4 apresenta os resultados da análise do teor de água em função dos materiais cimentícios (cimento + cinza volante), do cimento e do teor de material passível de reação, o cimento e a fração vítrea da cinza volante.

Tabela 7.4 – Teor de água em relação às diferentes frações dos materiais cimentícios utilizados.

Legenda	a/mc (kg/kg)	Materiais Cimentícios		Cal Hidratada (kg/m ³)	Aglom. TOTAL (kg/m ³)	água/cimento (kg/kg)	água/ativos [*] (kg/kg)
		Cimento Portland (kg/m ³)	Cinza Volante (kg/m ³)				
CP V – ARI	0,52	306	---	---	306	0,52	0,52
CP V + CV	0,42	190	190	---	380	0,84	0,53
CP V + CV + Cal	0,43	179	179	72	430	0,86	0,54

^{*} Ativos – cimento portland + fração vítrea da cinza volante (cimento + 0,577.cinza volante)

A substituição, em massa, de 50% de cimento por cinza volante aumenta a relação água/cimento efetiva do concreto. Observa-se que nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, a relação água/cimento efetiva é superior a 0,80. Apesar da elevada relação água/cimento, estes concretos demandam considerável teor de aditivo dispersante para obtenção de trabalhabilidade adequada. A cinza volante aglomera com o cimento, aumentando a viscosidade da matriz e, em consequência, interfere nas propriedades reológicas do concreto. A cal hidratada, em meio aquoso, aprisiona água na estrutura aglomerada formada, diminuindo a disponibilidade de fluido para conferir trabalhabilidade e, portanto, demandando maior teor de aditivo para dispersar a estrutura aglomerada. A relação água/ativos é idêntica nos concretos estudados, próxima a 0,52.

A Tabela 7.5 apresenta as características físicas dos concretos estudados. A principal diferença é o volume de material cimentício. A menor relação água/material cimentício dos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, aumenta o consumo de material ligante e, em consequência, o volume de material cimentício.

¹³ A cal hidratada utilizada como adição ao concreto de cimento e cinza volante refere-se ao Lote 2. Maiores detalhes da composição química da cal estão apresentados no Capítulo 2, item 2.4.2.

Tabela 7.5 – Parâmetros físicos dos concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade.

Parâmetros		CP V – ARI		CP V + Cinza Volante		CP V + Cinza Volante + Cal Hidratada	
		Massa	Volume	Massa	Volume	Massa	Volume
Proporção de Mistura	Cimento	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50	0,48
	Cinza Volante	---	---	0,50	0,63	0,50	0,61
	Cal Hidratada	---	---	---	---	0,20	0,26
	Agregado Miúdo	2,86	3,26	2,00	2,28	2,08	2,29
	Agregado Graúdo	3,57	4,05	2,88	3,27	2,95	3,24
	Agregado TOTAL	6,43	7,31	4,88	5,55	5,03	5,53
Água		0,52	1,57	0,42	1,96	0,43	1,26
Teor de argamassa seca (massa)		52%		51%		51% (53%)*	
Teor de argamassa (massa)		55%		54%		54% (56%)*	
Relação água/materiais secos		7,0%		7,2%		7,1% (6,9%)*	
Volume de material cimentício		10%		14%		14% (17%)*	
Volume de pasta		26%		30%		29% (32%)*	
Volume argamassa		59%		59%		60%	
Volume agregado graúdo		41%		41%		40%	

* 20% de cal hidratada sobre a massa de material cimentício (cimento portland + cinza volante)

Resultado que considera a cal hidratada na determinação do respectivo parâmetro

A Figura 7.8 apresenta a composição das pastas nos respectivos concretos. No concreto de cimento e cinza volante, o volume de pasta aumenta 15% e, ao se adicionar cal hidratada, o aumento é de 23%.

Figura 7.8 – Volume de pasta dos concretos.

7.3.2 Verificação da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias

A evolução da resistência à compressão é apresentada na Figura 7.9. Os concretos, com proporção de mistura para atingirem 55 MPa aos 91 dias, atenderam ao valor pré-estabelecido. Os resultados dos ensaios de compressão estão apresentados, em detalhe, no Apêndice 4.

Figura 7.9 – Evolução da resistência à compressão dos concretos.

A principal desvantagem do uso de alto teor de cinza volante é o decréscimo na resistência à compressão aos 7 dias, próximo a 10 MPa em relação à referência. Aos 28 dias, a resistência à compressão é praticamente a mesma em todos os concretos e assim por diante até 91 dias. A Figura 7.10 apresenta a evolução em relação à resistência à compressão do concreto de referência aos 91 dias.

Figura 7.10 – Resistência à compressão relativa em função do valor obtido no concreto de referência aos 91 dias (100% = 54,7 MPa).

O concreto de referência, aos 7 dias, atinge 70% da resistência à compressão aos 91 dias, ou seja, 38 MPa. Nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, a resistência à compressão de 28 MPa representa cerca de 52% do valor aos 91 dias. Na idade de 28 dias, todos os concretos apresentaram resistência à compressão maior que 43 MPa, isto é, valor próximo a 80% da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias; nos concretos com cinza volante, a taxa de evolução da resistência à compressão é

inferior à da referência aos 7 dias, porém, aos 28 dias, este comportamento se inverte. Nas maiores idades, a taxa de evolução da resistência à compressão é praticamente a mesma.

Na Figura 7.11 é apresentado o consumo de cimento CP V – ARI em função de uma resistência à compressão unitária (1,0 MPa), nas idades de 7; 28 e 91 dias.

Figura 7.11 – Consumo de cimento portland CP V – ARI para desempenhar uma resistência à compressão unitária (1,0 MPa).

O concreto de referência requer 8,0 quilos de cimento por unidade de resistência à compressão, aos 7 dias. Nos concretos com cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, este valor é de 6,4 quilos. A evolução da hidratação diminui o consumo unitário de cimento, até que, aos 91 dias, o concreto de referência requer 5,6 quilos e, nos concretos contendo cinza volante, o consumo unitário é, em média, de 3,4 quilos. Portanto, a adição de cinza volante aumenta a eficiência do cimento em atingir a resistência à compressão do concreto, já que o grau de reação da cinza volante é baixo em sistema cimentício pozolânico, de 6,6% do teor de fase vítrea (ver Capítulo 6).

7.3.3 Termogravimetria e resíduo insolúvel

A termogravimetria tem o objetivo de determinar o teor disponível de portlandita para a carbonatação em função da profundidade em relação à superfície do concreto, na idade de 91 dias. O ensaio de carbonatação acelerada, tema do próximo capítulo, teve início aos 91 dias, com duração de 20 semanas.

A Figura 7.12 mostra a análise termogravimétrica da argamassa extraída da 1ª camada do cobrimento do concreto de cimento CP V – ARI, aos 91 dias. A perda de massa da faixa 1, entre 30°C e 420°C, é atribuída à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), das fases aluminato e dos compostos de magnésio. Essa perda de massa foi denominada como água quimicamente combinada. A perda de massa da faixa 2, entre

420°C e 560°C, refere-se à desidratação da portlandita e, a faixa 3, de 560°C até 1.000°C, à decomposição do carbonato de cálcio.

Figura 7.12 – TG/DTG da argamassa extraída da 1ª camada do cobrimento do concreto moldado com cimento CP V – ARI.

A caracterização das diferentes camadas em relação à superfície dos concretos pelo teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) é apresentada na Figura 7.13. No Apêndice 4 são apresentadas as tabelas com os resultados da termogravimetria das camadas dos concretos, na base de não voláteis.

Figura 7.13 – Água quimicamente combinada como hidratos até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento. (A) Concreto de referência e de cimento e cinza volante. (B) Concreto de referência e de cimento, cinza volante e cal hidratada.

Na Figura 7.13 também é apresentado o teor de água quimicamente combinada em função do consumo de cimento nos concretos contendo cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.

O concreto de referência tem o maior teor de água quimicamente combinada como hidratos dentre os concretos estudados. Os concretos com cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, têm teor de água quimicamente combinada superior ao teor relativo à massa de cimento, devido à atividade pozzolânica. Em todos os concretos foi observada uma tendência de decréscimo no teor de hidratos na região próxima à superfície externa. O pré-condicionamento a que foram submetidos os concretos degradou parcialmente os compostos hidráulicos devido à exposição em ambiente com temperatura de 50°C. O concreto de referência e o concreto com cimento e cinza volante apresentaram redução no teor de água combinada até a profundidade de 1,5 cm. A adição de cal hidratada estendeu o decréscimo até 3,0 cm.

O teor de hidratos formados não é o único fator determinante da resistência à compressão do concreto. A concentração volumétrica da matriz mostra intervir na resistência do sistema, ou seja, a maior proximidade das partículas aumenta a atuação das forças físicas que conduzem a uma maior resistência mecânica.

O teor remanescente de portlandita é apresentado na Figura 7.14. O teor de portlandita no concreto de referência é maior que o verificado nos concretos com cinza volante, nas profundidades analisadas. A adição de cal hidratada restabeleceu, parcialmente, o teor de portlandita nas diferentes camadas da matriz, porém, manteve-se abaixo do teor observado na referência.

Na camada externa, o teor de portlandita é inferior em relação às demais, evidenciando a carbonatação do concreto durante o pré-condicionamento. A adição de cal hidratada eliminou este decréscimo.

Figura 7.14 – Teor remanescente de portlandita até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento. (A) Concreto de referência e de cimento e cinza volante. (B) Concreto de referência e de cimento, cinza volante e cal hidratada.

O concreto com cimento e cinza volante possui, aos 91 dias, aproximadamente 42% do teor de portlandita do concreto de referência. A adição de cal hidratada aumenta o teor

teórico de portlandita para um valor superior ao observado no concreto de cimento puro. A atividade pozolânica consome grande parte da portlandita e, aos 91 dias, o teor remanescente equivale a 73% do teor no concreto de cimento CP V – ARI. Em conclusão, a adição de cal hidratada é eficiente em restabelecer, parcialmente, o teor de portlandita na matriz do concreto, com aumento de 71% em relação ao concreto sem a sua adição.

Com relação à carbonatação observa-se, na Figura 7.15, que o teor de carbonato de cálcio é maior na região próxima à superfície externa do concreto. O teor praticamente não varia em profundidades superiores a 1,5 cm, o que evidencia a carbonatação da camada externa durante o período de pré-condicionamento, realizado após a cura úmida de 28 dias. Isto justifica o menor teor de portlandita nesta camada, observado na Figura 7.14.

Figura 7.15 – Teor de carbonato de cálcio até a profundidade de 8,0 cm em concretos com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, submetidos ao pré-condicionamento.

O teor de portlandita consumido por atividade pozolânica ao longo de 91 dias de hidratação é apresentado na Figura 7.16. A adição de cal hidratada ao concreto aumenta o grau de reação da cinza volante, exatamente como observado no estudo em pasta (ver Capítulo 6).

Figura 7.16 – Consumo de portlandita por atividade pozolânica nos concretos, aos 91 dias.

O grau de reação da cinza volante, estimado com base nos resultados obtidos no estudo da atividade pozolânica, sem a presença do cimento, é apresentado na Figura 7.17.

O consumo limite da cinza volante em estudo foi de 0,69 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante, aos 182 dias de hidratação (ver Capítulo 4), com um grau de reação da fração vítrea de 18,20% (ver Capítulo 3).

Figura 7.17 – Consumo de hidróxido de cálcio por grama vítrea de cinza volante.

No concreto de cimento e cinza volante, o consumo foi de 0,14 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante, ou seja, um grau de reação de 3,7% da fase vítrea. Portanto, a cinza volante reagiu apenas 20% do seu potencial máximo. A adição de cal aumentou o consumo para 0,30 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ *vítrea* de cinza volante, o equivalente a um grau de reação de 7,9% da fase vítrea, ou seja 43% do valor máximo possível.

O resíduo insolúvel e o teor de ligante nas argamassas extraídas das diferentes camadas do cobrimento dos concretos são apresentadas na Figura 7.18. Os resultados apresentados representam a média de duas amostras. O apêndice 4 contém as tabelas com os valores nas diferentes camadas do cobrimento.

Figura 7.18 – (A) Resíduo insolúvel, na base de não voláteis. (B) Teor de ligante, na base de não voláteis, nas camadas do cobrimento.

No concreto de referência, o resíduo insolúvel é menor que o observado nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. Este resíduo é constituído do agregado miúdo e da fração insolúvel do cimento. No concreto de cimento e cinza volante, além das parcelas mencionadas, o resíduo contém a fração cristalina da pozolana e a parcela da fração vítrea que não reagiu. Na presença de cal hidratada, o resíduo insolúvel também abrange a parcela residual que há na composição da cal. Como a cinza volante tem baixo grau de reação no concreto, como visto na Figura 7.17, a maior parte da sua massa se mantém inerte, constituindo uma significativa parcela do resíduo insolúvel da argamassa.

O teor de ligante, em consequência, é maior no concreto de referência devido ao maior consumo de cimento. No concreto de cimento e cinza volante, o teor de ligante é constituído quase que totalmente pelo próprio cimento, visto que a fração de cinza volante que reage é pequena, ou seja, apenas 2,1% da massa total. A adição de cal hidratada no concreto contendo cinza volante inclui o hidróxido de cálcio e o carbonato de cálcio no teor de ligante do sistema.

A correção dos resultados de água quimicamente combinada como hidratos e do teor remanescente de portlandita para 100% de ligante são apresentados na Figura 7.19.

Figura 7.19 – Teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) e teor remanescente de portlandita, corrigidos para 100% de ligante.

O teor de água quimicamente combinada é similar em todos os concretos, ou seja, a quantidade de hidratos formados é praticamente a mesma. O teor remanescente de portlandita mostra que a adição de cal hidratada é eficiente em restabelecer, parcialmente, a reserva alcalina do concreto.

Os resultados apresentados indicam que o efeito parede não exerceu alterações significativas no teor de material ligante nas diferentes camadas do cobrimento. Nos concretos onde o uso de aditivo dispersante é necessário para conferir trabalhabilidade, a heterogeneidade do material próximo às superfícies das fôrmas inexiste. O menor teor de portlandita na camada externa foi justificado pelo maior teor de carbonato de cálcio nesta

região, ou seja, houve carbonatação do concreto. O menor teor de água nesta mesma região do concreto se deve ao pré-condicionamento a que foi submetido o concreto, degradando parcialmente os hidratos formados.

7.3.4 Porosimetria

A porosidade e a distribuição do diâmetro dos poros nas camadas do cobrimento dos concretos são apresentadas na Figura 7.20.

Figura 7.20 – Volume de vazios e distribuição do diâmetro dos poros na camada de cobrimento dos diferentes concretos.

A porosidade dos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, são próximas, ou seja, 21,9% e 21,3% (média), respectivamente. No concreto com adição de cal, a porosidade é um pouco maior devido ao menor consumo de cimento, o que determina a redução da porosidade durante a evolução da hidratação. A porosidade destes concretos é maior que a do concreto de referência (16,9%), onde o consumo de cimento é, em média, 66% maior.

A menor relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) utilizada nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal, reduz a diferença em relação ao concreto de referência e, devido à atividade pozolânica, a distribuição do

diâmetro dos poros é bastante alterada. A principal modificação microestrutural é observada na faixa dos mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$). Há aumento no volume destes poros na presença de cinza volante.

A Figura 7.21 apresenta, comparativamente, o volume de poros de gel e poros capilares dos concretos.

Figura 7.21 – Volume de poros de gel e poros capilares nos diferentes concretos.

O teor de poros de gel é praticamente o mesmo em todos os concretos, independentemente do consumo de cimento e do uso de cinza volante conjugado com a adição de cal hidratada. No concreto de referência, o volume de poros capilares é menor que o dos concretos de cimento e cinza volante. Estes poros têm grande influência nas propriedades de durabilidade do concreto e, portanto, na presença de cinza volante, a susceptibilidade à agentes deletérios é um pouco maior.

A faixa de mesoporos, apresentada na Figura 7.22, indica que a atividade pozolânica refina a microestrutura, aumentando o volume de poros nesta faixa. Estes resultados estão de acordo com os obtidos no estudo em pasta, apresentados no Capítulo 6.

Figura 7.22 – Volume de mesoporos nos diferentes concretos.

O refinamento dos poros, por atividade pozzolânica, ocorre sobre a estrutura previamente formada pela hidratação do cimento. A interação da cinza volante com a cal resulta em crescimento de hidratos nos vazios da microestrutura, o que diminui a interconectividade da rede capilar e reduz o diâmetro dos poros. Em consequência, há diminuição da permeabilidade da matriz e maior tortuosidade dos caminhos de fluxo, restringindo o ingresso de agentes deletérios.

No capítulo 6 foi demonstrado que a redução da porosidade depende exclusivamente da hidratação do cimento. Nos concretos, esta análise conduziu à mesma conclusão, ou seja, a porosidade aos 91 dias depende do consumo de cimento. A Figura 7.23 apresenta os resultados experimentais de porosimetria nas diferentes camadas e o valor teórico estimado, com base na hidratação do cimento oriundo do concreto de referência.

A porosidade determinada experimentalmente se assemelha à teórica, ou seja, os concretos com cinza volante têm a porosidade dependente do consumo e do grau de hidratação do cimento.

Figura 7.23 – Porosidade das camadas do cobrimento nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, e a porosidade teórica estimada em função da hidratação do cimento.

A análise dos resultados de porosimetria indica que a cura úmida de 28 dias extingue a formação de caminhos de fluxo gerados pela perda de água para o meio quando há exposição precoce do concreto para interação com o ambiente.

Os concretos de cimento e cinza volante têm porosidade e distribuição do diâmetro dos poros similares, bem como o teor de água quimicamente combinada como hidratos. A diferença está no teor remanescente de portlandita, que na presença de cal hidratada, resultou em maior quantidade na matriz.

7.4 Conclusões

A análise microestrutural da camada de cobrimento dos concretos executados com diferentes materiais aglomerantes, com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias de idade, resulta nas seguintes conclusões:

- A relação água/material cimentício precisa ser reduzida nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, para que a resistência à compressão de 55 MPa seja obtida aos 91 dias.
- A menor relação água/material cimentício dos concretos contendo cinza volante aumenta o consumo de cimento, em consequência, o volume de pasta.
- A resistência à compressão dos concretos difere aos 7 dias, onde o concreto de referência tem resistência à compressão de 38 MPa e os concretos contendo cinza volante, 28 MPa. A resistência é praticamente idêntica aos 28 dias e se mantém similar até 91 dias.
- O consumo de cimento para se obter 1,0 MPa de resistência à compressão é reduzido quando cinza volante é incorporado ao concreto, ou seja, a pozolana aumenta a eficiência do cimento.
- O teor de água quimicamente combinada no concreto de referência é maior que o teor observado nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. Portanto, a resistência à compressão não depende exclusivamente da quantidade de hidratos formados. O efeito filler (enchimento) tem influência significativa na resistência do concreto.
- O teor remanescente de portlandita é maior no concreto de referência em relação aos demais. No concreto de cimento e cinza volante, o teor remanescente diminui para um equivalente a 42% do concreto de cimento CP V – ARI. A adição de cal hidratada restabelece, parcialmente, o teor remanescente, atingindo 73% do teor da referência. Portanto, a adição de cal hidratada ao concreto com alto teor de cinza volante é eficiente em suprir hidróxido de cálcio à matriz hidratada.
- O consumo de portlandita, por atividade pozolânica, foi praticamente o dobro quando cal hidratada foi adicionada ao concreto, ou seja, a maior relação cal/pozolana aumenta o grau de reação da cinza volante.
- O consumo de hidróxido de cálcio por unidade vítrea de cinza volante atingiu 20% do potencial máximo para a granulometria estudada. A adição de cal hidratada aumentou esse consumo para 43% do valor máximo, o qual obtido em estudo de pasta com hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante.
- No concreto de cimento e cinza volante houve reação de 3,7% da fração vítrea e,

quando cal hidratada foi adicionada, esse valor foi de 7,9%, aos 91 dias.

- O teor de resíduo insolúvel foi praticamente constante nas diferentes camadas dos respectivos concretos e, menor no concreto de referência, devido ao maior consumo de cimento. Logo, o maior teor de ligante foi observado no concreto de referência, com cimento CP V – ARI.
- A porosidade praticamente não varia entre as diferentes camadas do cobrimento, em todos os concretos estudados. O período de cura úmida de 28 dias elimina a variação microestrutural da camada de cobrimento, o que está de acordo com os dados de literatura.
- O uso de cinza volante aumenta o volume total de vazios do concreto, porém, altera a distribuição do diâmetro dos poros, em relação ao concreto de referência.
- O volume de poros de gel ($< 10 \text{ nm}$) é similar entre os concretos estudados, porém, o volume de poros capilares ($> 50 \text{ nm}$) é superior nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada.
- A atividade pozolânica da cinza volante caracteriza-se por aumentar o volume de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$). No concreto de referência, o volume destes poros é menor que o observado nos concretos contendo cinza volante.
- A porosidade dos concretos de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, depende exclusivamente do grau de hidratação do cimento. Este fato foi comprovado pelo estudo em pasta e, portanto, a atividade pozolânica atua somente no refinamento do diâmetro do poro e no refinamento do diâmetro das partículas da cinza volante.
- A adição de cal hidratada ao concreto de cimento e cinza volante não altera a porosidade e a distribuição do diâmetro dos poros do concreto. Logo, a microestrutura de ambos os concretos é praticamente a mesma no que se refere a estes aspectos. Na presença de cal, o grau de reação por atividade pozolânica é maior e, portanto, a interconectividade da rede capilar pode ser influenciada por este motivo e, portanto, não é possível generalizar a análise microestrutural pelo volume de vazios e distribuição do diâmetro dos poros.

7.5 Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 6118 – Projeto de estruturas de concreto – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2007.

BALAYSSAC, J. P.; DÉTRICHÉ, Ch. H.; DIAFAT, N. **Effect of wet curing duration upon cover concrete characteristics**. Materials and Structures Journal, Vol. 31, Number 5, p. 325 – 328, June, 1998.

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

HELENE, P. R. L. **Protección y mantenimiento de las superficies de hormigón**. In: Manual de Diagnóstico e Intervención en Estructuras de Hormigón Armado. Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona. 1^a. Edición. Barcelona, abril del 2000.

HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. **Carbonation of concrete and its prediction**. Cement and Concrete Research, Vol. 17, Issue 3, p. 489 – 504, May 1987.

KREIJGER, P. C. **The skin of concrete composition and properties**. Materials and Structures Journal, Vol. 17, Number 4, p. 275 – 283, July, 1984.

RYSHKEWITCH, E. **Compression strength of porous sintered alumina and zirconia**. Journal of American Ceramic Society, n^o. 36, p. 65 – 68, February, 1953.

STUMPP, M. J. **Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Rio Grande do Sul, 2003.

YUASA, N.; KASAI, Y.; MATSUI, I. **Inhomogeneous distribution of compressive strength from surface layer to interior of concrete structures**. In: Malhotra, V. M. (ed.), International Conference on Durability of Concrete, 5th, Barcelona, 2000. Proceedings. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2000. 2 Vol., V. 1, p. 269 – 281 (SP 192 – 17).

YUASA, N.; KASAI, Y.; MATSUI, I. **Inhomogeneous distribution of moisture content and porosity in concrete**. Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK. Concrete Durability and Repair Technology. p. 93 – 101, 1999.

WANG, A.; ZHANG, C.; SUN, W. **Fly ash effects. II. The active effect of fly ash**. Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 11, p. 2057 – 2060, November 2004.

8 Análise do concreto sob carbonatação acelerada

8.1 Introdução

O clínquer, ao reagir com a água, forma silicato (C-S-H), aluminato (C-A-H), sílico-aluminato (C-A-S-H) de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio, produtos insolúveis da reação. Na presença de gipsita, regulador de pega, há precipitação de etringita, posteriormente convertida em monosulfoaluminato de cálcio hidratado, produtos estáveis em água. O sódio e o potássio oriundos do clínquer formam os respectivos hidróxidos que, juntamente com a portlandita, mantêm a elevada alcalinidade da solução intersticial (TAYLOR, 1997; VOGLIS; KAKALI; TSIVILIS, 2001).

A cinza volante, ao compor parcialmente o material cimentício, tem a fase vítrea gradativamente dissolvida pela elevada concentração de hidroxilas na água do poro, produzindo uma alta concentração de íons SiO_3^{-2} e AlO_2^- em solução. O cálcio, proveniente da dissociação iônica da portlandita, reage com os íons SiO_3^{-2} e AlO_2^- e precipita hidratos secundários, similares aos do clínquer, o que demanda maior solubilização de hidróxido de cálcio para manter o meio saturado e o pH altamente alcalino (FU et al., 2002; MALEK et al., 2005). O consumo da portlandita por atividade pozolânica reduz a alcalinidade da água do poro, tornando o concreto mais susceptível à carbonatação.

A carbonatação é definida como a reação de neutralização da água do poro, saturada de hidróxido de cálcio, e dos compostos alcalinos hidratados, contidos na matriz do concreto, sob a ação do anidrido carbônico que, por ciclos de secagem e molhagem, precipitam o carbonato de cálcio (HOUST; WITTMANN, 2002; RILEM, 1988).

O concreto, no estado endurecido, é um material poroso com grau de saturação em função da condição climática de exposição. O teor de umidade nos poros do concreto é um dos fatores que governam a taxa de carbonatação (CEB, 1992). Outro fator importante é o teor remanescente de hidróxido de cálcio na pasta que, juntamente com outras características microestruturais, restringe a difusão do anidrido carbônico para o interior do concreto (HELENE, 1993; NEVILLE, 1997; SAEKI; MONTEIRO, 2005).

A alteração microestrutural decorrente da atividade pozolânica refina os poros ao consumir hidróxido de cálcio para formação de hidratos secundários, porém, o maior avanço da interface de alteração da alcalinidade mostra ser o teor remanescente de portlandita preponderante para dificultar a difusão do dióxido de carbono através da camada de cobrimento (THOMAS; MATTHEWS; HAYNES, 2000).

A adição de cal hidratada ao concreto pozolânico tem se mostrado eficiente em reduzir a susceptibilidade à carbonatação (DALLA LANA, 2005; ISAIA; GASTALDINI, 2006; MIRA; TSIMAS; PAPADAKIS, 2002; STUMPP, 2003). Nesta pesquisa objetivou-se avançar no conhecimento do efeito da adição de cal hidratada na alteração da microestrutura e na diminuição do avanço da interface de alcalinidade através de ensaio acelerado de carbonatação.

A influência da adição de cal hidratada no desempenho de concreto com alto teor de cinza volante foi acompanhada pela determinação da profundidade de carbonatação segundo as recomendações da RILEM CPC – 18 (1988) e o efeito no valor do coeficiente de carbonatação; quantificação por termogravimetria do teor de água quimicamente combinada como hidratos e do teor remanescente de portlandita, em amostra carbonatada e não carbonatada, para comparar a degradação pela ação do anidrido carbônico; análise por difração de raios X para identificar o consumo da portlandita e os compostos hidratados formados; e variação da porosidade e distribuição do diâmetro dos poros, por porosimetria de intrusão de mercúrio, em amostra carbonatada e não carbonatada.

8.2 Propriedades do concreto com alto teor de cinza volante

A estrutura porosa formada na hidratação varia em função da composição do material cimentício. No concreto executado somente com cimento, o efeito parede propiciado pelo agregado graúdo às finas partículas do aglomerante em suspensão faz com que se forme a zona de transição entre o agregado e a matriz cimentícia. Esta região, no estado fresco, tem maior relação água/material cimentício e, em conseqüência, no estado endurecido, maior porosidade. A zona de transição atua como local preferencial de precipitação da portlandita e da etringita, cristais relativamente grandes, que formam uma estrutura com maior porosidade que o restante da matriz. Esta interface caracteriza-se como um ponto frágil do concreto, responsável por grande parte das microfissuras presentes na estrutura hidratada. As placas hexagonais do hidróxido de cálcio, ordenadas perpendicularmente à superfície do agregado graúdo, atuam como planos de clivagem que favorecem a formação de microfissuras e o transporte de fluidos para o interior do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994; PAULON, 2005).

As características da zona de transição podem ser melhoradas pela adição de materiais pozolânicos. As pozolanas, ao reagirem com o hidróxido de cálcio da zona de transição, formam sílico-aluminatos de cálcio hidratado, modificando a morfologia da matriz cimentícia. A alteração microestrutural por atividade pozolânica da cinza volante substitui a portlandita, composto químico lixiviável, por hidratos estáveis à ação da água. Como resultado há o refinamento dos poros, aumento da tortuosidade da rede capilar e, sobretudo,

densificação da zona de transição, melhorando o desempenho do concreto frente à maioria das ações deletérias a que estará exposto (ISAIA, 1995; PAULON, 2005; VEDALAKSHMI et al., 2003).

8.3 Mecanismo de carbonatação

O mecanismo de carbonatação do concreto necessita, obrigatoriamente, da presença de água e de anidrido carbônico nos poros. A interação do dióxido de carbono com os compostos hidratados ocorre na solução intersticial e, portanto, a água é fundamental para as reações de neutralização (HOUST; WITTMANN, 2002; THIERY et al., 2007).

A difusão do anidrido carbônico através da microestrutura do concreto depende do grau de saturação dos capilares, sendo máxima quando os poros estão secos e mínima quando saturados. Na água, a difusão do dióxido de carbono é de 10^4 a 10^6 vezes menor que no ambiente (NEVILLE, 1997). Portanto, a carbonatação do concreto é desprezível nas condições extremas citadas. Em baixa umidade, a dissolução do CO_2 e dos hidratos é mínima e, em alta umidade, próximo à saturação, a difusão do dióxido de carbono é baixa devido à condensação de água nos poros (THIERY et al., 2007).

Em condições propícias, o anidrido carbônico difunde na estrutura porosa do concreto e, gradativamente, dissolve na solução dos poros, produzindo íons CO_3^{-2} (TAYLOR, 1997). Estes íons combinam com o íon H^+ , proveniente da hidrólise da água, formando ácido carbônico (H_2CO_3), conforme a reação simplificada apresentada a seguir:

O ácido carbônico rapidamente reage com os íons alcalinos dissolvidos na solução do poro, formando carbonato de sódio, carbonato de potássio e bicarbonato de cálcio, de reações simplificadas (HOUST; WITTMANN, 2002):

Carbonatação dos hidróxidos

Esta etapa, transitória, prossegue com o consumo de hidróxido de cálcio para a formação do carbonato de cálcio, produto mais estável, conforme as reações:

Realcalinização: NaOH e KOH

Carbonatação do bicarbonato de cálcio

A carbonatação dos carbonatos de sódio (Na_2CO_3) e potássio (K_2CO_3), com formação de carbonato de cálcio (CaCO_3), disponibiliza novamente os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH). Estes hidróxidos reagem novamente com o ácido carbônico, dando continuidade às reações de neutralização da água do poro.

A decomposição dos demais compostos hidratados ocorre simultaneamente à carbonatação dos hidróxidos, reduzindo paulatinamente a relação Ca/Si do C-S-H até formar carbonato de cálcio e sílica gel. Nas fases aluminato, a carbonatação atua de forma análoga, com formação de calcita e alumina gel (HOUST; WITTMANN, 2002; KOBAYASHI; SUZUKI; UNO, 1994; TAYLOR, 1997; THIERY et al., 2007). As reações simplificadas são apresentadas a seguir (HOUST; WITTMANN, 2002):

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)

Monosulfoaluminato de cálcio hidratado

Aluminato de cálcio hidratado (hidrogranada)

O carbonato de cálcio pode estar na forma de calcita, aragonita ou vaterita. Os autores não indicam a possibilidade de interação da sílica gel e do gel de alumina formados, uma vez que o meio é fortemente alcalino e existem íons cálcio disponíveis.

8.3.1 Coeficiente de carbonatação

A cinética de carbonatação depende, sobretudo, da difusão do anidrido carbônico através da microestrutura porosa do concreto, em determinado grau de saturação. A

restrição ao ingresso do anidrido carbônico depende, além do grau de saturação do concreto, da microestrutura formada durante a hidratação, ou seja, da compacidade da matriz, da interconectividade dos poros e da tortuosidade da rede capilar. O material cimentício pozolânico altera as características microestruturais atuando, principalmente, na zona de transição pasta/agregado (PAULON, 2005; VEDALAKSHMI et al., 2003). A Figura 8.1 ilustra esquematicamente o avanço da interface de alcalinidade em direção à armadura do concreto, destacando a influência das linhas de fluxo na difusão do anidrido carbônico.

Figura 8.1 – Representação esquemática do mecanismo de carbonatação (adaptado de MEDEIROS; HELENE, 2001).

A substituição parcial de cimento por cinza volante caracteriza-se por reduzir a permeabilidade ao ar/oxigênio do concreto (FRIZZO, 2001; HASSAN; CABRERA, 1998; KHAN; LYNDALE, 2002; LEE; MCCARTHY; DHIR, 1997), ou seja, propicia redução da interconectividade dos poros, aumento da tortuosidade da rede capilar e maior densificação da zona de transição, porém, apesar destas melhorias microestruturais, a susceptibilidade à carbonatação aumenta (KHAN; LYNDALE, 2002; SISOMPHON; FRANKE, 2007; VENQUIARUTO, 2002). Em conclusão, a propensão à carbonatação dos concretos com cinza volante não está diretamente relacionada com a permeabilidade do meio poroso.

O ensaio de permeabilidade determina a restrição imposta pela estrutura porosa do concreto ao fluxo de um determinado fluido. A restrição depende da área de contato entre o fluido e a parede do meio poroso (atrito), da interconectividade dos poros e da tortuosidade da rede capilar. Assim, a permeabilidade ao ar é função da microestrutura do concreto, englobando, juntamente com as características da pasta hidratada, o efeito da distribuição

espacial dos inertes (agregado miúdo e graúdo) na tortuosidade randômica da estrutura de poros formada.

No concreto de cimento e cinza volante, a estrutura hidratada resulta em maior área exposta devido ao crescimento dos hidratos sobre os grãos do cimento e também sobre a cinza volante. O refinamento da microestrutura por atividade pozolânica é uma evolução da microestrutura previamente formada pela hidratação do cimento, aumentando ainda mais a área de interação fluido/meio poroso. Esta área de interação está relacionada com a constante de permeabilidade Darciana que, ao apresentar maior valor, retrata menor atrito com o fluido.

A carbonatação do concreto depende, sobretudo, da difusão do dióxido de carbono através da rede de poros e da acessibilidade aos compostos passíveis de neutralização (ARANDIGOYEN; ÁLVAREZ, 2006; CHAUSSADENT et al., 2000). A utilização da cinza volante diminui a difusão do anidrido carbônico, porém, aumenta o volume de água disponível para a dissolução gasosa e, em consequência, aumenta a taxa de neutralização da solução dos poros.

No mecanismo de carbonatação, as reações que envolvem o dióxido de carbono dissolvido são mais rápidas que a difusão, portanto, a velocidade com que o anidrido carbônico adentra o concreto é que determina a taxa de neutralização (HOUST; WITTMANN, 2002). Com base nesta hipótese, o concreto de cimento e cinza volante deveria apresentar menor profundidade de carbonatação em relação a um concreto sem a adição desta pozolana, já que a permeabilidade deste último é, normalmente, maior. Os resultados apresentados na literatura, abordando alto teor de cinza volante, indicam maior profundidade de carbonatação no concreto pozolânico submetido a ensaio acelerado (PAULETTI, 2004; SISOMPHON; FRANKE, 2007; PAPADAKIS, 2000; THOMAS; MATTHEWS; HAYNES, 2000; VAGHETTI, 2005). Portanto, a área de interação entre o anidrido carbônico e a película de água que recobre os hidratos é preponderante para a taxa de carbonatação, ou seja, além da disponibilidade de anidrido carbônico, a maior área exposta dos hidratos favorece a dissolução e, em consequência, a neutralização ocorre em menor intervalo de tempo. Em conclusão, a carbonatação depende da difusão do anidrido carbônico e da facilidade com que o ácido carbônico pode interagir com os compostos passíveis de carbonatação.

A difusão do ar ocorre livremente em diâmetro médio de poro de 66 nm. O material cimentício contém uma ampla faixa de poros, subdividida em três, ou seja, os poros de gel (microporos) (< 10 nm), os mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50$ nm) e os poros capilares (> 50 nm). Nos poros com diâmetro superior a 660 nm ocorre a difusão segundo a lei de Fick; entre 66 nm e 660 nm há difusão segundo a lei de Fick e Knudsen; e abaixo de 66 nm prevalece a difusão segundo Knudsen. A difusão por Knudsen é mais complexa e, nesta situação, a

microestrutura tem importante contribuição sobre o mecanismo de difusão/carbonatação, principalmente com relação à interconectividade e tortuosidade da rede capilar, além da condensação de água no poro, o que praticamente impede a difusão do anidrido carbônico (ARANDIGOYEN; ÁLVAREZ, 2006).

Nos concretos estudados, o volume de poros capilares (> 50 nm) representa a maior parcela dos vazios microestruturais, ou seja, prevalece a lei de Fick. Portanto, com base na primeira lei de Fick, após a integração, a equação que representa a carbonatação é (KROPP, 1995):

$$e = \sqrt{\frac{2 \cdot D \cdot c}{a}} \cdot \sqrt{t} \quad \text{equação 8.1}$$

e – profundidade de carbonatação no tempo “t”;
D – difusão efetiva do anidrido carbônico;
c – concentração de anidrido carbônico na atmosfera;
a – concentração de compostos passivos de neutralização por carbonatação;
t – tempo.

A forma simplificada da equação 8.1, comumente usada para representar a carbonatação do concreto, é apresentada na equação 8.2:

$$e = K_c \cdot \sqrt{t} \quad \text{equação 8.2}$$

e – profundidade de carbonatação no tempo “t” (mm);
K_c – coeficiente de carbonatação (mm.semana^{-0,5});
t – tempo (semana).

8.4 Parâmetros estudados em pesquisas pertinentes ao tema

Venquiaruto (2002) avaliou a influência da finura da cinza volante¹⁴ na carbonatação acelerada de concreto com alto teor de substituição de cimento (50% em massa). Os resultados, adaptados para a resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, são apresentados, em síntese, na Figura 8.2. A maior finura da pozolana resultou em aumento da relação água/material cimentício para atingir a resistência à compressão pré-estabelecida. O coeficiente de carbonatação não sofreu influência da moagem da cinza volante quando comparado em igualdade de resistência à compressão, ou seja, independentemente da finura, a profundidade de carbonatação é a mesma.

A maior finura da cinza volante reduz o consumo de cimento para atingir a mesma resistência à compressão, porém, requer agregar valor à pozolana, o que deve ser avaliado com cautela para viabilizar a moagem. A indústria cimenteira, ao moer a cinza volante juntamente com o clínquer, não insere custo extra no beneficiamento da pozolana.

¹⁴ A cinza volante é de mesma procedência da pozolana utilizada nesta pesquisa.

Figura 8.2 – Parâmetros de dosagem e coeficiente de carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante (50% em massa) na resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias (adaptado de VENQUIARUTO, 2002).

Stumpp (2003) avaliou a influência da adição de cal hidratada ao concreto com alto teor de cinza volante (50% em massa) na susceptibilidade à carbonatação. O autor constatou que, independentemente da adição de cal hidratada ao concreto, o desempenho frente à ação do anidrido carbônico é inferior ao do concreto de referência, executado com cimento CP V – ARI.

Figura 8.3 – Parâmetros de dosagem e coeficiente de carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante (50% em massa), com e sem a adição de cal hidratada, na resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias (adaptado de STUMPP, 2003).

A adição de cal hidratada reduz o coeficiente de carbonatação e também o consumo de cimento em relação ao concreto sem a sua adição. Em conclusão, a utilização da cal como fonte externa de hidróxido de cálcio mostra-se eficiente em repor parcialmente a cal consumida e dificultar a difusão do anidrido carbônico.

8.5 Análise e discussão dos resultados

8.5.1 Microestrutura da camada de cobrimento

A microestrutura da camada de cobrimento dos concretos, com resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, é apresentada de forma concisa a seguir. A ampla caracterização da camada de cobrimento foi abordada, em detalhes, no Capítulo 7.

A Figura 8.4 apresenta o teor médio de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) nas diferentes camadas do cobrimento, e o teor remanescente médio de portlandita, também nas diferentes camadas do cobrimento, nos concretos estudados, aos 91 dias de hidratação.

Figura 8.4 – Teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + composto de magnésio) e teor remanescente de portlandita, aos 91 dias, dos concretos estudados.

O teor de hidratos é maior no concreto de referência, com cimento CP V – ARI, em relação ao teor dos concretos com cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. Nestes últimos, o teor de água quimicamente combinada como hidratos é praticamente a mesma. O teor remanescente de portlandita, maior no concreto de referência, é consideravelmente reduzido pela atividade pozolânica. A adição de cal hidratada restabelece, parcialmente, o teor de portlandita na matriz hidratada, ou seja, é eficiente na reposição do hidróxido de cálcio.

A Figura 8.5 apresenta o volume total de vazios e a distribuição do diâmetro dos poros na camada de cobrimento dos concretos. O concreto de referência tem menor porosidade em comparação aos concretos de cimento e cinza volante, independentemente da adição da cal hidratada. O volume de poros de gel (< 10 nm) apresenta pequena variação entre os concretos, com tendência a ocupar maior volume nos concretos pozolânicos. O volume de macroporos (> 50 nm) é maior nos concretos que incorporam cinza volante na composição

do material cimentício. Na faixa de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$), o maior volume é observado quando a cinza volante é incorporada na proporção de mistura dos concretos, ou seja, a atividade pozolânica refina a microestrutura do concreto, do mesmo modo que na pasta (Capítulo 6), aumentando o volume de poros nesta faixa de diâmetro.

Figura 8.5 – Volume de vazios e distribuição do diâmetro dos poros, aos 91 dias, dos concretos estudados.

A síntese da microestrutura da camada de cobrimento dos concretos reflete a condição de exposição à carbonatação acelerada durante 20 semanas. O pré-condicionamento a que foram submetidos os corpos-de-prova, realizado previamente à exposição em ambiente com alta concentração de anidrido carbônico (5,0% em volume), garante o equilíbrio da umidade entre os poros e o meio de exposição, mantido a $75 \pm 2\%$ de umidade relativa e com temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

O concreto de referência se caracteriza pelo maior teor de hidratos e portlandita, além da menor porosidade e volume de poros capilares.

Os concretos de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada, dispõem de menor teor de hidratos em relação ao concreto de cimento CP V – ARI, menor teor remanescente de portlandita, maior porosidade e volume de poros capilares. A principal vantagem destes concretos é o maior volume de mesoporos. Portanto, os concretos de cimento e cinza volante têm microestrutura similar, diferindo no teor remanescente de hidróxido de cálcio.

Em resumo, a adição de cal hidratada aumenta o teor remanescente de portlandita no concreto pozolânico, porém, a eficiência sobre a susceptibilidade à carbonatação da matriz hidratada, em ensaio acelerado, requer averiguação para comprovar a viabilidade da sua utilização, em adição, visando minimizar a principal desvantagem da substituição, em alto teor, de cimento portland por cinza volante.

8.5.2 Profundidade de carbonatação

A profundidade de carbonatação, apresentada na Figura 8.6 (A), mostra que a neutralização da camada de cobrimento do concreto de referência (8,5 mm) é praticamente a metade da observada nos concretos com cinza volante (16,0 mm). A adição de cal hidratada aumentou o teor remanescente de portlandita na pasta do concreto, conforme a Figura 8.4, porém, foi pouco eficiente na redução da espessura carbonatada em ensaio acelerado.

Figura 8.6 – (A) Profundidade de carbonatação em função do tempo de exposição em ambiente com 5,0% de anidrido carbônico. (B) Coeficiente de carbonatação dos concretos.

A espessura carbonatada do cobrimento em função da raiz quadrada do tempo de exposição, em semanas, resulta em tendência linear, conforme a Figura 8.6 (B). O coeficiente angular da reta representa o coeficiente de carbonatação (K_c) do concreto.

O coeficiente de carbonatação do concreto de referência, de 1,9 mm.semana^{-0,5}, é inferior ao coeficiente do concreto contendo cinza volante (3,8 mm.semana^{-0,5}). A adição de cal hidratada no concreto pozolânico aumenta o teor remanescente de portlandita, porém, o avanço da interface neutralizada pelo anidrido carbônico apresentou pequena alteração, resultando em coeficiente de carbonatação de 3,6 mm.semana^{-0,5}.

