

**Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura**

Matheus Henrique Gomes de Medeiros

**IMPACTO DO USO DE ADITIVOS ACELERADORES DE
HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A BASE
DE ALCANOLAMINAS EM CIMENTOS PORTLAND COM
DIFERENTES TEORES DE CINZA VOLANTE**

Porto Alegre
2022

MATHEUS HENRIQUE GOMES DE MEDEIROS

**IMPACTO DO USO DE ADITIVOS ACELERADORES DE
HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A BASE
DE ALCANOLAMINAS EM CIMENTOS PORTLAND COM
DIFERENTES TEORES DE CINZA VOLANTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Profª. Ana Paula Kirchheim
Dra. Pela UFRGS, Brasil
Orientador

Márlon Augusto Longhi
Dr. pela UFGRS, Brasil
Coorientador

Porto Alegre
2022

MATHEUS HENRIQUE GOMES DE MEDEIROS

**IMPACTO DO USO DE ADITIVOS ACELERADORES DE
HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A BASE
DE ALCANOLAMINAS EM CIMENTOS PORTLAND COM
DIFERENTES TEORES DE CINZA VOLANTE**

Prof^a. Ana Paula Kirchheim
Dr. pela UFRGS, Brasil
Orientadora

Márlon Augusto Longhi
Dr. pela UFRGS, Brasil
Coorientador

Prof^a. Ângela Moura Danilevicz
Coordenador PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Maristela Gomes da Silva (Universidade Federal do Espírito Santo)
Dra. pela Universidade de São Paulo, Brasil

Prof. Juarez Hoppe Filho (Universidade Federal do Oeste da Bahia)
Dr. pela Universidade de São Paulo, Brasil

Prof^a. Mônica Regina Garcez (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Me. Seiiti Suzuki (InterCement)
Mestre pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, tenho que agradecer a Deus, por ter me guiado durante toda essa trajetória, me enchendo de fé, perseverança, força e foco.

À minha mãe e meu pai, por serem sempre minha fonte de inspiração para nunca desistir dos meus sonhos, independente de quão difícil ele pareça. Obrigado, por estarem sempre ao meu lado, me dando força, apoio e carinho, apesar de qualquer distância. Também, agradeço aos meus irmãos, Samuel e Ana Luiza, e minhas tias, Suzana e Socorro, por sempre acreditarem no meu potencial.

Aos meus amigos, que foram minha segunda família em Porto Alegre. Só quem vive longe da família, sabe o quanto amizades verdadeiras são essenciais. Então, não posso deixar de citar cada um e agradecer pelos abraços, quando eu tive medo ou saudade de casa; e por estarem ao meu lado comemorarem todas as vitórias e me fortalecendo nas dificuldades. Portanto, esse obrigado em especial vai para a Thaís, Lucas Py, Rayara, Muriel, Ana Luiza, Ana Rita, Victor Hugo, Mayara, José, Micael, Marina e Camila.

Também não posso deixar de agradecer aos meus amigos de Belém, que apesar da distância sempre se fizeram presentes - Raíssa, Ana Paula e Gabriella.

À minha orientadora, Ana Paula Kirchheim, e meu coorientador, Márlon Longhi, por toda orientação, atenção, auxílio e transmissão de conhecimento científico e profissional.

Ao grupo LINCE, cimentícios, que sempre levarei no coração e agradeço por me mostrarem a importância do companheirismo e do trabalho em equipe na vida acadêmica. Em especial ao Lucas Py, Rayara Pinto e Muriel Froener, por serem parte dessa dissertação. Confesso, que ter vocês ao meu lado fazendo os ensaios incansavelmente, me ensinando alguma técnica a qual eu não dominava ou me incentivando a nunca desistir, foi essencial para eu chegar até aqui.

À indústria, ao Suzuki e sua equipe pela doação dos insumos para execução do estudo, por cederem o laboratório para a realização dos ensaios e pelas trocas realizadas ao longo deste projeto. Além de fomentarem minha bolsa durante o mestrado.

Aos professores do NORIE em especial, às professoras Ângela e Denise pela disponibilidade de acesso ao LAMTAC para o desenvolvimento de grande parte dos experimentos, bem como pela troca de conhecimento.

Aos técnicos do LAMTAC, Airton e Ari, por estarem sempre a disposição para auxiliar na execução dos diversos ensaios.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC – UFSC) pelas análises de reometria rotacional.

“O mais competente não discute, domina a sua ciência e
cala-se.”