A previsão da durabilidade do concreto armado com vistas à carbonatação, baseado em ensaio acelerado, requer cautela, pois a microestrutura é alterada progressivamente com a evolução das reações de hidratação, principalmente no concreto com alto teor de cinza volante. A atividade pozolânica ocorre lentamente e, com o passar dos anos, grande parte dos poros capilares são substituídos por mesoporos.

O refinamento da microestrutura, além de diminuir o diâmetro médio dos poros e a interconectividade da rede capilar, aumenta a tortuosidade dos caminhos de fluxo. Estas alterações aumentam a susceptibilidade à umidade relativa de exposição, ou seja, o menor diâmetro dos poros propicia a condensação de água em umidade relativa mais baixa, o que

praticamente impede a difusão do anidrido carbônico através da estrutura porosa do concreto. Portanto, na carbonatação natural, há longa demanda de tempo para neutralizar a camada de cobrimento do concreto e, com a evolução da atividade pozzolânica neste período, o coeficiente de carbonatação pode sofrer sensível redução, diminuindo a diferença em relação ao coeficiente do concreto de referência.

A Figura 8.7 apresenta, comparativamente, a relação água/material cimentício (cimento + cinza volante), o consumo de cimento portland e o consumo de material cimentício para obtenção da resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias nos diferentes concretos estudados e os respectivos coeficientes de carbonatação. Estes resultados servem de base comparativa com outros estudos, desde que mantido o teor de cinza volante e o procedimento de ensaio acelerado.

Figura 8.7 – Relação água/material cimentício (cimento + cinza volante), consumo de cimento portland e consumo de material cimentício para obtenção de resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, juntamente com o coeficiente de carbonatação obtido em ensaio acelerado, dos diferentes concreto estudados.

Os coeficientes de carbonatação apresentados na Figura 8.7 se assemelham aos coeficientes obtidos por Stumpp (2003)¹⁵ para a resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, apesar da origem da cinza volante ser diferente (ver Figura 8.3). No estudo de Stumpp (2003), a origem da cinza volante era a termelétrica Presidente Médici, situada no município de Candiota, RS.

¹⁵ O procedimento de ensaio foi semelhante ao utilizado nesta pesquisa, ou seja, os corpos-de-prova foram pré-condicionados segundo as recomendações da RILEM TC 116 – PCD e submetidos a ensaio acelerado em ambiente com umidade relativa de $75 \pm 2\%$, temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 5,0% de concentração de anidrido carbônico.

8.5.3 Termogravimetria

As reações de carbonatação consomem a portlandita e degradam os compostos hidratados (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) na formação de carbonato de cálcio. A Figura 8.8 apresenta, como exemplo, as curvas DTG do concreto de referência, carbonatado e não carbonatado. A redução na quantidade de água quimicamente combinada como hidratos, até 400°C, é evidente, além do consumo total da portlandita, quando exposto à ensaio acelerado com alta concentração de anidrido carbônico.

Figura 8.8 – DTG da argamassa extraída do concreto com cimento CP V – ARI.

A Figura 8.9 apresenta a degradação dos compostos hidratados pela ação da carbonatação acelerada. No concreto de referência foi observada a maior redução no teor de água quimicamente combinada como hidratos. Nos concretos pozolânicos, com e sem a adição de cal hidratada, houve redução no teor, porém, em menor intensidade. Os compostos hidráulicos formados na presença de cinza volante diferem em teor de água combinada em relação aos do cimento portland. Portanto, a degradação no concreto de referência parece ocorrer em hidratos que contêm maior teor de água na estrutura hidratada.

Figura 8.9 – Teor de água quimicamente combinada na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de água quimicamente combinada foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.

Na Figura 8.10 está apresentado o teor remanescente de portlandita no corpo-de-prova após o ensaio de carbonatação acelerada. O teor de portlandita na região similar à carbonatada, extraída do corpo-de-prova não carbonatado, também é indicado como parâmetro de comparação.

Figura 8.10 – Teor remanescente de portlandita na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de portlandita foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.

A carbonatação acelerada consumiu a portlandita nos concretos de cimento e cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada. Na referência, um teor remanescente foi observado, ou seja, o anidrido carbônico não consumiu totalmente o hidróxido de cálcio disponível. A hidratação do cimento propicia o crescimento de um teor de portlandita intimamente inserida na estrutura do silicato de cálcio hidratado, dita criptocristalina (Taylor,

1997). Esta fração de hidróxido de cálcio dificilmente solubiliza na solução dos poros para restabelecer a concentração de íons cálcio reduzida pelo anidrido carbônico, o que resulta no teor remanescente observado.

O teor de carbonato de cálcio formado durante a carbonatação acelerada é apresentado na Figura 8.11. Os concretos apresentam elevado teor de carbonato de cálcio na região neutralizada pelo anidrido carbônico e, na região vizinha à carbonatação, o teor se mantém com pequena variação até a região central dos respectivos corpos-de-prova.

Figura 8.11 – Teor de carbonato de cálcio na região carbonatada, na região não carbonatada e no centro do corpo-de-prova. No corpo-de-prova não carbonatado, o teor de carbonato de cálcio foi determinado em amostra similar à da região carbonatada.

Os resultados termogravimétricos permitem determinar o teor de óxido de cálcio consumido na formação do carbonato de cálcio durante a carbonatação acelerada e, em consequência, o teor de óxido de cálcio proveniente do consumo da portlandita e da degradação dos compostos hidratados.

A Figura 8.12 apresenta, para o concreto de cimento CP V – ARI, o teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e, por diferença, o teor consumido durante a carbonatação acelerada. O mesmo é apresentado para o teor de carbonato de cálcio, porém, a diferença representa o teor formado. O teor de portlandita consumido durante a carbonatação não supre o teor de óxido de cálcio necessário para formar o carbonato de cálcio determinado após a carbonatação acelerada. Conclui-se que, a degradação dos compostos hidratados supre o restante do óxido de cálcio.

Figura 8.12 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação.

A análise para o concreto de cimento e cinza volante é apresentada na Figura 8.13. Da mesma forma, o teor de óxido de cálcio proveniente da portlandita é insuficiente para a formação do carbonato de cálcio, evidenciando a degradação dos hidratos.

Figura 8.13 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação.

A adição de cal hidratada ao concreto pozolânico não alterou o comportamento observado nos outros dois, pois a carbonatação acelerada degradou substancialmente os compostos hidráulicos para formação do carbonato de cálcio, conforme observado na Figura 8.14.

CP V + Cinza Volante + Cal

Figura 8.14 – Teor remanescente de portlandita no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor consumido pelas reações de carbonatação. Teor de carbonato de cálcio no concreto não carbonatado e carbonatado e o teor formado por carbonatação.

A contribuição da portlandita e dos compostos hidráulicos na demanda de óxido de cálcio para a formação do carbonato de cálcio proveniente da carbonatação acelerada é apresentado na Figura 8.15.

Figura 8.15 – Contribuição da portlandita e dos compostos hidratados no teor de óxido de cálcio requerido para a formação do carbonato de cálcio.

No concreto de referência, a portlandita contribui com 47% do óxido de cálcio para a formação do carbonato de cálcio. Os compostos hidratados disponibilizam 53% do teor requerido. A utilização da cinza volante propicia maior degradação dos hidratos, já que estes contribuem com 65% do óxido de cálcio e a portlandita atende 35% da demanda. A adição de cal hidratada no concreto pozolânico aumenta a contribuição do hidróxido de cálcio como fonte de óxido de cálcio para a carbonatação. A portlandita contribui com 48% do teor total e os compostos hidratados suprem 53% do óxido de cálcio demandado.

Em resumo, os resultados evidenciam que a carbonatação acelerada consome praticamente toda a portlandita disponível e ainda degrada grande parte dos hidratos para

suprir o teor de óxido de cálcio necessário para a formação do carbonato de cálcio. No entanto, o ensaio acelerado como forma de inferir a durabilidade de concreto quanto à susceptibilidade à carbonatação deve ser utilizado com cautela visto que, em condições normais de exposição, a concentração de anidrido carbônico raramente atinge 1,0%. Nesta condição, a degradação dos compostos hidráulicos será menos pronunciada e, em consequência, a restrição à difusão do anidrido carbônico será mais eficiente.

8.5.4 Porosimetria

O efeito da carbonatação acelerada sobre o volume total de vazios e a distribuição do diâmetro dos poros é abordado a seguir. No concreto de referência, a carbonatação reduziu a porosidade em 3,5%, diminuindo o volume de poros entre 30 nm e 200 nm, com aumento de volume entre 5 nm e 30 nm, evidenciando que a formação do carbonato de cálcio refina a microestrutura e reduz o diâmetro médio dos poros.

CP V – ARI

Figura 8.16 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento CP V – ARI.

O concreto de cimento e cinza volante teve a porosidade reduzida em 2,12% devido às reações de carbonatação que, embora menor que a observada no concreto de referência, caracteriza-se por maior refinamento da microestrutura (Figura 8.17). O volume de poros entre 30 nm e 200 nm diminui e o volume entre 7 nm e 30 nm aumenta. O volume de poros com 20 nm de diâmetro aumentou consideravelmente em detrimento dos poros com 100 nm.

CP V + Cinza Volante

Figura 8.17 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento e cinza volante.

A redução na porosidade do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada foi de 1,04%, com diminuição do volume de poros entre 30 nm e 200 nm e aumento na faixa entre 6 nm e 30 nm.

CP V + Cinza Volante + Cal

Figura 8.18 – Efeito da carbonatação acelerada na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros de concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.

A carbonatação se caracteriza por aumentar o volume de poros abaixo de 30 nm e reduzir o volume acima deste diâmetro. Esta tendência foi observada em todos os concretos estudados.

8.5.5 Difração de raios X

A difração de raios X na região carbonatada e em amostra similar, não carbonatada, extraída de corpo-de-prova não exposto à carbonatação acelerada, identifica a alteração microestrutural decorrente da ação do anidrido carbônico.

O quartzo aparece em destaque nos difratogramas de todos os concretos devido à presença do agregado miúdo nas amostras.

O concreto de referência tem os difratogramas apresentados na Figura 8.19 e os compostos identificados estão na Tabela 8.1. O quartzo e o feldspato são oriundos do agregado miúdo e, proveniente da hidratação do cimento é observada apenas a portlandita, além de um teor residual de carbonato de cálcio na amostra não carbonatada. Na amostra carbonatada, os compostos identificados são os mesmos, porém, quase a totalidade da portlandita foi consumida para formação do carbonato de cálcio. O teor residual de portlandita também foi observado na termogravimetria estando, portanto, os resultados obtidos por estas técnicas em concordância.

Figura 8.19 – Difração de raios X do concreto de cimento CP V – ARI, carbonatado e não carbonatado.

Tabela 8.1 – Compostos identificados no concreto de cimento CP V – ARI.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
46-1045	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
84-0710	Feldspato	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Feldspato
44-1481	Hidróxido de Cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita
24-0027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita

No concreto de cimento e cinza volante, além do quartzo do agregado miúdo, foram identificados o quartzo e a mulita, componentes cristalinos da cinza volante (Figura 8.20 e Tabela 8.2). Na amostra não carbonatada, a intensidade de contagem da portlandita é

menor que a observada no concreto de referência, ou seja, há menor teor remanescente. A contagem do carbonato de cálcio se assemelha à da referência, portanto, o teor de carbonato é idêntico em ambos os concretos, o que corrobora os resultados da termogravimetria. Na amostra carbonatada, a portlandita não foi identificada, isto é, houve consumo total por ação do anidrido carbônico. O carbonato de cálcio formado, de intensidade um pouco menor que a do concreto de referência, indica que o teor residual após a carbonatação acelerada é menor neste concreto. Esta tendência foi quantificada pelo ensaio termogravimétrico.

A principal diferença observada em relação ao concreto de referência é a presença de gismondina na amostra carbonatada do concreto de cimento e cinza volante. Este sílico-aluminato de cálcio hidratado também foi identificado por Voglis, Kakali e Tsvilis (2001) em pastas de cimento e cinza volante.

Figura 8.20 – Difração de raios X do concreto de cimento e cinza volante, carbonatado e não carbonatado.

Tabela 8.2 – Compostos identificados no concreto de cimento e cinza volante.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
46-1045	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$	Mulita
44-1481	Hidróxido de Cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita
24-0027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
39-1373	Sílico-aluminato de Cálcio Hidratado	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Gismondina

No concreto com cimento, cinza volante e cal hidratada, além do quartzo e do feldspato oriundos do agregado miúdo, há presença de quartzo e mulita da cinza volante (Figura 8.21 e Tabela 8.3).

Figura 8.21 – Difração de raios X do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada, carbonatado e não carbonatado.

Tabela 8.3 – Compostos identificados no concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
46-1045	Óxido de silício	SiO_2	Quartzo
79-1457	Sílico aluminato	$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$	Mulita
84-0710	Feldspato	$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Feldspato
44-1481	Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
24-0027	Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcita
39-1373	Sílico-aluminato de Cálcio Hidratado	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Gismondina
14-0083	Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	---

Na amostra não carbonatada, a contagem da portlandita é coerente com a composição das misturas, ou seja, é maior que a do concreto sem adição de cal e inferior à contagem do concreto de referência. A contagem do carbonato de cálcio é idêntica em todos os concretos, o que está de acordo com os resultados da termogravimetria.

A carbonatação consumiu totalmente a portlandita para a formação de carbonato de cálcio, com contagem similar à do concreto de referência, portanto, o teor de carbonato de cálcio formado é semelhante nestes concretos.

A gismondina foi identificada tanto na amostra não carbonatada como na amostra carbonatada, o que indica que a cal hidratada, ao intensificar a atividade pozolânica, favorece a formação de sílico-aluminato de cálcio hidratado. Na amostra não carbonatada foi identificado o monocarboaluminato de cálcio hidratado, o que foi observado no estudo em pasta apresentado no Capítulo 6.

8.6 Conclusões

A análise da carbonatação acelerada em concretos com alto teor de cinza volante conjugado com a adição de cal hidratada, na resistência à compressão de 55 MPa aos 91 dias, permite as seguintes conclusões:

- A profundidade de carbonatação no concreto de referência foi praticamente a metade da observada nos concretos com cimento e cinza volante, independentemente da adição de cal hidratada.
- A adição de cal hidratada ao concreto pozolânico aumenta o teor remanescente de portlandita na matriz, porém, reduziu pouco a taxa de carbonatação em ensaio acelerado. Conclui-se que o teor de hidróxido de cálcio não é fator determinante da restrição ao avanço da neutralização da solução dos poros pela ação do anidrido carbônico, na condição estudada.
- O coeficiente de carbonatação do concreto de cimento CP V – ARI, da ordem de $1,93 \text{ mm.semana}^{-0,5}$, garante bom desempenho quanto à susceptibilidade à carbonatação, desde que a recomendação de espessura mínima de cobrimento (20,0 mm) dos vergalhões de aço, segundo a NBR 6118, seja atendida. Nos concretos pozolânicos, com e sem adição de cal hidratada, o coeficiente de carbonatação, da ordem de $3,7 \text{ mm.semana}^{-0,5}$, permite conferir boa durabilidade ao material, desde que certos cuidados sejam tomados no projeto da estrutura. A maior taxa de carbonatação pode ter seu efeito deletério minimizado pelo aumento da espessura da camada de cobrimento. A utilização de cobrimento com o dobro da espessura determinada para o concreto de cimento CP V – ARI pode garantir o desempenho frente à ação do anidrido carbônico. Portanto, a especificação do cobrimento mínimo em concreto com alto teor de cinza volante não pode se ater, única e exclusivamente, às recomendações da norma NBR 6118.
- A inferência da durabilidade pautada no ensaio acelerado requer cautela já que a microestrutura do concreto pozolânico mantém a substituição gradual dos poros capilares por mesoporos que, além de reduzir o diâmetro médio dos poros, aumenta a tortuosidade e diminui a interconectividade da rede capilar. Conclui-se

que o desempenho em condição natural de exposição de concretos com alto teor de cinza volante pode melhorar significativamente com o passar dos anos, reduzindo a diferença em relação ao concreto de cimento CP V – ARI.

- O ensaio de carbonatação acelerada em ambiente com concentração de 5,0%, em volume, de anidrido carbônico é extremamente agressivo e degrada substancialmente os compostos hidráulicos, além da portlandita, suprimindo a demanda de óxido de cálcio para a formação de carbonato de cálcio.
- A carbonatação reduz a porosidade da região neutralizada, com maior eficiência no concreto de referência. A distribuição do diâmetro dos poros também é afetada, ou seja, há refinamento da microestrutura, independentemente do material cimentício utilizado.
- A difração de raios X mostrou que há uma fração residual de hidróxido de cálcio na região carbonatada do concreto de referência. A estrutura densa de silicato de cálcio hidratado contém uma fração intimamente inserida de portlandita, dita criptocristalina. A carbonatação desta fração requer a degradação do silicato de cálcio hidratado para atingir a cal e, portanto, o período de ensaio não foi suficiente para atingir este estágio de neutralização.
- Nos concretos pozolânicos, com e sem a adição de cal hidratada, foi identificada a formação da gismondina, um sílico-aluminato de cálcio hidratado. A adição de cal ao concreto aumentou a intensidade de contagem deste composto hidráulico e também favoreceu a formação do monocarboaluminato de cálcio hidratado.
- Os benefícios da atividade pozolânica, principalmente o aumento no volume de mesoporos na camada de cobrimento do concreto, aliado ao maior teor remanescente de portlandita devido à adição de cal hidratada, não dotaram o concreto de características intrínsecas que resultem em desempenho semelhante ao do concreto de referência, com cimento CP V – ARI. A menor porosidade e o menor volume de poros capilares deste concreto preponderaram sobre a alteração microestrutural devido à interação da cinza volante com a cal. A finalidade da adição de cal hidratada não é reduzir o coeficiente de carbonatação a nível próximo ao do concreto de referência e, sim, visar a diminuição a níveis compatíveis com as condições de exposição.

8.7 Referências bibliográficas

- ARANDIGOYEN, M.; ÁLVAREZ, J. I. **Pore structure and carbonation in blended lime-cement pastes.** *Materiales de Construcción*, Vol. 56, nº. 282, p. 17 – 30, Abril – Junio 2006.
- CHAUSSADENT, T.; BAROGHEL-BOUNY, V.; HORNAIN, H.; RAFAÏ, N.; AMMOUCHE, A. **Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process.** In: Malhotra, V. M. (ed.), *International Conference on Durability of Concrete, 5th*, Barcelona, 2000. Proceedings. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2000. 2 Vol., V. 1, p. 523 – 537 (SP 192 – 32).
- COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB) **Durable concrete structures. Design guide.** Thomas Telford, 1992.
- DALLA LANA E. F. **Carbonatação da camada de cobrimento de protótipos de concreto com cinza volante e cal.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.
- FRIZZO, B. T. **Influência do teor e da finura de pozolanas na permeabilidade ao oxigênio e na absorção capilar do concreto.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Rio Grande do Sul, 2001.
- FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X. **Studies on blended cement with a large amount of fly ash.** *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, Issue 7, p. 1153 – 1159, July 2002.
- HASSAN, K. E.; CABRERA, J. G. **The use of classified fly ash to produce high performance concrete.** In: Malhotra, V. M. (ed.), *Sixth CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete.* Bangkok, Thailand, 1998. Proceedings. American Concrete Institute, 1998. 2 Vol., V. 1, p. 21 – 36 (SP 178 – 2).
- HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.** Tese de Livre Docência, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1993.
- HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. **Carbonation of concrete and its prediction.** *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, Issue 3, p. 489 – 504, May 1987.
- HOUST, Y. F.; WITTMANN, F. H. **Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation.** *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, Issue 12, p. 1923 – 1930, December 2002.
- ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura.** Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, 1995.
- ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. **Critical analysis on HPC with very high contents of mineral additions (Part I). Mix proportion and carbonation.** *IBRACON Materials Journal*, Vol. 2, Number 1, p. 09 – 19, September, 2006.

KHAN, M. I.; LYNSDALE, C. J. **Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete.** Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 1, p. 123 – 131, January 2002.

KOBAYASHI, K.; SUZUKY, K.; UNO, Y. **Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H.** Cement and Concrete Research, Vol. 24, Issue 1, p. 55 – 61, 1994.

KROPP, J. **Relations between transport characteristics and durability.** In: Performance Criteria for Concrete Durability – RILEM Report 12, J. Kropp, H. K. Hilsdorf (eds.) London, 1995. p. 97 – 137.

LEE, C. Y.; MCCARTHY, M. J.; DHIR, R. K. **Intrinsic permeability of fly ash concrete.** In: Malhotra, V. M. (ed). International Conference on Durability of Concrete, 4th, Sydney, 1997. Proceedings. American Concrete Institute, 1997. 2 Vol., V. 1, p. 247 – 266 (SP 170 – 12).

MALEK, R. I.; KHALIL, Z. H.; IMBABY, S. S.; ROY, D. M. **The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 6, p. 1152 – 1154, June 2005.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. R. L. **Estudo da carbonatação em concretos e argamassas.** Revista Engenharia, Ciência & Tecnologia. Vol. 4, número 4, p. 3 – 12. Vitória – Espírito Santo, 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. P. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Pini, 1994.

MIRA, P.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. **Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete.** Cement and Concrete Research, Vol. 32, Issue 5, p. 683 – 689, May 2002.

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

PAPADAKIS, V. G. **Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress.** Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 2, p. 291 – 299, February 2000.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2004.

PAULON, V. A. **A microestrutura do concreto convencional.** In: Concreto: Ensino. Pesquisas e Realizações. 1^a ed.. Editor: Geraldo C. Isaia. Vol. 1, p. 583 – 604. IBRACON, 2005.

RILEM **Measurement of hardened concrete carbonation depth.** RILEM CPC-18 Recommendation. Materials and Structures Journal, Vol. 21, Number 126, p. 453 – 456, 1988.

SAEKI, T.; MONTEIRO, P. J. M. **A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixture.** Cement and Concrete Research, Vol. 35, Issue 10, p. 1914 – 1921, October 2005.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. **Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials.** Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 12, p. 1647 – 1653, December 2007.

STUMPP, M. J. **Carbonatação de concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada.** Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM), Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997.

THIERY, M.; VILLAIN, G.; DANGLA, P.; PLATRET, G. **Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics.** Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 7, p. 1047 – 1058, December 2007.

THOMAS, M. D. A.; MATTHEWS, J. D.; HAYNES, C. A. **Carbonation of fly ash concrete.** In: Malhotra, V. M. (ed.), International Conference on Durability of Concrete, 5th, Barcelona, 2000. Proceedings. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2000. 2 Vol., V. 1, p. 539 – 556 (SP 192 – 33).

VAGHETTI, M. A. O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais.** Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2005.

VEDALAKSHMI, R.; RAJ, A. S.; SRINIVASAN, S.; BABU, K. G. **Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique.** Thermochemica Acta, Vol. 407, Issues 1 – 2, p. 49 – 60, December 2003.

VOGLIS, N. A.; KAKALI, G. T.; TSIVILIS, S. G. **Identification of composite cement hydration products by means of X-ray diffraction.** Mikrochimica Acta, Vol. 136, Numbers 3 – 4, p. 181 – 183, June 2001.

9.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar uma abordagem holística da utilização de cinza volante como constituinte de material cimentício. As implicações da substituição parcial do cimento por esta pozolana abrangem a cinética de hidratação do cimento portland, nas primeiras idades, o teor de hidratos formado durante a evolução das reações, o consumo de portlandita e, sobretudo, a alteração microestrutural decorrente da atividade pozolânica.

A disponibilidade de cinza volante, resíduo da queima de carvão mineral, requer ampla utilização para minimizar o depósito inadequado no solo, sob risco de contaminar mananciais e infertilizar a área de descarte. O impacto ambiental da produção de cimento portland aliado ao da geração de energia térmica por combustão do carvão pode ser reduzido pela simples incorporação da cinza volante na composição de material cimentício. Tal iniciativa diminui a extração de matéria prima para a produção de clínquer, reduz a emissão de gás carbônico e ainda propicia um destino nobre para este subproduto industrial. Além das questões de sustentabilidade, o emprego de pozolana em sistema cimentício dota a matriz hidratada de características intrínsecas que, normalmente, melhoram o desempenho sob a ação de diversos agentes deletérios.

O baixo valor econômico agregado à cinza volante, onde prepondera o custo de transporte, os benefícios à pasta de cimento hidratada e a ecoeficiência oriunda da utilização em material cimentício, atribuem importância a este rejeito como fonte de desenvolvimento social pautado, principalmente, na proteção ambiental.

As características intrínsecas da cinza volante, principalmente o teor de fase vítrea, determinam a sua eficiência como material pozolânico. A determinação dos teores de fase vítrea e cristalina é imprescindível para a análise sistêmica da influência da cinza volante em material cimentício pozolânico. A fração cristalina, inerte, exerce efeito físico na hidratação do cimento e a fração vítrea, por efeito químico, interage com a portlandita, produto de reação das fases silicato do clínquer, formando compostos hidratados semelhantes aos do cimento.

A vasta gama de possíveis aplicações para a cinza volante clama por estudos específicos acerca da caracterização, atividade pozolânica e interação com o cimento portland. O ampliar do conhecimento científico e tecnológico sobre o tema, visa aumentar a demanda de consumo, com respaldo técnico suficiente que garanta o adequado

desempenho de cimento pozolânico durante a vida útil de projeto. Neste contexto, uma breve abordagem sobre os tópicos mais relevantes da pesquisa será apresentada.

9.2 A cinza volante como constituinte do cimento

No contexto atual, a produção de cimento portland sem adição mineral restringe-se a uma parcela mínima do total e, portanto, aprimorar o emprego de cinza volante na composição do material cimentício é, sem dúvida, um desafio aos pesquisadores.

A cinza volante caracteriza-se por uma fração cristalina constituída, normalmente, por quartzo, mulita e hematita, e uma fração vítrea, composta de sílico-aluminatos amorfos. A fração cristalina a incapacita como material ligante, ou seja, atua como inerte independente da presença de cal. A fração vítrea, em pH altamente alcalino, solubiliza e consome íons cálcio para a formação de compostos hidráulicos.

A análise da reatividade da cinza volante depende, sobretudo, da área de interação com o meio alcalino, ou seja, da área específica BET, e do teor de fase vítrea. A determinação destas características é imprescindível para a classificação do material como pozolânico. A área específica, relacionada com a distribuição granulométrica, pode ser alterada por moagem, de acordo com a necessidade. A maior finura favorece a interação das partículas com a cal e, em consequência, melhora a eficiência como material pozolânico, principalmente nas primeiras idades. O teor de fase vítrea é que atribui reatividade à cinza volante e, não foi abordado nas publicações, até o momento, acerca da atividade pozolânica. A análise de resultados sobre a massa unitária de cinza volante, sem considerar a fração vítrea, é errônea e não possibilita comparar quantitativamente materiais de diferentes procedências. A aplicação do método Rietveld no difratograma de raios X, coletado em amostra utilizando fluoreto de lítio como padrão interno, mostrou-se como técnica importante para a solução desta questão.

A cinza volante proveniente da Aracruz Celulose (Guaíba/RS), exatamente como coletada nos precipitadores eletrostáticos, tem área específica BET de 3,6 m²/g e teor de fase vítrea de 57,7%. A fração vítrea da cinza volante procedente de diferentes locais da região sul do Brasil varia entre 50% e 70% (GOBBO; SANT'AGOSTINO; D'AGOSTINO, 2007)¹⁶. Portanto, a utilização de cinza volante na composição de material cimentício pozolânico agrega, no mínimo, 30% de material inerte ao sistema.

A reação da cinza volante ocorre na superfície das partículas. A camada de hidratos formada restringe gradativamente a interação com a cal até que, em dado momento, a

¹⁶ GOBBO, L. A.; SANT'AGOSTINO, L. M.; D'AGOSTINO, L. Z. **XRD-Rietveld quantitative analysis of glass-containing by-products used in the Brazilian cement industry**. 12th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Montreal, Canada, 2007.

atividade pozolânica é paralisada. Esta condição representa o consumo máximo de hidróxido de cálcio em função da granulometria, ou seja, da área específica BET da pozolana. A moagem da cinza volante aumenta o consumo de cal. A determinação do consumo limite, em condição favorável, é facilmente acompanhada por termogravimetria em pasta de cinza volante e hidróxido de cálcio. Cabe a ressalva de que o consumo limite deve ser referenciado à fração vítrea da cinza volante. A pozolana estudada apresentou consumo limite de 0,69 gramas de Ca(OH)_2 /grama **vítrea** de cinza volante.

A presença de cimento portland no sistema inibe parcialmente a interação da cinza volante com a portlandita devido à estrutura formada pela hidratação do próprio cimento. Nesta condição, o consumo de cal por unidade de massa vítrea de cinza volante é menor que o consumo limite determinado em condição favorável, para um mesmo intervalo de tempo. A substituição de 50%, em massa, de cimento CP V – ARI por cinza volante, diminuiu o consumo para 0,25 gramas de Ca(OH)_2 /grama **vítrea** de cinza volante, aos 182 dias. A adição de cal hidratada à pasta pozolânica aumenta a disponibilidade de portlandita no entorno das partículas da cinza volante, reduzindo o efeito restritivo da estrutura hidratada formada pelo cimento, com conseqüente aumento no consumo de cal.

O menor consumo de cal por atividade pozolânica na presença de cimento não interfere no potencial reativo da cinza volante, ou seja, a longo prazo, o consumo pode aumentar lentamente em função das características microestruturais da matriz hidratada.

Em conclusão, a utilização de cinza volante na composição de material cimentício requer a determinação do teor de fase vítrea, distribuição granulométrica, área específica BET e consumo máximo de cal em condição otimizada de interação.

9.3 Influência de adição mineral ativa e inerte na hidratação por dissolução/precipitação do cimento

Os materiais utilizados em substituição parcial ao cimento, o filler quartzoso e a cinza volante, e a adição de cal hidratada ao sistema pozolânico repercutiram de diferentes maneiras na cinética de hidratação nas primeiras 36 horas. De uma maneira geral, todos os materiais incorporados propiciaram aumento no grau de hidratação em relação ao teor relativo de cimento contido na pasta.

O tempo de indução manteve-se constante em todas as pastas estudadas (2 horas), porém, a taxa de reação neste período variou de acordo com o material. A cinza volante diminuiu a taxa de reação, enquanto o filler quartzoso e a adição de cal ao sistema pozolânico aumentaram a taxa de reação.

No período de aceleração, além de aumentar o intervalo de tempo, a cinza volante propiciou redução inicial da taxa de hidratação com posterior incremento. O filler quartzoso

aumentou a taxa de hidratação e o intervalo de tempo. A adição de cal hidratada aumentou a taxa de reação e diminui o intervalo de tempo.

O período de desaceleração, entre o valor máximo da taxa de reação até 36 horas, diminuiu na presença de cinza volante e filler quartzoso, com redução mais acentuada na taxa de reação que, ao estabilizar, manteve-se superior à taxa referente ao teor relativo de cimento na pasta. A adição de cal ao sistema pozolânico aumentou o período de desaceleração, com redução acentuada na taxa de hidratação, porém, mantendo-se sempre superior à taxa referente ao teor relativo de cimento.

A Figura 9.1 apresenta a influência da presença das diferentes adições minerais sobre o período de aceleração da hidratação do cimento CP V – ARI.

Figura 9.1 – Influência de diferentes adições minerais no período de aceleração da hidratação do cimento portland de alta resistência inicial.

O calor unitário é maior quando há adição mineral no sistema, independentemente de ser inerte ou ativa. O grau de hidratação do cimento é maior no período de aceleração das reações de hidratação quando cinza volante ou filler quartzoso substitui o cimento em alto teor (50% em massa). A cinza volante, apesar de propiciar um decréscimo inicial na taxa de reação devido ao efeito de superfície, tem efeito ativador sobre a cinética de reação, aumentando o grau de hidratação em 16%. O filler quartzoso desaglomera parcialmente o cimento, aumentando a área de interação com a água e, em consequência, aumenta o grau de hidratação em 37%. A cal hidratada adicionada ao cimento pozolânico aumentou o grau de hidratação em 80% em relação ao teor relativo de cimento. Considerando que a cinza volante constitui 16% deste incremento, pode-se afirmar que a cal hidratada aumentou em 64% o grau de hidratação do cimento.

A Tabela 9.1 apresenta, de forma concisa, os efeitos da presença destes materiais nos diferentes períodos da hidratação do sistema, com base nas proporções de mistura utilizadas e nos resultados obtidos na pesquisa.

Tabela 9.1 – Características dos estágios de hidratação do cimento e os efeitos da presença de diferentes adições minerais.

Período	Cimento (TAYLOR, 1997)	Cinza Volante	Filler Quartzoso	Cal Hidratada
Pré-indução (10 minutos)	Calor atribuído à molhagem dos grãos; Hidratação da cal livre; Hidratação do hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); Dissolução dos sulfatos alcalinos; Dissolução do aluminato tricálcico (C_3A); Dissolução inicial da alita (C_3S); Dissolução inicial do ferro-aluminato tetra-cálcico; Crescimento inicial das agulhas de etringita; Precipitação de gel de C-S-H sobre os grãos anidros; Precipitação inicial de gel de hidróxido de ferro sofre a ferrita. Consequência: Paralisação da hidratação da ferrita.	Não altera o calor de molhagem; Adsorção superficial de íons cálcio; Causa: Carga superficial da pozolana. Consequência: Consome íons da solução. Menor precipitação de C-S-H; Menor precipitação de etringita; Maior dissolução das fases anidras. Causa: Menor concentração de cálcio.	Aumenta o calor de molhagem; Causa: Dispersão do cimento. Maior dissolução do clínquer; Causa: Maior relação a/c. Maior dissolução da gipsita; Causa: Maior relação a/c. Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de etringita.	Aumenta o calor de molhagem; Causa: Aumento da área BET. Maior concentração de íons cálcio; Maior dissolução dos aluminatos; Causa: Elevado pH inicial. Precipitação de aluminato hidratado; Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de etringita.
Indução (2 horas)	Redução acentuada da taxa de hidratação; Diminuição da solubilidade da alita e aluminato tricálcico; Causa: Precipitação de gel de C-S-H sobre as fases anidras. Aumento da concentração de íons cálcio em solução; Causa: Dissolução gradual da gipsita, C_3A e C_3S . Precipitação da etringita; Consequência: Consumo de íons cálcio, sulfato e aluminato da solução. Aumento da concentração de íons cálcio em solução; Causa: Dissolução gradual da gipsita, C_3A e C_3S . Consequência: Saturação da solução com íons cálcio; Precipitação inicial da portlandita; Núcleos de cristalização de C-S-H sobre os cristais de C_3S . Hidratação da belita (C_2S) é desprezível.	Diminui a taxa de hidratação; Adsorção superficial de íons cálcio; Causa: Carga superficial da pozolana; Consequência: Consome íons da solução. Menor precipitação de C-S-H; Menor precipitação de etringita. Causa: Menor concentração de cálcio.	Maior dissolução do clínquer; Causa: Maior relação a/c. Maior dissolução da gipsita; Causa: Maior relação a/c. Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de etringita.	Maior concentração de íons cálcio; Aumenta a taxa de hidratação; Maior dissolução dos aluminatos; Causa: Elevado pH inicial. Precipitação de aluminato hidratado; Maior precipitação de etringita.
Aceleração (10 - 15 horas)	Concentração de íons cálcio atinge a supersaturação; Consequência: Intensa precipitação de cristais de portlandita e C-S-H. Decréscimo na concentração de íons cálcio em solução; Causa: Consumo na precipitação de portlandita e C-S-H. Consequência: Aumento da dissolução da alita (C_3S); Aumento contínuo da taxa de reação até o valor máximo. Ocorrência dos tempos de pega (início e fim de pega); Enrijecimento da pasta e redução da porosidade; Consequência: Desenvolvimento da resistência mecânica inicial. Recobrimento quase total dos anidros pela precipitação dos hidratos.	Aumenta o tempo do período; Causa: Nucleação heterogênea. Aumenta os tempos de pega; Reduz a taxa de hidratação (inicial); Causa: Menor concentração de cálcio. Aumenta a taxa de hidratação (final); Causa: Nucleação heterogênea. Menor intervalo entre tempos de pega.	Aumenta o tempo do período; Causa: Nucleação heterogênea. Aumenta a taxa de hidratação; Causa: Nucleação heterogênea. Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de portlandita; Maior precipitação de etringita.	Diminui o tempo do período; Diminui os tempos de pega; Aumenta a taxa de hidratação; Menor intervalo entre tempos de pega; Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de portlandita; Maior precipitação de etringita.
Desaceleração (> 10 - 15 horas)	Restrição gradual da solubilização das fases anidras; Consequência: Redução no teor de hidratos precipitados; Redução gradual da taxa de hidratação. Recobrimento total da fração anidra residual; Consequência: Formação da <i>outer shell</i> . Transição da hidratação por dissolução/precipitação para topoquímica; Difusão da água através da <i>outer shell</i> para atingir as fases anidras; Consequência: Formação da <i>inner shell</i> . Difusão de íons para a solução externa à <i>outer shell</i> . Consequência: Crescimento de hidratos sobre a <i>outer shell</i> . Dissolução inicial da etringita com formação de monossulfaluminato; Hidratação inicial da belita (C_2S); Aumento progressivo no teor de hidratos. Consequência: Redução da porosidade, com evolução da resistência mecânica; Aumento da compacidade da microestrutura.	Diminui o tempo do período; Aumenta a taxa de hidratação; Causa: Nucleação heterogênea. Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de portlandita.	Diminui o tempo do período; Aumenta a taxa de hidratação; Causa: Nucleação heterogênea. Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de portlandita.	Aumenta o tempo do período; Aumenta a taxa de hidratação; Maior precipitação de C-S-H; Maior precipitação de portlandita.

9.4 Influência da cinza volante na hidratação topoquímica do cimento

A cinza volante atua física e quimicamente na hidratação do cimento. O efeito físico se caracteriza por disponibilizar pontos extras para o crescimento dos hidratos, resultando em maior grau de hidratação do cimento. O efeito químico consome portlandita na formação de compostos hidráulicos secundários.

No cimento pozolânico, o teor de água quimicamente combinada como hidratos se deve à hidratação do cimento, ao efeito físico da cinza volante sobre a hidratação do cimento e ao efeito químico da pozolana, com formação de compostos hidráulicos secundários.

O efeito físico é responsável por 38% do excesso de hidratos formado aos 91 dias, quando a atividade pozolânica atinge considerável grau de reação. O efeito químico contribui com 62% do incremento no teor de hidratos. A adição de cal hidratada ao cimento pozolânico não altera a relação entre o efeito físico e químico na referida idade, porém, aumenta a atividade química da cinza volante nos primeiros 91 dias.

A substituição parcial do cimento por filler quartzoso, com distribuição granulométrica acumulada similar à da cinza volante, mostrou que o efeito físico depende, preponderantemente, da área específica BET e também do efeito de superfície das partículas em estimular o crescimento dos hidratos. Neste sentido, a cinza volante mostrou maior afinidade com os compostos hidráulicos do cimento, mantendo o efeito durante os 6 meses estudados. No caso do material inerte, o efeito foi pequeno e praticamente se extinguiu aos 91 dias. Em conclusão, o aumento da área específica BET da cinza volante resulta em maior grau de hidratação do cimento e incrementa a interação com a cal e, em consequência, maior a resistência à compressão.

9.5 Influência da cinza volante na porosidade e na distribuição do diâmetro dos poros

A variação do volume total de vazios durante a evolução das reações, em pasta cimentícia com adição inerte ou ativa depende, exclusivamente, da hidratação do cimento. A redução da porosidade se deve ao maior volume dos compostos hidratados do cimento em relação ao volume ocupado pelas fases anidras. Na adição de filler quartzoso isto é óbvio, porém, quando se trata da cinza volante, ficou comprovado que a atividade pozolânica não interfere no volume total de vazios da matriz hidratada.

Nas pastas de cal hidratada ou hidróxido de cálcio p.a. e cinza volante, a porosidade se manteve praticamente constante durante a evolução das reações. A influência na microestrutura se reflete, única e exclusivamente, no refinamento do diâmetro dos poros.

Portanto, há evidências de que o volume dos reagentes é idêntico ao volume dos produtos de reação, sendo a morfologia dos hidratos formados responsável pela alteração no diâmetro dos poros.

A Figura 9.2 apresenta o volume total de vazios e a distribuição do diâmetro dos poros em pasta de cimento CP V – ARI e em sistemas cimentícios com 50% de substituição, em massa, de cimento por cinza volante ou filler quartzoso.

A apresentação destes resultados visa enfatizar o efeito do material inerte na alteração da microestrutura. A porosidade da pasta de referência é menor em relação às demais pastas, devido ao maior teor de cimento. Nos sistemas cimentícios com cinza volante e filler quartzoso, o volume total de vazios é similar, com pequena tendência a ser menor na pasta com cinza volante, devido à maior concentração de sólidos no sistema. Estes resultados comprovam que a atividade pozolânica não interfere na porosidade da pasta durante a evolução da hidratação, caso contrário, na presença de pozolana, o volume total de vazios deveria ser menor que o da pasta de cimento e filler quartzoso.

Figura 9.2 – Porosidade total e faixas de diâmetro de poro que compõem o volume de vazios das pastas.

A análise da distribuição do diâmetro dos poros mostra que, na pasta de referência, o volume de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$) apresenta pequena variação ao longo de 6 meses de hidratação, com tendência à redução. Na pasta de cimento e cinza volante, é evidente o refinamento da microestrutura, com aumento no volume de mesoporos em detrimento do volume de poros capilares ($> 50 \text{ nm}$). A tendência observada no cimento pozolânico também ocorreu na pasta com material inerte, ou seja, houve aumento no volume de mesoporos ao longo do tempo. A Figura 9.3 apresenta, comparativamente, o volume de mesoporos nas pastas em função da evolução da hidratação.

Figura 9.3 – Volume de mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$) nas pastas em função da evolução da hidratação.

O refinamento na presença de material inerte foi inferior ao da pasta de cimento e cinza volante a partir de 7 dias de hidratação, idade em que a atividade pozolânica começa a intervir expressivamente no sistema. Em conclusão, o refinamento da microestrutura não pode ser atribuído exclusivamente à atividade pozolânica. A presença de filler quartzoso modifica a morfologia da microestrutura formada, aumentando consideravelmente o volume de mesoporos. A cinza volante, ao reagir com a portlandita, intensifica o refinamento, porém, a maior contribuição provém da simples presença física das partículas, independente da reatividade.

9.6 Grau de reação da cinza volante

O grau de reação da cinza volante reflete o teor da fase vítrea que interagiu com a cal na formação de compostos hidráulicos. Os fatores intervenientes a esta interação são, além do teor de fase vítrea na cinza volante, a acessibilidade aos amorfos e a disponibilidade de hidróxido de cálcio. As duas últimas variáveis podem ser controladas de acordo com a aplicação, já o teor de fase vítrea é uma característica intrínseca da cinza volante.

A distribuição granulométrica da cinza volante determina a interação com a cal, de tal forma que a moagem, ao expor maior área susceptível à reação, aumenta o consumo de cal e o grau de reação da fase vítrea. A cinza volante estudada, ao compor a pasta de hidróxido de cálcio e pozolana, sofreu reação de 18% da fração vítrea. Este grau de reação está intrinsecamente relacionado com a área específica BET de $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

A pasta de cimento e cinza volante, em teor de 50% em massa, apresentou grau de reação de 7% da fração vítrea aos 182 dias. A adição de cal hidratada aumentou a reação para 11% da fração vítrea, na mesma idade.

No concreto de cimento e cinza volante, onde a cura úmida foi de 28 dias, o grau de reação da fase vítrea foi de 4% e, com a adição de cal, aumentou para 8%.

Em conclusão, na melhor das hipóteses, o grau de reação da fase vítrea da cinza volante foi de 18%, o que significa dizer que 82% da massa total se manteve inerte no sistema. Nas pastas, onde há interferência da estrutura hidratada do cimento, este valor aumenta para 93% (sem adição de cal) e 89% (com adição de cal). No concreto o grau de reação foi ainda menor e, na presença de cal, o teor que permaneceu estável na matriz hidratada foi de 92%. Portanto, a cinza volante tem efeito predominantemente físico no sistema cimentício. O efeito químico da atividade pozolânica resulta em baixo grau de reação da cinza volante, porém, os resultados sobre a resistência à compressão são excelentes, o que também ocorre com a permeabilidade ao ar e com a restrição a migração de íons cloreto, independentemente da adição de cal hidratada, conforme constatado pelo autor em ensaios complementares aos apresentados.

9.7 A adição de cal hidratada ao cimento pozolânico

A atividade pozolânica, ao consumir grande parte da portlandita liberada pela hidratação do cimento, reduz o pH da solução aquosa dos poros. Nesta condição, a vulnerabilidade à corrosão do aço embebido no concreto aumenta devido à despassivação da armadura. Esta desvantagem, inerente ao cimento pozolânico, pode ser parcialmente contornada pela reposição parcial do teor de hidróxido de cálcio. A adição de cal hidratada ao concreto com alto teor de cinza volante, apesar de não ter se mostrado tão eficiente em reduzir a susceptibilidade à carbonatação acelerada, no caso estudado, traz inúmeras vantagens ao sistema cimentício pozolânico.

O maior teor remanescente de portlandita na matriz hidratada viabiliza a utilização de alto teor de cinza volante em substituição ao cimento, sem comprometer significativamente a durabilidade do concreto armado.

Os resultados obtidos na pesquisa evidenciaram que, a adição de cal hidratada ao cimento pozolânico, aumenta o grau de reação da fase vítrea da cinza volante. Portanto, a cal hidratada é um ativador da atividade pozolânica. O maior número de partículas de hidróxido de cálcio no entorno dos grãos da cinza volante aumenta a disponibilidade de cal e, em consequência, o seu consumo na formação de hidratos.

A interação da cal com a cinza volante é lenta e, na presença de cimento, demanda um longo período de tempo para atingir um elevado grau de reação. Com base nos resultados obtidos, a cinza volante utilizada tem potencial reativo para consumir, totalmente, a portlandita produzida pela hidratação do cimento quando a substituição é de 50%, em massa. O passar do tempo irá resultar no esgotamento do hidróxido de cálcio na matriz

hidratada e, provavelmente, na despassivação do aço. A adição de cal hidratada garante o consumo máximo da cinza volante e ainda propicia um teor residual que mantém a alcalinidade da solução dos poros.

A vantagem da adição de cal hidratada irá se refletir a longo prazo, quando o refinamento da microestrutura atinge considerável substituição dos poros capilares (> 50 nm) por mesoporos ($10 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$). Esta condição alia o máximo benefício da atividade pozzolânica com um teor remanescente de portlandita que garante o elevado pH da solução intersticial.

9.8 Carbonatação de concreto com alto teor de cinza volante e cal hidratada

O ensaio de carbonatação acelerada evidenciou que a adição de cal hidratada ao concreto com alto teor de cinza volante não reduziu significativamente a susceptibilidade à carbonatação. Portanto, o teor remanescente de portlandita na matriz hidratada não é o fator determinante do avanço da interface de alcalinidade. Outros fatores como o volume de poros capilares (> 50 nm) e a área exposta para interação com o anidrido carbônico são relevantes. A Figura 9.4 apresenta a evolução da porosidade e da distribuição do diâmetro dos poros da pasta de cimento e cinza volante entre 182 dias e 3 anos.

Figura 9.4 – Volume total de vazios e distribuição do diâmetro dos poros de pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de cinza volante, moldadas na relação água/sólidos = 0,45.

A apresentação destes resultados visa dar ênfase à demanda de tempo para que a atividade pozzolânica modifique substancialmente a microestrutura. O volume de poros capilares reduz significativamente após 3 anos de hidratação, em virtude do aumento dos mesoporos. A difusão do anidrido carbônico ocorre com facilidade em poros com diâmetro maior que 66 nm em condições propícias de umidade. A difusão do ar na microestrutura da

pasta pozolânica, após 3 anos de hidratação, será bastante reduzida devido a dimensão dos poros e também pela redução da interconectividade da rede capilar. Em contrapartida, o refinamento aumenta a área exposta para interação, o que tende a aumentar a taxa de neutralização da solução intersticial. Como exemplo, cita-se a área específica BET determinada pelo autor em pasta de cimento CP V – ARI após 182 dias de hidratação, com valor de $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$. A substituição de 50%, em massa, deste cimento por cinza volante, resultou em área específica BET de $18,8 \text{ m}^2/\text{g}$ na mesma idade. Isto mostra que a atividade pozolânica reduz o teor remanescente de portlandita na matriz, refina a microestrutura e aumenta a área de exposição à ação do anidrido carbônico. O efeito conjunto destas variáveis é que restringem a difusão do anidrido carbônico através da microestrutura.

No ensaio acelerado de carbonatação, após 91 dias de hidratação, a adição de cal aumentou o teor remanescente de portlandita, porém, as outras variáveis, o volume de poros capilares ($> 50 \text{ nm}$) e a área de interação, mantiveram-se maiores que os respectivos valores observados no concreto de referência. O resultado similar ao determinado no concreto de cimento e cinza volante, sem a adição de cal, provou que o volume de poros capilares e a área de interação são mais relevantes do que o teor remanescente de portlandita em restringir a difusão do anidrido carbônico. Em conclusão, o ensaio acelerado de carbonatação não retrata o desempenho do concreto com alto teor de cinza volante a longo prazo, ou seja, apenas se pode inferir sobre a durabilidade deste concreto com base neste tipo de ensaio. A determinação do desempenho em ensaio de carbonatação natural é indispensável para subsidiar a tomada de decisões acerca da aplicação de concreto com alto teor de cinza volante e, nesta conjuntura, a adição de cal hidratada é fundamental para garantir a adequada durabilidade do material.

9.9 Conclusões

A cinza volante utilizada em alto teor na composição de material cimentício pozolânico atua física e quimicamente no sistema durante a hidratação. O efeito físico resulta em maior grau de hidratação do cimento e, o efeito químico, dito atividade pozolânica, forma compostos hidratados semelhantes aos das reações do cimento. A presente pesquisa apresentou uma minuciosa metodologia para discernir os efeitos da pozolana no sistema cimentício. O estudo da atividade pozolânica, sem a presença do cimento, mostrou haver uma relação linear entre o consumo de portlandita e o teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos hidratados). A termogravimetria, técnica analítica utilizada, foi adequada para acompanhar a evolução da reação pozolânica e determinar a referida relação, acima mencionada.

O efeito químico da cinza volante em cimento pozolânico foi determinado pelo

consumo gradual de portlandita ao longo do tempo e, em consequência, o teor de água quimicamente combinada como hidratos por atividade pozolânica. O percentual de hidratos formados pelo cimento foi estabelecido em função do teor de substituição por cinza volante, tomando-se como base a pasta de referência. Assim sendo, em sistema cimentício pozolânico, as parcelas referentes à hidratação do cimento e à atividade pozolânica são facilmente determinadas e, ao subtrair estas parcelas do teor total de água quimicamente combinada como hidratos, obtém-se o efeito físico da cinza volante na hidratação do cimento.

Os principais fatores intervenientes no efeito físico e químico da cinza volante são a relação água/material cimentício e a relação portlandita/pozolana. O aumento da relação água/material cimentício incrementa o efeito químico, devido à estrutura mais porosa da matriz hidratada formada, o que favorece a interação cal/fração vítrea da pozolana. A redução da relação água/material cimentício aumenta a significância do efeito físico, justamente por restringir a atividade pozolânica, função da maior compactidade da matriz.

A substituição parcial do cimento por teores crescentes de cinza volante diminui a relação portlandita/pozolana e, em consequência, reduz o efeito químico e aumenta o efeito físico da pozolana. Ao contrário, a redução do teor de cinza volante na composição de material cimentício disponibiliza maior quantidade de portlandita para interagir com a pozolana e, com isso, há favorecimento do efeito químico. Observa-se que as parcelas que compõem os efeitos da cinza volante no cimento pozolânico variam de acordo com os fatores intervenientes apresentados, porém, sempre haverá a atuação conjunta do efeito físico e químico, ou seja, nunca haverá a inexistência de um deles.

A execução de concreto de alto desempenho está pautada em baixas relações água/material cimentício, aliada ao uso de aditivos dispersantes, e à utilização de elevados teores de adições minerais em substituição ao cimento. Os elevados teores se justificam pois em relações água/material cimentício abaixo de 0,40, uma parcela crescente do cimento permanecerá anidra quão menor a relação água/material cimentício. Nesta condição, o cimento passa a atuar como material inerte, de alto valor agregado. Esta conjuntura favorece a utilização das adições e, em consequência, o consumo da portlandita que, em altos teores, resulta em baixa relação portlandita/pozolana. Assim sendo, o efeito químico das pozolanas é pouco explorado e daí, a viabilidade e interesse em adicionar cal hidratada ao concreto para, além de restabelecer parcialmente a portlandita consumida por atividade pozolânica, fazer maior uso do potencial químico destes materiais substituintes.

9.10 Propostas para continuidade da pesquisa

A utilização de alto teor de cinza volante em substituição ao cimento, sem exigir o máximo da sua atividade pozzolânica, ou seja, cessar a interação com a cal devido ao consumo total do teor remanescente, requer maior atenção por parte dos pesquisadores do tema. A adição de cal hidratada mostrou-se ser importante para o desempenho de concreto com alto teor de cinza volante, não só por restabelecer, parcialmente, o teor de portlandita, mas por aumentar a relação cálcio/sílica na matriz hidratada. A fração vítrea da pozolana, constituída principalmente de sílica amorfa, demanda íons cálcio na formação de hidratos e, neste sentido, adição de fonte externa de cálcio é importante para o desenvolvimento da microestrutura a longo prazo. Assim sendo, com base no avanço do conhecimento adquirido nesta pesquisa, propõe-se alguns temas a serem desenvolvidos em um futuro próximo, para ampliar o entendimento do uso de alto teor de cinza volante em substituição ao cimento.

O desenvolvimento de pesquisa, acerca da carbonatação natural de concreto com alto teor de cinza volante e cal hidratada, esclarece o desempenho do material em condição real de aplicação, e resulta em fonte de informação ainda pouco explorada no meio técnico. Nesta condição, a alteração da microestrutura exerce influência significativa na difusão do anidrido carbônico, o que pode aproximar a durabilidade deste material à observada em concreto executado com cimento, sem adição mineral.

Outro tema pertinente é avaliar a influência da moagem da cinza volante no grau de reação da fase vítrea. O aumento da finura expõe maior área vítrea passível de reação. A determinação do consumo máximo de cal e, em consequência, o grau de reação, em função da distribuição granulométrica esclarece a relação custo x benefício da moagem, ou seja, a viabilidade de se agregar valor ao produto.

A cal hidratada mostrou intervir significativamente na hidratação cimento. Recomenda-se avaliar a influência na cinética de hidratação propiciada por diferentes tipos e teores de cal hidratada na composição de material cimentício, utilizando-se o cimento de alta resistência inicial como referência, por dispor da maior quantidade de clínquer na sua composição. Há evidências de que a cal hidratada aumenta o grau de reação das fases aluminato e, portanto, o estudo da influência da cal na hidratação do aluminato tricálcico carece de maiores informações. A hidratação do sistema aluminato tricálcico, gipsita e cal hidratada também deve ser explorada.

A disponibilidade de outras pozolanas, como a cinza de casca de arroz, o metacaulim e a sílica ativa, requer uma caracterização detalhada de cada uma delas e, também, de estudo em sistema sem a presença de cimento, isto é, pasta de hidróxido de cálcio p.a. e pozolana. O estudo destas pastas determina a evolução da reação e a alteração da microestrutura ao longo do tempo, o qual serve de conhecimento de base para a

composição de misturas quaternárias, ou talvez, com maior quantidade de materiais. Assim sendo, o emprego conjunto das pozolanas pode suprir as desvantagens individuais, com otimização do sistema cimentício pozolânico.

O concreto executado com alto teor de cinza volante, independentemente da adição de cal hidratada, é mais susceptível à carbonatação acelerada quando comparado ao concreto de referência, de cimento portland sem adição mineral, para uma mesma resistência à compressão. Assim sendo, pressupõe-se que a despassivação da armadura ocorre em menor período de tempo, favorecendo a início da corrosão. Por outro lado, a microestrutura formada no concreto com alto teor de pozolana difere, consideravelmente, da microestrutura do concreto executado somente com cimento portland. A modificação da distribuição das faixas de diâmetro de poro, a composição da solução intersticial e a interconectividade da rede capilar formada, alteradas, principalmente, pela atividade pozolânica a longo prazo, exercem influência na taxa de corrosão. A antecipação da destruição da camada passivante do aço, no concreto com alto teor de cinza volante, propicia condições para as reações de corrosão, porém, não é fator determinante da cinética/taxa de corrosão. O concreto de referência, apesar da despassivação da armadura ocorrer em maior período de tempo, pode apresentar cinética/taxa de corrosão maior que a do concreto com alto teor de adição mineral, o que resulta, em redução do tempo de vida útil da estrutura em comparação à com cinza volante. Esta conjuntura instiga uma pesquisa que considere, em igualdade de resistência à compressão, preferencialmente em idades maiores que 91 dias, a mensuração da cinética/taxa de corrosão de concreto com alto teor de cinza volante, com e sem a adição de cal hidratada, em substituição ao cimento portland de alta resistência inicial, com corrosão induzida por carbonatação natural ou acelerada.

APÊNDICE 1

Atividade pozolânica

1.1 Termogravimetria

Cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a.

A Figura 1.1 apresenta as curvas TG/DTG da cal hidratada e do hidróxido de cálcio utilizados na composição dos sistemas pozolânicos estudados. A Tabela 1.1 apresenta as perdas de massa referentes à água livre, à água quimicamente combinada como portlandita e ao anidrido carbônico combinado como carbonato de cálcio.

Figura 1.1 – TG e DTG da cal hidratada e do hidróxido de cálcio p.a..

Tabela 1.1 – Perdas de massa da cal hidratada e do hidróxido de cálcio p.a..

Material	Água (%)	Hidróxido de Cálcio (%) [*]		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)
		Água	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
Cal Hidratada	1,54	14,54	59,76	13,97	31,71	69,93
Hidróxido de Cálcio p.a.	1,10	23,24	95,52	0,79	1,79	74,85

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]
 Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]
 CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

A perda de massa da cinza volante foi desconsiderada na análise termogravimétrica por apresentar pequeno valor (1,8%) (ver Figura 3.10) em relação à cal hidratada/hidróxido de cálcio e à pasta hidratada. Portanto, a composição anidra das pastas tem perda de massa proporcional ao teor de cal hidratada/hidróxido de cálcio utilizado.

Pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante

As curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) referentes às idades de 7; 14; 28; 56 e 77 dias de hidratação são mostradas na Figura 1.2.

Figura 1.2 – TG e DTG da pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante, na relação água/sólidos = 0,45.

A evolução da hidratação resulta em teores crescentes de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H e fases aluminato), decréscimo na água combinada como

portlandita e variação no teor de anidrido carbônico que compõe o carbonato de cálcio. Assim sendo, a realização do ensaio termogravimétrico em diferentes idades de hidratação, com massa de amostra constante, resulta em diferentes proporções entre os voláteis e a massa residual após o aquecimento até 1.000°C. A comparação dos resultados termogravimétricos requer a correção das perdas de massa para a base de não voláteis (Taylor, 1998). O fator de correção é obtido pela equação 1.1:

$$FC = \frac{100}{M_{\text{Residual}}} \quad \text{equação 1.1}$$

M_{Residual} – massa residual após perda de massa até 1.000°C (%)

A Tabela 1.2 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Tabela 1.2 – Perdas de massa da pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%) [*]		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
0 dias	0,34	3,20	13,15	3,07	6,97	93,39	1,071
7 dias	1,42	2,40	9,86	3,12	7,08	93,05	1,075
14 dias	1,92	2,29	9,45	2,94	6,67	92,84	1,077
28 dias	2,94	1,95	8,01	3,10	7,04	92,00	1,087
56 dias	4,30	0,92	3,78	3,28	7,45	91,49	1,093
77 dias	5,81	0,57	2,34	3,25	7,38	90,36	1,107

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Na Tabela 1.3 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis, os quais foram utilizados para a análise apresentada no Capítulo 4.

Tabela 1.3 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%) [*]		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
0 dias	0,36	3,43	14,08	3,29	7,46	100,00
7 dias	1,53	2,58	10,60	3,35	7,61	100,00
14 dias	2,07	2,47	10,14	3,17	7,19	100,00
28 dias	3,20	2,12	8,71	3,37	7,65	100,00
56 dias	4,70	1,01	4,13	3,58	8,14	100,00
77 dias	6,43	0,63	2,59	3,60	8,16	100,00

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de cinza volante

As curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) referentes às idades de 7; 28; 56; 114; 154 e 182 dias de hidratação são mostradas na Figura 1.3.

Figura 1.3 – TG e DTG da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de cinza volante, na relação água/sólidos = 0,60.

A Tabela 1.4 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção (equação 1.1)

utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Tabela 1.4 – Perdas de massa da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de cinza volante.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%) [*]		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
0 dias	0,50	10,46	42,98	0,36	0,81	88,69	1,128
7 dias	2,23	8,84	36,33	1,95	4,43	86,97	1,150
28 dias	4,23	7,60	31,24	2,48	5,63	85,68	1,167
56 dias	6,53	6,51	26,76	2,39	5,43	84,57	1,182
114 dias	8,51	4,41	18,13	4,05	9,19	83,02	1,204
154 dias	8,68	4,83	19,85	2,73	6,20	83,74	1,194
182 dias	9,58	4,65	19,11	2,28	5,18	83,49	1,198

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Na Tabela 1.5 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis, os quais foram utilizados para a análise apresentada no Capítulo 4.

Tabela 1.5 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%) [*]		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
0 dias	0,56	11,79	48,46	0,40	0,91	100,00
7 dias	2,56	10,16	41,77	2,24	5,09	100,00
28 dias	4,94	8,87	36,45	2,89	6,57	100,00
56 dias	7,72	7,70	31,64	2,83	6,42	100,00
114 dias	10,25	5,31	21,83	4,88	11,07	100,00
154 dias	10,36	5,77	23,70	3,26	7,40	100,00
182 dias	11,47	5,57	22,89	2,73	6,20	100,00

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

1.2 Difração de raios X

Os principais picos, das diferentes fichas, utilizadas na interpretação dos difratogramas das pastas estão detalhados na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 – Principais picos das fichas do banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data utilizadas.

Quartzo			Ficha: 85-0930	
SiO_2				
I (%)	2θ	d (Å)		
100,0	26,645 ^º	3,34284		
21,5	20,870 ^º	4,25305		
10,8	50,147 ^º	1,81767		
7,1	59,989 ^º	1,54085		
6,7	39,464 ^º	2,28156		
Mulita			Ficha: 79-1457	
$\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$				
I (%)	2θ	d (Å)		
100,0	26,287 ^º	3,38754		
67,0	25,978 ^º	3,42720		
54,4	40,867 ^º	2,20642		
53,0	16,441 ^º	5,38725		
45,7	35,276 ^º	2,54222		
Hematita			Ficha: 73-0603	
Fe_2O_3				
I (%)	2θ	d (Å)		
100,0	35,640 ^º	2,51710		
2,6	24,154 ^º	3,68171		
0,1	33,164 ^º	2,69915		
0,1	40,871 ^º	2,20622		
0,1	43,519 ^º	2,07790		
Portlandita			Ficha: 72-0156	
Ca(OH)_2				
I (%)	2θ	d (Å)		
100,0	34,170 ^º	2,62197		
76,7	18,108 ^º	4,89500		
40,1	47,250 ^º	1,92214		
25,3	50,897 ^º	1,79265		
18,5	28,729 ^º	3,10496		
Hidróxido de Cálcio			Ficha: 84-1271	
Ca(OH)_2				
I (%)	2θ	d (Å)		
100,0	34,024 ^º	2,63289		
72,0	17,986 ^º	4,92780		
42,4	46,984 ^º	1,93240		
27,6	50,726 ^º	1,79830		
18,2	28,636 ^º	3,11475		

Carbonato de Cálcio	CaCO₃	Ficha: 81-2027
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	29,395 ^º	3,03606
18,6	48,495 ^º	1,87567
18,3	47,501 ^º	1,91259
17,3	39,399 ^º	2,28519
14,1	35,959 ^º	2,49550

Silicato de Cálcio Hidratado	1,5CaO.SiO₂.xH₂O	Ficha: 33-0306
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	29,356 ^º	3,04000
60,0	32,054 ^º	2,79000
60,0	50,079 ^º	1,82000

Silicato de Cálcio Hidratado	2CaO.SiO₂.H₂O	Ficha: 03-0594
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	29,356 ^º	3,04000
80,0	33,153 ^º	2,70000
80,0	47,835 ^º	1,90000
60,0	31,475 ^º	2,84000
60,0	36,343 ^º	2,47000

Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	3CaO.Al₂O₃.CaCO₃.11H₂O	Ficha: 14-0083
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	11,681 ^º	7,57000
45,0	23,517 ^º	3,78000
30,0	31,272 ^º	2,85800
25,0	37,137 ^º	2,41900
20,0	38,456 ^º	2,33900

Hemicarboaluminato de Cálcio Hidratado	3CaO.Al₂O₃.0,5Ca(OH)2.0,5CaCO₃.11,5H₂O	Ficha: 41-0221
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	10,781 ^º	8,19991
90,0	21,661 ^º	4,09938
50,0	30,982 ^º	2,88409
35,0	40,853 ^º	2,20715
30,0	22,911 ^º	3,87846

1.3 Resistência à compressão

A Tabela 1.7 apresenta os valores individuais da resistência à compressão da pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante, nas idades de 14; 28; 56; 77 e 84 dias. Os corpos-de-prova, de dimensão ϕ 5 x 10 cm, curados em câmara úmida (umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), foram capeados com enxofre e rompidos em prensa EMIC com taxa de aplicação de carga de 50 N/s.

Tabela 1.7 – Resistência à compressão da pasta com 22% de cal hidratada e 78% de cinza volante nas diferentes idades.

14 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
Cal Hidratada + Cinza Volante	CP 01	49,55	49,66	49,73	19,42	0,19	1,0
		49,75	49,96				
	CP 02	50,14	50,38	50,14	19,75	0,18	0,9
		50,01	50,04				
	CP 03	50,16	50,23	50,08	19,70	0,18	0,9
		49,83	50,11				

Média: 0,93 MPa

Desvio Padrão: 0,04 MPa

Coeficiente de Variação: 3,96 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
Cal Hidratada + Cinza Volante	CP 01	49,92	50,24	50,05	19,67	0,53	2,7
		49,98	50,05				
	CP 02	49,96	50,10	50,00	19,63	0,55	2,8
		49,86	50,07				
	CP 03	50,03	49,70	49,89	19,54	0,61	3,1
		49,91	49,90				

Média: 2,89 MPa

Desvio Padrão: 0,23 MPa

Coeficiente de Variação: 7,84 %

56 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
Cal Hidratada + Cinza Volante	CP 01	50,20	50,20	50,07	19,69	1,31	6,6
		49,81	50,08				
	CP 02	50,49	50,01	50,09	19,70	1,39	7,0
		49,95	49,90				
	CP 03	50,12	50,19	50,10	19,71	1,28	6,5
		49,97	50,12				

Média: 6,71 MPa

Desvio Padrão: 0,29 MPa

Coeficiente de Variação: 4,29 %

77 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
Cal Hidratada + Cinza Volante	CP 01	49,75	49,63	49,68	19,38	2,24	11,6
		49,67	49,67				
	CP 02	49,67	49,83	49,82	19,49	2,20	11,3
		49,77	50,01				
	CP 03	49,86	49,80	49,85	19,52	2,36	12,1
		49,90	49,85				

Média:	11,65 MPa
--------	-----------

Desvio Padrão:	0,39 MPa
----------------	----------

Coeficiente de Variação:	3,39 %
--------------------------	--------

84 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
Cal Hidratada + Cinza Volante	CP 01	50,12	50,12	50,02	19,65	2,50	12,7
		49,90	49,95				
	CP 02	49,97	49,73	49,78	19,46	2,17	11,1
		49,57	49,85				
	CP 03	49,00	49,99	49,60	19,32	2,33	12,1
		49,78	49,62				

Média:	11,97 MPa
--------	-----------

Desvio Padrão:	0,79 MPa
----------------	----------

Coeficiente de Variação:	6,57 %
--------------------------	--------

APÊNDICE 2

Efeito físico de material inerte na hidratação do cimento

2.1 Termogravimetria

Pasta de cimento de alta resistência inicial (CP V – ARI)

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta de cimento CP V – ARI moldada com relação água/sólidos 0,45, é apresentada na Figura 2.1.

A evolução da hidratação do cimento resulta em teores crescentes de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio), aumento na água combinada como portlandita e variação no teor de anidrido carbônico que compõe o carbonato de cálcio. Assim sendo, a realização do ensaio termogravimétrico em diferentes idades de hidratação, com massa de amostra constante, resulta em diferentes proporções entre os voláteis e a massa residual após o aquecimento até 1.000°C. A comparação dos resultados termogravimétricos requer a correção das perdas de massa para a base de não voláteis (Taylor, 1998). O fator de correção é obtido pela equação 2.1:

$$FC = \frac{100}{M_{\text{Residual}}} \quad \text{equação 2.1}$$

M_{Residual} – massa residual após perda de massa até 1.000°C (%)

Figura 2.1 – TG e DTG da pasta de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos = 0,45.

A Tabela 2.1 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Tabela 2.1 – Perdas de massa da pasta de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos = 0,45.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃ [#]		
1 dia	12,54	3,50	14,39	4,81	10,92	79,13	1,264
3 dias	15,05	4,65	19,11	3,39	7,70	76,90	1,300
7 dias	15,31	5,10	20,91	3,20	7,26	76,37	1,309
28 dias	16,89	5,46	22,44	3,14	7,13	74,50	1,342
56 dias	16,76	5,63	23,14	2,82	6,40	74,78	1,337
91 dias	17,19	5,74	23,59	3,07	6,97	73,99	1,352
182 dias	18,19	5,75	23,63	3,44	7,81	72,60	1,377

* Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Na Tabela 2.2 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis, os quais foram utilizados para a interpretação dos resultados.

Tabela 2.2 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis da pasta de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos = 0,45.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%) [#]		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	15,84	4,42	18,17	6,08	13,79	100,00
3 dias	19,57	6,05	24,85	4,41	10,01	100,00
7 dias	20,04	6,68	27,44	4,19	9,51	100,00
28 dias	22,67	7,33	30,12	4,21	9,57	100,00
56 dias	22,41	7,53	30,94	3,77	8,56	100,00
91 dias	23,23	7,76	31,88	4,15	9,42	100,00
182 dias	25,05	7,92	32,54	4,74	10,75	100,00

* Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

A Tabela 2.3 apresenta os resultados, teóricos, estimados para 50% da massa de cimento CP V – ARI, na base de não voláteis.

Tabela 2.3 – Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	7,92	2,21	9,09	3,04	6,90	50,00
3 dias	9,78	3,02	12,42	2,20	5,00	50,00
7 dias	10,02	3,34	13,72	2,09	4,75	50,00
28 dias	11,33	3,66	15,06	2,11	4,78	50,00
56 dias	11,20	3,76	15,47	1,89	4,28	50,00
91 dias	11,61	3,88	15,94	2,07	4,71	50,00
182 dias	12,52	3,96	16,27	2,37	5,38	50,00

Pasta com 50% de cimento ARI e 50% de filler quartzoso

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de filler quartzoso, moldada com relação água/sólidos 0,45, é apresentada na Figura 2.2.

A Tabela 2.4 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Figura 2.2 – TG e DTG da pasta com 50% de cimento ARI e 50% de filler quartzoso, na relação água/sólidos = 0,45.

Tabela 2.4 – Perdas de massa da pasta com 50% de cimento ARI e 50% de filler quartzoso, na relação água/sólidos = 0,45.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃ [#]		
1 dia	5,64	1,48	6,08	5,88	13,35	86,99	1,150
3 dias	8,08	1,69	6,95	7,06	16,03	83,17	1,202
7 dias	9,10	2,52	10,36	4,80	10,90	83,57	1,197
28 dias	9,69	2,52	10,36	5,41	12,28	82,37	1,214
56 dias	10,18	2,69	11,06	3,98	9,03	83,14	1,203
91 dias	10,84	2,80	11,51	3,45	7,83	82,90	1,206
182 dias	11,15	2,80	11,51	3,41	7,74	82,63	1,210

* Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Na Tabela 2.5 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis.

Tabela 2.5 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	6,48	1,70	6,99	6,76	15,34	100,00
3 dias	9,72	2,03	8,35	8,49	19,27	100,00
7 dias	10,89	3,02	12,39	5,74	13,04	100,00
28 dias	11,76	3,08	12,67	6,54	14,85	100,00
56 dias	12,24	3,24	13,30	4,79	10,87	100,00
91 dias	13,08	3,38	13,88	4,16	9,45	100,00
182 dias	13,49	3,39	13,93	4,16	9,45	100,00

Os resultados referentes aos teores de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) apresentados na Tabela 2.5 foram utilizados para comparação com os respectivos resultados apresentados na Tabela 2.3. Esta análise compara o teor de hidratos formados na mesma proporção de massa de cimento.

O teor de carbonato de cálcio apresentado na Tabela 2.5 se refere à massa de cimento. A comparação destes resultados com os respectivos teores da Tabela 2.3 indicam que houve maior carbonatação das pastas contendo material inerte. Portanto, a análise do efeito de material inerte na hidratação do cimento requer a correção dos resultados em função do consumo de portlandita para a formação do carbonato de cálcio. Ao igual o teor o teor de carbonato de cálcio da pasta de cimento e filler quartzoso com o valor teórico estimado para 50% de cimento, obtém-se, por diferença, o teor formado por carbonatação. A equação 2.2 indica o procedimento de cálculo para esta determinação.

$$C_{\text{Carbonatação}} = C_{\text{Filler}} - C_{\text{Teórico}} \quad \text{equação 2.2}$$

C_{Carbonatação} – carbonato de cálcio formado por carbonatação (%);

C_{Filler} – carbonato de cálcio determinado na pasta de cimento e filler quartzoso (Tabela 2.5) (%);

C_{Teórico} – carbonato de cálcio teórico em função do teor de cimento na pasta (Tabela 2.3) (%).

O carbonato de cálcio formado por carbonatação foi convertido em equivalente teor de portlandita, fazendo-se uso da equação 2.3:

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} \cdot C_{\text{Carbonatação}} = \frac{74}{100} \cdot C_{\text{Carbonatação}} = 0,74 \cdot C_{\text{Carbonatação}} \quad \text{equação 2.3}$$

Ca(OH)_2 – portlandita consumida por carbonatação (%);

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ – massa molecular da portlandita (74);

M_{CaCO_3} – massa molecular do carbonato de cálcio (100);

$C_{\text{Carbonatação}}$ – carbonato de cálcio formado por carbonatação (%).

O teor de portlandita equivalente, determinado pela equação 2.3, foi adicionado ao teor remanescente apresentado na Tabela 2.5. O total representa o teor total formado na hidratação do cimento. Os resultados finais estão na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Perdas de massa, na base de não voláteis, com correção da carbonatação.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	6,48	3,22	13,24	3,04	6,90	100,00
3 dias	9,72	4,60	18,91	2,20	5,00	100,00
7 dias	10,89	4,51	18,52	2,09	4,75	100,00
28 dias	11,76	4,88	20,06	2,11	4,78	100,00
56 dias	12,24	4,42	18,17	1,89	4,28	100,00
91 dias	13,08	4,23	17,39	2,07	4,71	100,00
182 dias	13,49	4,11	16,88	2,37	5,38	100,00

Os resultados da Tabela 2.6 foram usados na análise da influência de material inerte na hidratação do cimento, por comparação com os dados da Tabela 2.3.

2.2 Difração de raios X

Os principais picos, das diferentes fichas, utilizadas na interpretação dos difratogramas das pastas estão detalhados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Principais picos das fichas do banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data utilizadas.

Silicato Tricálcico			3CaO.SiO₂		Ficha: 49-0442	
I (%)			2θ		d (Å)	
100,0			32,125 ^º		2,78400	
85,0			32,461 ^º		2,75600	
77,0			51,753 ^º		1,76500	
74,0			29,297 ^º		3,04600	
68,0			34,277 ^º		2,61400	
Silicato Dicálcico			2CaO.SiO₂		Ficha: 24-0034	
I (%)			2θ		d (Å)	
100,0			32,668 ^º		2,73900	
79,0			29,356 ^º		3,04000	
63,0			32,244 ^º		2,77400	
49,0			47,395 ^º		1,91660	
36,0			23,187 ^º		3,83300	
Aluminato Tricálcico			3CaO.Al₂O₃		Ficha: 38-1429	
I (%)			2θ		d (Å)	
100,0			33,169 ^º		2,69874	
30,0			47,626 ^º		1,90785	
24,0			59,272 ^º		1,55777	
12,0			21,764 ^º		4,08026	
10,0			40,929 ^º		2,20320	
Ferro-Aluminato Tetracálcico			2CaO.(Al, Fe)O₃		Ficha: 30-0226	
I (%)			2θ		d (Å)	
100,0			33,876 ^º		2,64400	
45,0			12,198 ^º		7,25000	
45,0			50,229 ^º		1,81490	
35,0			33,498 ^º		2,67300	
35,0			44,119 ^º		2,05100	
Etringita			3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O		Ficha: 41-1451	
I (%)			2θ		d (Å)	
100,0			9,091 ^º		9,72000	
76,0			15,784 ^º		5,61000	
31,0			22,944 ^º		3,87300	
29,0			35,023 ^º		2,56000	
25,0			32,268 ^º		2,77200	

Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Ficha: 44-1481
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	34,102 ^º	2,62700
72,0	18,008 ^º	4,92200
31,0	50,813 ^º	1,79540
30,0	47,121 ^º	1,92710
27,0	28,672 ^º	3,11100

Silicato de Cálcio Hidratado	9CaO.5SiO ₂ .xH ₂ O	Ficha: 29-0374
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	28,587 ^º	3,12000
95,0	29,063 ^º	3,07000
95,0	31,589 ^º	2,83000
90,0	30,378 ^º	2,94000
85,0	9,205 ^º	9,60000

Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Ficha: 81-2027
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	29,395 ^º	3,03606
18,6	48,495 ^º	1,87567
18,3	47,501 ^º	1,91259
17,3	39,399 ^º	2,28519
14,1	35,959 ^º	2,49550

Monocarboaluminato de Cálcio Hidratado	3CaO.Al ₂ O ₃ .CaCO ₃ .11H ₂ O	Ficha: 14-0083
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	11,681 ^º	7,57000
45,0	23,517 ^º	3,78000
30,0	31,272 ^º	2,85800
25,0	37,137 ^º	2,41900
20,0	38,456 ^º	2,33900

Óxido de Silício (quartzo)	SiO ₂	Ficha: 46-1045
I (%)	2θ	d (Å)
100,0	26,640 ^º	3,34347
16,0	20,860 ^º	4,25499
13,0	50,139 ^º	1,81796
9,0	36,544 ^º	2,45687
9,0	59,960 ^º	1,54153

Feldspato			$K_{0,5}Na_{0,5}AlSi_3O_8$	Ficha: 84-0710
I (%)	2 θ	d (Å)		
100,0	27,586 ^º	3,23097		
75,8	27,261 ^º	3,26865		
75,1	21,128 ^º	4,20164		
63,4	27,188 ^º	3,27733		
43,5	26,773 ^º	3,32718		

2.3 Resistência à compressão

Os corpos-de-prova para o ensaio de resistência à compressão, de dimensão ϕ 5 x 10 cm, foram curados em câmara úmida (umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), capeados com enxofre e rompidos em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, com taxa de aplicação de carga de 330 N/s, na escala de 20 toneladas. Uma rótula de dimensão idêntica ao corpo-de-prova (± 6 cm de diâmetro) foi utilizada para minimizar as cargas excêntricas oriundas dos pratos da prensa, que são de dimensões bastante superiores aos corpos-de-prova ensaiados.

A Tabela 2.7 apresenta os valores individuais de resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI, moldada na relação água/sólidos de 0,45, nas idades de 1; 3; 7; 28; 56; 91 e 182 dias.

Tabela 2.7 – Resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI, nas diferentes idades.

1 dia		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,10	50,23	50,20	19,79	5,34	27,0
		50,32	50,14				
	CP 02	50,14	50,28	50,20	19,79	5,46	27,6
		50,19	50,18				
	CP 03	49,90	50,26	50,11	19,72	4,92	24,9
		50,13	50,14				

Média:	26,5 MPa
Desvio Padrão:	1,4 MPa
Coefficiente de Variação:	5,3 %

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,20	50,23	50,18	19,77	6,48	32,8
		50,20	50,08				
	CP 02	49,95	49,91	50,01	19,64	6,07	30,9
		50,06	50,10				
	CP 03	50,23	50,40	50,28	19,85	6,20	31,2
		50,32	50,16				

Média:	31,6 MPa
Desvio Padrão:	1,0 MPa
Coefficiente de Variação:	3,2 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,11	50,22	50,13	19,73	12,59	63,8
		50,05	50,12				
	CP 02	50,20	50,15	50,14	19,75	12,66	64,1
		50,06	50,16				
	CP 03	50,30	50,07	50,11	19,72	11,80	59,8
		50,03	50,05				

Média:	62,6 MPa
Desvio Padrão:	2,4 MPa
Coefficiente de Variação:	3,8 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,15	50,03	50,14	19,75	13,20	66,9
		50,19	50,19				
	CP 02	50,26	50,25	50,22	19,81	12,93	65,3
		50,10	50,27				
	CP 03	50,28	50,14	50,23	19,81	13,02	65,7
		50,26	50,22				

Média:	66,0 MPa
Desvio Padrão:	0,8 MPa
Coefficiente de Variação:	1,3 %

56 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,29	50,35	50,25	19,83	13,72	69,2
		50,11	50,23				
	CP 02	50,06	50,22	50,14	19,75	13,62	69,0
		50,25	50,03				
	CP 03	50,27	50,16	50,18	19,77	13,36	67,6
		50,19	50,09				

Média:	68,6 MPa
Desvio Padrão:	0,9 MPa
Coefficiente de Variação:	1,3 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,23	50,30	50,23	19,82	14,66	74,0
		50,23	50,16				
	CP 02	50,23	50,16	50,32	19,89	15,50	77,9
		50,22	50,67				
	CP 03	50,10	50,03	50,11	19,72	14,55	73,8
		50,02	50,27				

Média:	75,2 MPa
Desvio Padrão:	2,3 MPa
Coefficiente de Variação:	3,1 %

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V - ARI	CP 01	50,36	50,22	50,34	19,90	17,85	89,7
		50,59	50,18				
	CP 02	50,27	50,22	50,29	19,86	17,39	87,6
		50,30	50,35				
	CP 03	50,27	49,96	50,23	19,82	16,79	84,7
		50,17	50,52				

Média:	87,3 MPa
Desvio Padrão:	2,5 MPa
Coefficiente de Variação:	2,9 %

A Tabela 2.8 apresenta os valores individuais de resistência à compressão da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de filler quartzoso, moldada na relação água/sólidos de 0,45, nas idades de 1; 3; 7; 28; 56; 91 e 182 dias.

Tabela 2.8 – Resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI e filler quartzoso, nas diferentes idades.

1 dia		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,19	50,18	50,21	19,80	1,19	6,0
		50,19	50,26				
	CP 02	50,06	50,17	50,15	19,75	1,17	5,9
		50,26	50,10				
	CP 03	49,99	50,14	50,01	19,64	1,08	5,5
		49,84	50,05				

Média: 5,8 MPa

Desvio Padrão: 0,3 MPa

Coeficiente de Variação: 4,6 %

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,31	50,26	50,21	19,80	3,00	15,2
		50,15	50,13				
	CP 02	50,34	50,62	50,32	19,89	2,83	14,2
		50,18	50,13				
	CP 03	50,21	50,13	50,17	19,76	3,23	16,4
		50,12	50,20				

Média: 15,3 MPa

Desvio Padrão: 1,1 MPa

Coeficiente de Variação: 7,2 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,21	50,09	50,12	19,73	3,88	19,7
		50,05	50,13				
	CP 02	50,04	50,02	50,11	19,72	4,21	21,4
		50,18	50,18				
	CP 03	50,27	50,22	50,13	19,74	3,93	19,9
		50,05	49,99				

Média: 20,3 MPa

Desvio Padrão: 0,9 MPa

Coeficiente de Variação: 4,6 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,38	50,11	50,15	19,75	4,72	23,9
		49,98	50,13				
	CP 02	50,15	50,11	50,16	19,76	4,36	22,1
		50,01	50,38				
	CP 03	50,16	50,23	50,19	19,78	4,43	22,4
		50,23	50,13				

Média: 22,8 MPa

Desvio Padrão: 1,0 MPa

Coeficiente de Variação: 4,2 %

56 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,00	50,03	49,99	19,63	4,71	24,0
		49,93	50,01				
	CP 02	50,01	50,02	50,03	19,65	4,93	25,1
		50,03	50,04				
	CP 03	50,02	50,03	50,02	19,65	4,88	24,8
		50,02	50,01				

Média: 24,6 MPa

Desvio Padrão: 0,6 MPa

Coeficiente de Variação: 2,3 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,23	50,12	50,22	19,80	5,65	28,5
		50,24	50,27				
	CP 02	50,33	50,23	50,20	19,79	5,23	26,4
		50,15	50,07				
	CP 03	50,15	50,36	50,27	19,85	5,47	27,6
		50,23	50,35				

Média: 27,5 MPa

Desvio Padrão: 1,1 MPa

Coeficiente de Variação: 3,8 %

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% Filler	CP 01	50,04	50,25	50,19	19,78	5,50	27,8
		50,18	50,28				
	CP 02	50,20	50,20	50,19	19,78	5,87	29,7
		50,27	50,09				
	CP 03	50,47	50,24	50,29	19,87	5,63	28,3
		50,22	50,24				

Média: 28,6 MPa

Desvio Padrão: 1,0 MPa

Coeficiente de Variação: 3,4 %

APÊNDICE 3

Pastas com alto teor de cinza volante e cal hidratada

3.1 Termogravimetria

Pasta de cimento de alta resistência inicial (CP V – ARI)

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta de cimento CP V – ARI moldada com relação água/sólidos 0,45, foi apresentada no Apêndice 2. Maiores detalhes são encontrados no item 2.1 do Apêndice 2.

Os resultados teóricos, estimados em função do teor relativo de cimento nas pastas pozolânicas, com e sem adição de cal hidratada, são apresentados. A Tabela 3.1 apresenta os resultados, teóricos, estimados para 50% da massa de cimento CP V – ARI, na base de não voláteis.

Tabela 3.1 – Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	7,92	2,21	9,09	3,04	6,90	50,00
3 dias	9,78	3,02	12,42	2,20	5,00	50,00
7 dias	10,02	3,34	13,72	2,09	4,75	50,00
28 dias	11,33	3,66	15,06	2,11	4,78	50,00
56 dias	11,20	3,76	15,47	1,89	4,28	50,00
91 dias	11,61	3,88	15,94	2,07	4,71	50,00
182 dias	12,52	3,96	16,27	2,37	5,38	50,00

A Tabela 3.2 apresenta os resultados, teóricos, estimados para 44% da massa de cimento CP V – ARI, na base de não voláteis. A pasta anidra com 42% de cimento, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada, ao ser corrigida para a base de não voláteis resulta na seguinte proporção: 44% de cimento, 44% de cinza volante e 12% de óxido de cálcio (cal virgem). Portanto, o teor relativo de cimento adotado para análise é de 44%, em massa.

Tabela 3.2 – Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 44% de cimento CP V – ARI.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	6,97	1,95	8,00	2,67	6,07	44,00
3 dias	8,61	2,66	10,93	1,94	4,40	44,00
7 dias	8,82	2,94	12,07	1,84	4,18	44,00
28 dias	9,97	3,22	13,25	1,85	4,21	44,00
56 dias	10,00	3,29	13,53	1,70	3,86	44,00
91 dias	10,22	3,41	14,03	1,83	4,14	44,00
182 dias	11,02	3,49	14,34	2,08	4,72	44,00

Os teores de portlandita apresentados na Tabela 3.2 referem-se, única e exclusivamente, ao teor relativo de cimento na pasta. A adição de cal aumenta o teor remanescente e, portanto, precisa ser acrescido aos valores da Tabela 3.2. Os resultados considerando 44% de cimento e 12% de cal virgem, na base de não voláteis, são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 44% de cimento CP V – ARI e 12% de cal virgem.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	6,97	5,09	20,92	4,07	9,25	56,00
3 dias	8,61	5,81	23,86	3,34	7,58	56,00
7 dias	8,82	6,08	25,00	3,24	7,36	56,00
28 dias	9,97	6,37	26,18	3,25	7,39	56,00
56 dias	10,00	6,44	26,46	3,10	7,03	56,00
91 dias	10,22	6,56	26,96	3,22	7,32	56,00
182 dias	11,02	6,64	27,27	3,48	7,89	56,00

Os resultados apresentados na Tabela 3.1 e na Tabela 3.3 são utilizados como base de comparação para as pastas de cimento e cinza volante, com e sem adição de cal hidratada.

Pasta com 50% de cimento ARI e 50% de cinza volante

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de cinza volante, moldada com relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) 0,45, é apresentada na Figura 3.1.

A Tabela 3.4 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Figura 3.1 – TG e DTG da pasta com 50% de cimento ARI e 50% de cinza volante, na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) = 0,45.

Tabela 3.4 – Perdas de massa da pasta com 50% de cimento ARI e 50% de cinza volante, na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) = 0,45.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂ *	CO ₂	CaCO ₃ [#]		
1 dia	7,07	1,92	7,89	7,05	16,00	83,96	1,191
3 dias	8,87	2,33	9,58	7,40	16,80	81,40	1,229
7 dias	9,81	2,64	10,85	6,07	13,78	81,48	1,227
28 dias	10,80	2,61	10,73	5,80	13,17	80,79	1,238
56 dias	12,11	2,60	10,69	4,34	9,85	80,95	1,235
91 dias	12,86	2,07	8,51	4,28	9,72	80,79	1,238
182 dias	14,40	1,74	7,15	4,36	9,90	79,50	1,258

* Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

Na Tabela 3.5 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis.

Tabela 3.5 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	8,42	2,29	9,40	8,40	19,06	100,00
3 dias	10,90	2,86	11,76	9,09	20,64	100,00
7 dias	12,04	3,24	13,32	7,45	16,91	100,00
28 dias	13,37	3,23	13,28	7,18	16,30	100,00
56 dias	14,96	3,21	13,20	5,36	12,17	100,00
91 dias	15,92	2,56	10,53	5,30	12,03	100,00
182 dias	18,11	2,19	9,00	5,48	12,45	100,00

Pasta com 42% de cimento ARI, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta com 42% de cimento CP V – ARI, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada, moldada com relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) 0,45, é apresentada na Figura 3.2.

A Tabela 3.6 contém as perdas de massa referentes às diferentes faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Figura 3.2 – TG e DTG da pasta com 42% de cimento ARI, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada, na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) = 0,45.

Tabela 3.6 – Perdas de massa da pasta com 42% de cimento CP V – ARI, 42% de cinza volante e 16% de cal hidratada, na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) = 0,45.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂ *	CO ₂	CaCO ₃ #		
1 dia	7,13	2,98	12,25	9,95	22,59	79,94	1,251
3 dias	8,07	3,48	14,30	9,41	21,36	79,04	1,265
7 dias	8,90	4,36	17,92	6,99	15,87	79,75	1,254
28 dias	10,24	4,49	18,45	6,18	14,03	79,09	1,264
56 dias	11,90	3,97	16,32	5,71	12,96	78,42	1,275
91 dias	12,60	3,53	14,51	5,43	12,33	78,44	1,275
182 dias	14,48	3,16	12,99	4,67	10,60	77,69	1,287

* Ca(OH)_2 = % de H₂O combinada como Ca(OH)_2 x [massa molecular do Ca(OH)_2 / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)_2 = % de H₂O combinada como Ca(OH)_2 x 4,11

CaCO_3 = % de CO₂ como CaCO_3 x [massa molecular do CaCO_3 / massa molecular do CO₂]

CaCO_3 = % de CO₂ como CaCO_3 x 2,27

Na Tabela 3.7 estão os resultados corrigidos para a base de não voláteis.

Tabela 3.7 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis.

Idade	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1 dia	8,92	3,73	15,32	12,45	28,25	100,00
3 dias	10,21	4,40	18,10	11,91	27,03	100,00
7 dias	11,16	5,47	22,47	8,76	19,90	100,00
28 dias	12,95	5,68	23,33	7,81	17,74	100,00
56 dias	15,17	5,06	20,81	7,28	16,53	100,00
91 dias	16,06	4,50	18,50	6,92	15,71	100,00
182 dias	18,64	4,07	16,72	6,01	13,65	100,00

3.2 Difração de raios X

As fichas utilizadas na interpretação dos difratogramas dos sistemas cimentícios pozolânicos, com e sem adição de cal hidratada, são as mesmas que foram apresentadas no Apêndice 1 e no Apêndice 2.

3.3 Resistência à compressão

Os corpos-de-prova para o ensaio de resistência à compressão, de dimensão ϕ 5 x 10 cm, foram curados em câmara úmida (umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), capeados com enxofre e rompidos em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, com taxa de aplicação de carga de 330 N/s, na escala de 20 toneladas. Uma rótula de dimensão idêntica ao corpo-de-prova (± 6 cm de diâmetro) foi utilizada para minimizar as cargas excêntricas oriundas dos pratos da prensa, que são de dimensões bastante superiores aos corpos-de-prova ensaiados.

Os resultados de resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI foram apresentados no Apêndice 2.

A Tabela 3.9 apresenta os valores individuais de resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI e cinza volante, moldada na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) de 0,45, nas idades de 1; 3; 7; 28; 56; 91 e 182 dias.

Tabela 3.9 – Resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI e cinza volante, nas diferentes idades.

1 dia		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,11	50,13	50,20	19,79	1,61	8,1
		50,22	50,32				
	CP 02	50,04	50,08	50,08	19,70	1,57	8,0
		49,96	50,25				
	CP 03	50,23	50,29	50,26	19,84	1,62	8,2
		50,18	50,35				

Média:	8,1 MPa
Desvio Padrão:	0,1 MPa
Coeficiente de Variação:	1,2 %

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,23	50,35	50,20	19,79	3,71	18,8
		50,10	50,10				
	CP 02	49,91	50,29	50,20	19,79	3,86	19,5
		50,09	50,50				
	CP 03	50,26	50,10	50,27	19,84	4,04	20,4
		50,22	50,48				

Média:	19,6 MPa
Desvio Padrão:	0,8 MPa
Coeficiente de Variação:	4,1 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,33	50,17	50,26	19,84	5,32	26,8
		50,20	50,33				
	CP 02	50,19	50,13	50,19	19,79	5,22	26,4
		50,25	50,20				
	CP 03	50,04	50,10	50,03	19,65	5,04	25,6
		49,92	50,04				

Média:	26,3 MPa
Desvio Padrão:	0,6 MPa
Coeficiente de Variação:	2,3 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,26	50,01	50,11	19,72	7,46	37,8
		50,08	50,09				
	CP 02	50,25	50,13	50,30	19,87	7,32	36,8
		50,40	50,42				
	CP 03	50,05	50,01	50,02	19,65	6,89	35,1
		50,00	50,02				

Média:	36,6 MPa
Desvio Padrão:	1,4 MPa
Coeficiente de Variação:	3,7 %

56 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,22	50,25	50,21	19,80	8,35	42,2
		50,05	50,31				
	CP 02	50,01	49,96	50,00	19,64	8,07	41,1
		50,02	50,02				
	CP 03	50,24	50,05	50,19	19,78	8,90	45,0
		50,22	50,24				

Média:	42,8 MPa
Desvio Padrão:	2,0 MPa
Coeficiente de Variação:	4,7 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,35	50,09	50,11	19,72	10,27	52,1
		50,01	50,00				
	CP 02	50,21	50,25	50,24	19,83	10,17	51,3
		50,29	50,22				
	CP 03	50,43	50,29	50,32	19,89	9,77	49,1
		50,35	50,21				

Média:	50,8 MPa
Desvio Padrão:	1,6 MPa
Coeficiente de Variação:	3,1 %

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
50% CP V + 50% C. Volante	CP 01	50,15	50,48	50,23	19,81	10,99	55,5
		50,19	50,09				
	CP 02	50,10	50,20	50,14	19,74	10,83	54,9
		50,18	50,07				
	CP 03	50,14	50,23	50,20	19,79	10,51	53,1
		50,21	50,23				

Média:	54,5 MPa
Desvio Padrão:	1,2 MPa
Coeficiente de Variação:	2,3 %

A Tabela 3.10 apresenta os valores individuais de resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI, cinza volante e cal hidratada, moldada na relação água/material cimentício (cimento + cinza volante) de 0,45, nas idades de 1; 3; 7; 28; 56; 91 e 182 dias.

Tabela 3.10 – Resistência à compressão da pasta de cimento CP V – ARI, cinza volante e cal hidratada, nas diferentes idades.

1 dia		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	49,82	50,17	50,07	19,69	2,24	11,4
		50,12	50,18				
	CP 02	50,27	50,17	50,23	19,81	2,32	11,7
		50,16	50,31				
	CP 03	49,99	50,56	50,15	19,75	2,29	11,6
		50,14	49,91				

Média:	11,6 MPa
Desvio Padrão:	0,2 MPa
Coeficiente de Variação:	1,3 %

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	50,17	50,13	50,20	19,79	3,47	17,5
		50,18	50,33				
	CP 02	50,21	50,20	50,15	19,75	3,69	18,7
		50,13	50,04				
	CP 03	50,01	50,27	50,15	19,75	3,63	18,4
		50,20	50,12				

Média:	18,2 MPa
Desvio Padrão:	0,6 MPa
Coeficiente de Variação:	3,4 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	50,21	50,04	50,13	19,74	4,60	23,3
		50,05	50,21				
	CP 02	50,15	50,33	50,19	19,78	4,43	22,4
		50,13	50,14				
	CP 03	50,46	50,25	50,33	19,90	4,36	21,9
		50,34	50,28				

Média:	22,5 MPa
Desvio Padrão:	0,7 MPa
Coeficiente de Variação:	3,1 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	50,16	50,11	50,17	19,77	6,76	34,2
		50,10	50,30				
	CP 02	50,02	50,42	50,15	19,75	6,84	34,6
		50,27	49,90				
	CP 03	50,20	50,58	50,32	19,89	6,93	34,9
		50,23	50,26				

Média:	34,6 MPa
Desvio Padrão:	0,4 MPa
Coeficiente de Variação:	1,0 %

56 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	50,01	50,03	50,01	19,64	8,99	45,8
		49,99	50,01				
	CP 02	50,00	50,02	50,02	19,65	8,69	44,2
		50,02	50,03				
	CP 03	50,01	50,01	50,02	19,65	8,74	44,5
		50,02	50,02				

Média: 44,8 MPa

Desvio Padrão: 0,9 MPa

Coeficiente de Variação: 1,9 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	50,33	50,44	50,33	19,89	9,85	49,5
		50,30	50,23				
	CP 02	50,21	50,27	50,27	19,84	9,44	47,6
		50,26	50,32				
	CP 03	50,10	50,33	50,26	19,84	9,52	48,0
		50,25	50,36				

Média: 48,4 MPa

Desvio Padrão: 1,0 MPa

Coeficiente de Variação: 2,1 %

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
42% CP V + 42% C. Volante + 16% Cal	CP 01	49,87	49,86	49,90	19,55	11,79	60,3
		49,89	49,97				
	CP 02	50,09	49,83	50,02	19,65	11,82	60,1
		50,10	50,07				
	CP 03	50,31	50,24	50,27	19,84	11,96	60,3
		50,24	50,27				

Média: 60,2 MPa

Desvio Padrão: 0,1 MPa

Coeficiente de Variação: 0,2 %

APÊNDICE 4

Concretos

4.1 Resistência à compressão

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de resistência à compressão dos concretos executados com cimento CP V – ARI, nas relações água/material cimentício de 0,35; 0,50 e 0,65, nas idades de 28 e 91 dias.

Tabela 4.1 – Resistência à compressão, aos 28 e 91 dias, dos concretos com cimento CP V – ARI, moldados nas relações água/material cimentício 0,35; 0,50 e 0,65.

a/mc = 0,35

Média:	76,0 MPa
Desvio Padrão:	1,3 MPa
Coefficiente de Variação:	1,6 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,03	10,08	10,06	79,52	60,80	76,5
		10,05	10,09				
	CP 02	9,99	10,14	10,09	79,88	61,60	77,1
		10,13	10,08				
	CP 03	9,99	9,91	10,02	78,78	59,90	76,0
		9,99	10,17				
	CP 04	9,96	10,01	9,99	78,42	58,15	74,2
		9,97	10,03				

a/mc = 0,35

Média:	81,7 MPa
Desvio Padrão:	1,3 MPa
Coefficiente de Variação:	1,7 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,04	10,06	9,99	78,38	62,70	80,0
		9,96	9,90				
	CP 02	10,08	10,11	10,08	79,76	65,95	82,7
		10,07	10,05				
	CP 03	10,03	10,06	10,02	78,81	63,95	81,1
		9,98	10,00				
	CP 04	10,06	10,13	10,06	79,49	65,85	82,8
		10,08	9,97				

a/mc = 0,50

Média:	53,3 MPa
Desvio Padrão:	0,9 MPa
Coefficiente de Variação:	1,6 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	9,92	10,07	9,99	78,34	42,20	53,9
		9,99	9,97				
	CP 02	10,09	10,09	10,09	79,88	42,40	53,1
		10,11	10,05				
	CP 03	10,05	9,95	10,02	78,81	41,10	52,1
		10,02	10,05				
	CP 04	10,05	9,94	10,00	78,54	42,30	53,9
		10,00	10,01				

a/mc = 0,50

Média:	59,3 MPa
Desvio Padrão:	2,0 MPa
Coefficiente de Variação:	3,4 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,10	10,08	10,09	80,00	47,65	59,6
		10,09	10,10				
	CP 02	10,07	10,01	10,06	79,52	48,90	61,5
		10,06	10,11				
	CP 03	9,90	9,93	9,95	77,72	44,00	56,6
		10,01	9,95				
	CP 04	10,01	10,10	10,07	79,64	47,50	59,6
		10,12	10,05				

a/mc = 0,65

Média:	38,5 MPa
Desvio Padrão:	1,6 MPa
Coefficiente de Variação:	4,0 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,02	10,03	10,00	78,58	31,80	40,5
		9,98	9,98				
	CP 02	10,07	10,09	10,07	79,56	30,00	37,7
		10,08	10,02				
	CP 03	10,04	10,07	10,06	79,52	29,35	36,9
		10,06	10,08				
	CP 04	10,06	10,04	10,05	79,37	30,75	38,7
		9,99	10,12				

a/mc = 0,65

Média:	40,9 MPa
Desvio Padrão:	0,4 MPa
Coefficiente de Variação:	1,0 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,02	10,13	10,07	79,60	33,00	41,5
		10,10	10,02				
	CP 02	10,06	9,98	9,99	78,42	32,05	40,9
		9,95	9,98				
	CP 03	10,35	10,12	10,14	80,67	32,75	40,6
		10,10	9,97				
	CP 04	9,97	10,08	9,99	78,30	31,80	40,6
		9,92	9,97				

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de resistência à compressão dos concretos executados com cimento e cinza volante, nas relações água/material cimentício de 0,35; 0,50 e 0,65, nas idades de 28 e 91 dias.

Tabela 4.2 – Resistência à compressão, aos 28 e 91 dias, dos concretos com cimento e cinza volante, moldados nas relações água/material cimentício 0,35; 0,50 e 0,65.

a/mc = 0,35

Média:	55,8 MPa
Desvio Padrão:	2,1 MPa
Coeficiente de Variação:	3,8 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	9,21	10,02	9,85	76,12	42,15	55,4
		10,07	10,08				
	CP 02	9,99	10,08	10,06	79,45	42,25	53,2
		10,11	10,05				
	CP 03	10,04	9,98	10,02	78,78	44,20	56,1
		9,99	10,05				
	CP 04	10,06	10,02	10,04	79,17	46,20	58,4
		10,10	9,98				

a/mc = 0,35

Média:	72,1 MPa
Desvio Padrão:	3,3 MPa
Coeficiente de Variação:	4,6 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,03	10,09	10,05	79,25	58,25	73,5
		10,02	10,04				
	CP 02	10,00	9,98	10,02	78,81	54,55	69,2
		10,12	9,97				
	CP 03	10,03	9,94	10,01	78,70	54,70	69,5
		9,98	10,09				
	CP 04	9,92	9,91	9,99	78,38	59,55	76,0
		10,09	10,04				

a/mc = 0,50

Média:	31,6 MPa
Desvio Padrão:	1,3 MPa
Coefficiente de Variação:	4,2 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,00	10,05	10,07	79,60	25,60	32,2
		10,14	10,08				
	CP 02	9,99	10,09	10,04	79,17	24,15	30,5
		10,05	10,03				
	CP 03	9,99	9,98	10,00	78,54	23,95	30,5
		10,01	10,02				
	CP 04	10,11	10,08	10,08	79,72	26,50	33,2
		10,04	10,07				

a/mc = 0,50

Média:	38,7 MPa
Desvio Padrão:	1,3 MPa
Coefficiente de Variação:	3,2 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,12	10,02	10,07	79,60	32,15	40,4
		10,04	10,09				
	CP 02	10,09	10,02	10,07	79,64	30,05	37,7
		10,06	10,11				
	CP 03	10,09	10,05	10,05	79,37	30,00	37,8
		10,00	10,07				
	CP 04	10,09	10,05	10,07	79,68	30,80	38,7
		10,13	10,02				

a/mc = 0,65

Média:	25,4 MPa
Desvio Padrão:	0,4 MPa
Coefficiente de Variação:	1,4 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	9,98	9,96	9,96	77,83	19,95	25,6
		9,98	9,90				
	CP 02	10,05	10,08	10,04	79,09	19,85	25,1
		10,01	10,00				
	CP 03	9,99	10,04	10,04	79,09	19,85	25,1
		10,00	10,11				
	CP 04	9,88	9,93	9,94	77,60	20,05	25,8
		9,94	10,01				

a/mc = 0,65

Média:	33,5 MPa
Desvio Padrão:	0,9 MPa
Coefficiente de Variação:	2,7 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,25	10,06	10,10	80,16	27,70	34,6
		10,02	10,08				
	CP 02	9,90	9,99	9,99	78,42	25,70	32,8
		10,08	10,00				
	CP 03	10,09	10,14	10,05	79,33	25,95	32,7
		10,07	9,90				
	CP 04	10,06	10,09	10,05	79,33	26,75	33,7
		10,03	10,02				

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de resistência à compressão dos concretos executados com cimento, cinza volante e cal hidratada, nas relações água/material cimentício de 0,35; 0,50 e 0,65, nas idades de 28 e 91 dias.

Tabela 4.3 – Resistência à compressão, aos 28 e 91 dias, dos concretos com cimento, cinza volante e cal hidratada, moldados nas relações água/material cimentício 0,35; 0,50 e 0,65.

a/mc = 0,35

Média:	52,4 MPa
Desvio Padrão:	1,8 MPa
Coeficiente de Variação:	3,4 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,03	10,02	10,01	78,66	39,90	50,7
		9,95	10,03				
	CP 02	10,04	10,01	10,05	79,29	42,75	53,9
		10,05	10,09				
	CP 03	9,96	10,12	10,04	79,17	42,75	54,0
		10,08	10,00				
	CP 04	10,03	9,99	9,99	78,30	39,90	51,0
		9,94	9,98				

a/mc = 0,35

Média:	69,6 MPa
Desvio Padrão:	3,0 MPa
Coeficiente de Variação:	4,4 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,14	9,95	10,02	78,78	58,20	73,9
		10,00	9,97				
	CP 02	9,99	9,99	10,01	78,74	52,60	66,8
		10,02	10,05				
	CP 03	9,93	9,96	10,03	78,97	54,55	69,1
		10,07	10,15				
	CP 04	9,91	9,99	10,03	78,93	54,10	68,5
		10,15	10,05				

a/mc = 0,50

Média:	30,7 MPa
Desvio Padrão:	1,4 MPa
Coefficiente de Variação:	4,6 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,05	10,07	10,04	79,17	24,00	30,3
		9,98	10,06				
	CP 02	10,07	10,04	10,09	80,00	23,15	28,9
		10,10	10,16				
	CP 03	9,92	10,10	10,01	78,74	24,95	31,7
		10,09	9,94				
	CP 04	10,01	9,93	9,99	78,30	25,05	32,0
		10,03	9,97				

a/mc = 0,50

Média:	43,7 MPa
Desvio Padrão:	0,9 MPa
Coefficiente de Variação:	2,1 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,08	10,04	10,07	79,56	34,05	42,8
		10,07	10,07				
	CP 02	10,00	10,08	10,03	79,05	35,40	44,8
		10,12	9,93				
	CP 03	10,06	9,96	10,04	79,13	34,85	44,0
		10,00	10,13				
	CP 04	10,03	9,87	9,94	77,60	33,35	43,0
		10,00	9,86				

a/mc = 0,65

Média:	25,6 MPa
Desvio Padrão:	0,7 MPa
Coefficiente de Variação:	2,6 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	9,89	9,99	10,01	78,62	20,25	25,8
		10,12	10,02				
	CP 02	10,06	10,13	10,05	79,25	20,70	26,1
		9,96	10,03				
	CP 03	10,04	10,09	10,03	79,01	19,40	24,6
		10,00	9,99				
	CP 04	9,98	9,96	10,00	78,46	20,25	25,8
		9,97	10,07				

a/mc = 0,65

Média:	36,1 MPa
Desvio Padrão:	1,3 MPa
Coefficiente de Variação:	3,6 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,17	10,00	10,12	80,40	30,00	37,3
		10,15	10,15				
	CP 02	10,03	10,03	10,08	79,76	29,35	36,8
		10,10	10,15				
	CP 03	9,95	10,03	9,96	77,95	26,85	34,4
		9,92	9,95				
	CP 04	9,91	9,89	9,87	76,55	27,35	35,7
		9,84	9,85				

A Tabela 4.4 apresenta a evolução da resistência à compressão do concreto com cimento CP V – ARI, executado com proporção de mistura para atingir 55 MPa aos 91 dias. A relação água/material cimentício de 0,52 foi estabelecida a partir da curva de Abrams obtida através dos resultados apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.4 – Resistência à compressão, aos 7, 28 e 91 dias, do concreto com cimento CP V – ARI, moldado na relação água/material cimentício 0,52.

a/mc = 0,52

Média:	38,1 MPa
Desvio Padrão:	1,1 MPa
Coeficiente de Variação:	2,9 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,07	10,17	10,03	79,01	29,95	37,9
		9,99	9,89				
	CP 02	9,98	9,96	10,02	78,89	31,65	40,1
		10,07	10,08				
	CP 03	9,91	10,11	10,05	79,33	30,55	38,5
		10,14	10,04				
	CP 04	10,01	9,94	10,00	78,46	29,70	37,9
		10,00	10,03				
	CP 05	10,00	10,10	10,05	79,29	29,45	37,1
		10,03	10,06				
	CP 06	10,11	10,01	10,02	78,81	29,30	37,2
		9,95	10,00				

a/mc = 0,52

Média:	46,1 MPa
Desvio Padrão:	1,2 MPa
Coeficiente de Variação:	2,5 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,05	10,09	10,08	79,72	37,7	47,3
		10,07	10,09				
	CP 02	9,99	10,03	10,04	79,09	36,85	46,6
		10,06	10,06				
	CP 03	10,18	10,03	10,11	80,28	37,95	47,3
		10,06	10,17				
	CP 04	10,22	10,13	10,06	79,52	35,55	44,7
		9,92	9,98				
	CP 05	10,07	10,01	10,04	79,13	35,45	44,8
		9,96	10,11				
	CP 06	9,94	10,00	9,99	78,30	36,10	46,1
		10,02	9,98				

a/mc = 0,52

Média:	54,7 MPa
Desvio Padrão:	1,4 MPa
Coeficiente de Variação:	2,6 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI	CP 01	10,02	9,95	9,98	78,23	43,30	55,4
		10,01	9,94				
	CP 02	9,95	10,05	10,01	78,74	42,70	54,2
		10,09	9,96				
	CP 03	10,14	10,01	10,07	79,56	41,60	52,3
		10,00	10,11				
	CP 04	9,90	10,00	10,00	78,58	42,85	54,5
		10,06	10,05				
	CP 05	10,14	9,96	10,06	79,41	43,90	55,3
		9,98	10,14				
	CP 06	10,11	10,07	10,02	78,85	44,60	56,6
		9,93	9,97				

A Tabela 4.5 apresenta a evolução da resistência à compressão do concreto com cimento e cinza volante, executado com proporção de mistura para atingir 55 MPa aos 91 dias. A relação água/material cimentício de 0,42 foi estabelecida a partir da curva de Abrams obtida através dos resultados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.5 – Resistência à compressão, aos 7, 28 e 91 dias, do concreto com cimento e cinza volante, moldado na relação água/material cimentício 0,42.

a/mc = 0,42

Média:	29,8 MPa
Desvio Padrão:	0,9 MPa
Coeficiente de Variação:	2,9 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,03	10,09	10,10	80,04	24,10	30,1
		10,16	10,10				
	CP 02	10,00	10,07	10,01	78,70	23,75	30,2
		9,99	9,98				
	CP 03	10,03	10,05	10,01	78,74	22,35	28,4
		10,01	9,96				
	CP 04	9,90	9,81	9,89	76,74	23,70	30,9
		9,88	9,95				
	CP 05	10,07	10,05	9,97	78,07	22,95	29,4
		9,93	9,83				
	CP 06	9,99	9,97	10,00	78,58	23,20	29,5
		10,06	9,99				

a/mc = 0,42

Média:	43,0 MPa
Desvio Padrão:	1,0 MPa
Coeficiente de Variação:	2,3 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,02	10,03	10,07	79,60	33,35	41,9
		10,14	10,08				
	CP 02	10,20	10,14	10,10	80,16	35,80	44,7
		9,96	10,11				
	CP 03	10,05	10,04	10,03	78,93	33,70	42,7
		10,01	10,00				
	CP 04	9,93	9,97	10,00	78,54	33,60	42,8
		10,05	10,05				
	CP 05	10,00	10,14	10,08	79,80	33,85	42,4
		10,15	10,03				
	CP 06	9,94	10,06	10,00	78,46	34,10	43,5
		10,03	9,95				

a/mc = 0,42

Média:	54,5 MPa
Desvio Padrão:	1,6 MPa
Coeficiente de Variação:	3,0 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante	CP 01	10,07	10,02	10,04	79,13	45,20	57,1
		10,00	10,06				
	CP 02	10,04	10,08	10,01	78,62	42,55	54,1
		9,99	9,91				
	CP 03	9,98	9,99	9,98	78,27	41,30	52,8
		9,96	10,00				
	CP 04	10,02	9,95	10,02	78,85	43,95	55,7
		9,98	10,13				
	CP 05	10,17	10,08	10,12	80,48	43,35	53,9
		10,05	10,19				
	CP 06	10,04	10,08	10,06	79,52	42,40	53,3
		10,06	10,07				

A Tabela 4.6 apresenta a evolução da resistência à compressão do concreto com cimento, cinza volante e cal hidratada, executado com proporção de mistura para atingir 55 MPa aos 91 dias. A relação água/material cimentício de 0,43 foi estabelecida a partir da curva de Abrams obtida através dos resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.6 – Resistência à compressão, aos 7, 28 e 91 dias, do concreto com cimento, cinza volante e cal hidratada, moldado na relação água/material cimentício 0,43.

a/mc = 0,43

Média:	28,3 MPa
Desvio Padrão:	1,6 MPa
Coefficiente de Variação:	5,8 %

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,02	9,90	10,02	78,81	22,65	28,7
		10,06	10,09				
	CP 02	10,05	10,03	10,09	79,92	24,40	30,5
		10,15	10,12				
	CP 03	9,84	9,91	9,98	78,27	23,20	29,6
		10,09	10,09				
	CP 04	9,94	10,05	10,00	78,50	21,55	27,5
		9,95	10,05				
	CP 05	10,02	10,00	9,99	78,34	20,40	26,0
		9,91	10,02				
	CP 06	10,00	10,06	10,02	78,85	21,60	27,4
		10,05	9,97				

a/mc = 0,43

Média:	45,3 MPa
Desvio Padrão:	2,0 MPa
Coefficiente de Variação:	4,5 %

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,10	10,00	10,07	79,68	36,35	45,6
		10,07	10,12				
	CP 02	10,04	10,05	10,00	78,50	35,90	45,7
		9,97	9,93				
	CP 03	10,01	10,18	10,09	79,92	38,55	48,2
		10,11	10,05				
	CP 04	9,97	10,17	10,08	79,80	34,50	43,2
		10,17	10,01				
	CP 05	10,08	10,04	10,00	78,54	33,65	42,8
		9,92	9,96				
	CP 06	9,95	9,99	9,99	78,42	36,45	46,5
		10,04	9,99				

a/mc = 0,43

Média:	54,9 MPa
Desvio Padrão:	1,6 MPa
Coefficiente de Variação:	2,8 %

91 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm ²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (MPa)
		Base	Topo				
CP V – ARI + Cinza Volante + Cal Hidratada	CP 01	10,16	10,04	10,07	79,56	45,92	57,7
		9,98	10,08				
	CP 02	10,06	9,99	10,01	78,74	43,25	54,9
		9,94	10,06				
	CP 03	9,97	9,99	10,00	78,54	43,25	55,1
		10,03	10,01				
	CP 04	10,04	10,04	10,05	79,25	42,55	53,7
		10,00	10,10				
	CP 05	10,05	10,16	10,13	80,52	42,85	53,2
		10,19	10,10				
	CP 06	10,11	10,07	10,08	79,84	43,95	55,0
		10,07	10,08				

4.2 Pré-Condicionamento segundo a RILEM TC 116 – PCD

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros do pré-condicionamento do concreto executado com cimento CP V – ARI.

Tabela 4.7 – Conteúdo total de água evaporável e concentração de equilíbrio intermediário de umidade do concreto de cimento CP V – ARI.

Conteúdo total de água evaporável

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,5 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (saturado)	1299,1	---
1ª leitura	1248,1	51,0
2ª leitura	1243,3	4,8
3ª leitura	1242,6	0,7
4ª leitura	1242,3	0,3
5ª leitura	1242,4	0,1
6ª leitura	1242,4	0,0
7ª leitura	1242,7	0,3
8ª leitura	1242,7	0,0
9ª leitura	1242,5	0,1
10ª leitura (m _{final})	1242,5	0,1

$$W_e = m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}$$

$$W_e = 56,6 \text{ gramas}$$

$$w_e = (W_e / m_{\text{final}})$$

$$w_e = 0,04559$$

Concentração de equilíbrio intermediário de umidade

Climatização: 75% U.R. e 20° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (após cura)	510,0	---
1ª leitura	508,7	1,3
2ª leitura	508,5	0,1
3ª leitura	508,5	0,1
4ª leitura	508,5	0,1
5ª leitura	508,5	0,0
6ª leitura (m _{e, 75})	508,6	0,0

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
1ª leitura	496,2	12,4
2ª leitura	495,6	0,6
3ª leitura	495,5	0,1
4ª leitura	495,3	0,2
5ª leitura	495,4	0,0
6ª leitura	495,3	0,1
7ª leitura	495,3	0,0
8ª leitura	495,3	0,0
9ª leitura (m _{final})	495,3	0,0

$$W_{e, 75} = m_{e, 75} - m_{\text{final}}$$

$$W_{e, 75} = 13,3 \text{ gramas}$$

$$w_{e, 75} = (W_{e, 75} / m_{\text{final}})$$

$$w_{e, 75} = 0,02683$$

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros do pré-condicionamento do concreto executado com cimento e cinza volante.

Tabela 4.8 – Conteúdo total de água evaporável e concentração de equilíbrio intermediário de umidade do concreto de cimento e cinza volante.

Conteúdo total de água evaporável

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,5 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (saturado)	1258,5	---
1ª leitura	1220,7	37,8
2ª leitura	1209,8	10,9
3ª leitura	1204,0	5,8
4ª leitura	1197,2	6,8
5ª leitura	1194,7	2,6
6ª leitura	1191,7	3,0
7ª leitura	1191,4	0,3
8ª leitura	1191,8	0,4
9ª leitura	1191,5	0,3
10ª leitura	1191,1	0,4
11ª leitura	1191,0	0,1
12ª leitura	1191,0	0,0
13ª leitura (m _{final})	1190,89	0,1

$$W_e = m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}$$

→

$$W_e = 67,6 \text{ gramas}$$

$$w_e = (W_e / m_{\text{final}})$$

→

$$w_e = 0,05677$$

Concentração de equilíbrio intermediário de umidade

Climatização: 75% U.R. e 20° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (após cura)	510,0	---
1ª leitura	505,2	4,8
2ª leitura	505,0	0,2
3ª leitura	504,9	0,0
4ª leitura	504,9	0,0
5ª leitura	505,1	0,2
6ª leitura (m _{e, 75})	505,1	0,0

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
1ª leitura	493,7	11,4
2ª leitura	493,9	0,2
3ª leitura	493,3	0,6
4ª leitura	493,4	0,2
6ª leitura (m _{final})	493,4	0,0

$$W_{e, 75} = m_{e, 75} - m_{\text{final}}$$

→

$$W_{e, 75} = 11,6 \text{ gramas}$$

$$w_{e, 75} = (W_{e, 75} / m_{\text{final}})$$

→

$$w_{e, 75} = 0,02350$$

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros do pré-condicionamento do concreto executado com cimento, cinza volante e cal hidratada.

Tabela 4.9 – Conteúdo total de água evaporável e concentração de equilíbrio intermediário de umidade do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.

Conteúdo total de água evaporável

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,5 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (saturado)	1199,7	---
1ª leitura	1158,8	40,9
2ª leitura	1151,0	7,8
3ª leitura	1141,9	9,1
4ª leitura	1138,5	3,4
5ª leitura	1135,1	3,4
6ª leitura	1134,8	0,3
7ª leitura	1135,1	0,3
8ª leitura	1134,8	0,3
9ª leitura	1134,5	0,3
10ª leitura	1134,4	0,1
11ª leitura	1134,4	0,0
12ª leitura (m _{final})	1134,3	0,1

$$W_e = m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}$$

→

$$W_e = 65,4 \text{ gramas}$$

$$w_e = (W_e / m_{\text{final}})$$

→

$$w_e = 0,05765$$

Concentração de equilíbrio intermediário de umidade

Climatização: 75% U.R. e 20° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
Massa inicial (após cura)	510,0	---
1ª leitura	506,0	4,0
2ª leitura	504,8	1,1
3ª leitura	505,2	0,4
4ª leitura	505,4	0,2
5ª leitura	505,5	0,2
6ª leitura	505,7	0,2
7ª leitura	505,8	0,1
8ª leitura	505,8	0,0
9ª leitura	505,9	0,1
10ª leitura	506,0	0,1
11ª leitura	506,1	0,1
12ª leitura (m _{e, 75})	506,2	0,1

Secagem em estufa a 105° C - PRECISÃO de 0,1 gramas em intervalo de 24 horas

Leituras	Massa (gramas)	Varição de massa (gramas)
1ª leitura	497,7	8,0
2ª leitura	497,6	0,1
3ª leitura	497,7	0,1
4ª leitura	497,4	0,3
5ª leitura	497,3	0,1
6ª leitura	497,4	0,1
7ª leitura	497,3	0,1
8ª leitura	497,4	0,1
9ª leitura (m _{final})	497,4	0,0

$$W_{e, 75} = m_{e, 75} - m_{\text{final}}$$

→

$$W_{e, 75} = 8,8 \text{ gramas}$$

$$w_{e, 75} = (W_{e, 75} / m_{\text{final}})$$

→

$$w_{e, 75} = 0,01773$$

4.3 Porosidade das camadas do cobrimento

As curvas de distribuição discreta de diâmetro dos poros nas diferentes camadas em relação à superfície do concreto são apresentadas, comparativamente, nas Figuras subsequentes.

Figura 4.1 – Distribuição discreta do diâmetro dos poros na primeira camada dos concretos, a 91 dias de idade.

Figura 4.2 – Distribuição discreta do diâmetro dos poros na segunda camada dos concretos, a 91 dias de idade.

Figura 4.3 – Distribuição discreta do diâmetro dos poros na terceira camada dos concretos, a 91 dias de idade.

Figura 4.4 – Distribuição discreta do diâmetro dos poros na quarta camada dos concretos, a 91 dias de idade.

Figura 4.5 – Distribuição discreta do diâmetro dos poros na camada central dos concretos, a 91 dias de idade.

4.4 Termogravimetria das camadas do cobrimento

A Tabela 4.10 apresenta os resultados termogravimétricos, na base de não voláteis, das diferentes camadas do concreto de cimento CP V – ARI. Estes resultados foram usados para as representações gráficas apresentadas no Capítulo 7.

Tabela 4.10 – Perdas de massa das diferentes camadas do cobrimento do concreto executado com cimento CP V – ARI, corrigidas na base de não voláteis, aos 91 dias de idade.

Concreto CP V – ARI 91 dias		Água Combinada (%)	Hidróxido de cálcio (%) [*]		Carbonato de cálcio (%) [#]		Perda de massa (%)
			Água	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1ª Camada	Amostra 1	3,99	1,42	5,82	1,89	4,29	7,30
	Amostra 2	3,95	1,25	5,14	2,51	5,70	7,71
	Amostra 3	4,18	1,60	6,58	2,31	5,25	8,10
	Amostra 4	3,92	1,08	4,46	2,40	5,44	7,40
2ª Camada	Amostra 1	5,17	1,82	7,48	1,30	2,95	8,28
	Amostra 2	4,90	1,67	6,87	1,59	3,61	8,15
	Amostra 3	4,50	1,67	6,87	1,64	3,72	7,81
3ª Camada	Amostra 1	5,42	1,80	7,41	1,41	3,21	8,64
	Amostra 2	4,88	1,65	6,79	1,43	3,23	7,96
4ª Camada	Amostra 1	5,02	1,74	7,15	1,30	2,94	8,06
	Amostra 2	4,87	1,64	6,75	1,52	3,46	8,04
Centro	Amostra 1	5,29	1,80	7,40	1,38	3,13	8,47

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

A Tabela 4.11 apresenta os resultados termogravimétricos, na base de não voláteis, das diferentes camadas do concreto de cimento e cinza volante.

Tabela 4.11 – Perdas de massa das diferentes camadas do cobrimento do concreto executado com cimento e cinza volante, corrigidas na base de não voláteis, aos 91 dias de idade.

Concreto CP V + CV 91 dias		Água Combinada (%)	Hidróxido de cálcio (%) [*]		Carbonato de cálcio (%) [#]		Perda de massa (%)
			Água	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1ª Camada	Amostra 1	3,01	0,67	2,75	2,59	5,89	6,27
	Amostra 2	2,80	0,39	1,62	3,32	7,54	6,52
	Amostra 3	2,96	0,41	1,66	3,22	7,31	6,59
2ª Camada	Amostra 1	3,85	0,81	3,31	1,46	3,32	6,12
	Amostra 2	3,58	0,80	3,31	1,46	3,32	5,84
	Amostra 3	3,98	0,78	3,19	1,65	3,74	6,41
	Amostra 4	3,72	0,79	3,26	1,26	2,86	5,78
3ª Camada	Amostra 1	4,08	0,79	3,23	1,37	3,11	6,24
	Amostra 2	3,86	0,72	2,96	1,29	2,93	5,88
4ª Camada	Amostra 1	3,83	0,73	3,00	1,33	3,03	5,90
	Amostra 2	3,97	0,72	2,96	1,28	2,91	5,98
Centro	Amostra 1	3,86	0,75	3,09	1,33	3,03	5,94

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

A Tabela 4.12 apresenta os resultados termogravimétricos, na base de não voláteis, das diferentes camadas do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.

Tabela 4.12 – Perdas de massa das diferentes camadas do cobrimento do concreto executado com cimento, cinza volante e cal hidratada, corrigidas na base de não voláteis, aos 91 dias de idade.

Concreto CP V + CV + Cal 91 dias		Água Combinada (%)	Hidróxido de cálcio (%) [*]		Carbonato de cálcio (%) [#]		Perda de massa (%)
			Água	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1ª Camada	Amostra 1	3,05	1,32	5,42	2,04	4,64	6,42
	Amostra 2	2,90	0,99	4,09	3,09	7,02	6,99
	Amostra 3	2,94	1,18	4,84	2,97	6,73	7,09
	Amostra 4	3,78	1,34	5,51	3,90	8,86	9,03
2ª Camada	Amostra 1	3,34	1,30	5,33	1,74	3,96	6,38
	Amostra 2	3,38	1,24	5,11	1,70	3,86	6,33
	Amostra 3	3,01	1,27	5,23	1,70	3,86	5,98
3ª Camada	Amostra 1	3,48	1,28	5,25	1,73	3,92	6,48
	Amostra 2	3,67	1,25	5,13	1,72	3,90	6,63
4ª Camada	Amostra 1	3,84	1,30	5,36	1,80	4,08	6,94
	Amostra 2	3,90	1,14	4,69	1,60	3,63	6,64
Centro	Amostra 1	4,01	1,19	4,87	1,63	3,71	6,83
	Amostra 2	3,69	0,95	3,89	1,72	3,91	6,36

^{*} Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x [massa molecular do Ca(OH)₂ / massa molecular da H₂O]

Ca(OH)₂ = % de H₂O combinada como Ca(OH)₂ x 4,11

[#] CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x [massa molecular do CaCO₃ / massa molecular do CO₂]

CaCO₃ = % de CO₂ como CaCO₃ x 2,27

4.4 Resíduo insolúvel das camadas do cobrimento

A Tabela 4.13 apresenta os resultados de resíduo insolúvel obtidos nas diferentes camadas do concreto de cimento CP V – ARI.

Tabela 4.13 – Resíduo insolúvel nas argamassas das diferentes camadas do cobrimento do concreto de cimento CP V – ARI, e teor de material ligante nas respectivas camadas.

Concreto – CP V – ARI 91 dias		Resíduo Insolúvel (%)	Ligante (%)	
1ª Camada	Amostra 1		22,5	21,9
	Amostra 2	78,7	21,3	
2ª Camada	Amostra 1	79,1	20,9	22,2
	Amostra 2	76,6	23,4	
3ª Camada	Amostra 1	80,0	20,0	21,3
	Amostra 2	77,5	22,5	
4ª Camada	Amostra 1	79,8	20,2	21,0
	Amostra 2	78,3	21,7	
Centro		75,8	24,2	24,2

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de resíduo insolúvel obtidos nas diferentes camadas do concreto de cimento e cinza volante.

Tabela 4.14 – Resíduo insolúvel nas argamassas das diferentes camadas do cobrimento do concreto de cimento e cinza volante, e teor de material ligante nas respectivas camadas.

Concreto – CP V + CV 91 dias		Resíduo Insolúvel (%)	Ligante (%)	
1ª Camada	Amostra 1	83,5	16,5	16,5
	Amostra 2	---	---	
2ª Camada	Amostra 1	82,0	18,0	17,9
	Amostra 2	82,3	17,7	
3ª Camada	Amostra 1	81,5	18,5	17,4
	Amostra 2	83,7	16,3	
4ª Camada	Amostra 1	83,7	16,3	16,8
	Amostra 2	82,8	17,2	
Centro	Amostra 1	81,9	18,1	18,1

A Tabela 4.15 apresenta os resultados de resíduo insolúvel obtidos nas diferentes camadas do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada.

Tabela 4.15 – Resíduo insolúvel nas argamassas das diferentes camadas do cobrimento do concreto de cimento, cinza volante e cal hidratada, e teor de material ligante nas respectivas camadas.

Concreto – CP V + CV + Cal 91 dias		Resíduo Insolúvel (%)	Ligante (%)	
1ª Camada	Amostra 1	82,4	17,6	17,3
	Amostra 2	83,1	16,9	
2ª Camada	Amostra 1	82,7	17,3	17,7
	Amostra 2	81,9	18,1	
3ª Camada	Amostra 1	80,0	20,0	19,2
	Amostra 2	81,6	18,4	
4ª Camada	Amostra 1	82,1	17,9	18,5
	Amostra 2	81,0	19,0	
Centro	Amostra 1	80,7	19,3	19,3