(Voltaire)

RESUMO

MEDEIROS, M. H. G. **Impacto do uso de aditivos aceleradores de hidratação e resistência à compressão a base de alcanolaminas em cimentos Portland com diferentes teores de cinza volante.** 2022. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

O uso de subprodutos industriais como materiais cimentícios suplementares (MCS) vem sendo uma estratégia viável para a redução dos impactos atrelados à produção do cimento, seja pela redução das emissões de gases do efeito estufa (GEEs) durante a produção, ou até mesmo pela diminuição de extração excessiva de matéria prima. O consumo e comercialização de cimentos Portland com adições vem crescendo nos últimos anos, principalmente, devido ao bom desempenho em detrimento a cimentos isentos de adições e o menor impacto ambiental vinculado à sua produção. No entanto, o teor de substituição do clínquer por cinza volante (CV) tem sido limitado, em virtude da baixa reatividade e resistência à compressão inicial, para atender os limites mínimos exigidos por norma. Assim, o presente trabalho avaliou o uso de aditivos aceleradores de hidratação e resistência à compressão (TEA (Trietanolamina), TIPA (Triisopropanolamina) e um produto comercial em cimentos Portland com 10%, 15%, 30% e 50% de cinza volante. Para isso, foram produzidos quatro cimentos Portland, compostos por clínquer, gipsita, cinza volante e lama de cal, fonte alternativa ao calcário. A partir das análises de termogravimetria, os cimentos com maiores teores de CV apresentaram maior formação de AFm e os aditivos promoveram um maior consumo da portlandita em todas as idades. Com relação a calorimetria isotérmica, o incremento de CV proporcionou o aumento do período de indução e do tempo de pega, além da redução do calor acumulado e fluxo de calor dos cimentos; no entanto, ao adicionar os aditivos não houve mudança significativa na hidratação dos cimentos. A trabalhabilidade dos cimentos melhorou com o incremento de CV e os cimentos com 30% apresentaram maior tensão de escoamento e viscosidade equivalente, independente do aditivo utilizado. Por fim, a resistência à compressão dos cimentos foi reduzida com o acréscimo de cinza volante, porém a adição de aceleradores não promoveu ganho significativo de resistência à compressão.

Palavras-chave: Cimento Portland. Cinza volante. Aditivo acelerador. Reologia. Cinética de hidratação. Desempenho mecânico.

ABSTRACT

MEDEIROS, M. H. G. **Impact of alkanolamine based accelerator admixtures on fly ash blended cements.** 2022. Dissertation Master's in Civil Engineering – Postgraduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

The use of industrial by-products as supplementary cementitious materials (SCM) has been a viable strategy to reduce the negative impacts related to cement manufacture, either by reducing emissions of greenhouse gases (GHG) during production, or even by reducing the excessive extraction of raw materials. The consumption and marketing of blended cements with admixtures (CP II, CP IV and CP V) has been growing in recent years due to their good performance and lower environmental impact compared to cements without any SCM. However, the replacement content of clinker by fly ash (FA) has been limited, due to the low reactivity and compressive strength at early ages in terms of minimum normative requirements. This study evaluated the use of chemical admixtures (TEA (Triethanolamine), TIPA (Triisopropanolamine), and a commercial product) to accelerate cement hydration and enhance compressive strength in Portland cements with 10%, 15%, 30% and 50% of clinker substitution by fly ash. Thus, four cements mixtures were produced with clinker, gypsum, fly ash and lime mud, an alternative source to limestone. The results from the thermogravimetry analyses showed the higher FA content, more AFm phases were formed, and more portlandite was consumed in the mixtures with chemical admixtures at all ages. Regarding isothermal calorimetry, the increase in fly ash led to an extension of the induction period and setting time, as well as a reduction in the accumulated heat and heat flow of the cements. However, the addition of additives did not result in a significant change in the hydration of the cements. The workability of the cements improved with the increase in fly ash, and the cements with 30% fly ash showed higher yield stress and equivalent viscosity, regardless of the additive used. Finally, the compressive strength of the cements decreased with the addition of fly ash, but the inclusion of accelerators did not significantly enhance compressive strength..

Palavras-chave: Portland cement. Fly ash. Accelerator admixture. Rheology. Hydration kinetics. Mechanical performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Redução de emissões diretas de CO ₂ por estratégia de mitigação.....	14
Figura 2 - Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland em hidratação. A: dissolução inicial, B: período de indução, C: período de aceleração, D: período de desaceleração e E: hidratação secundária do aluminato.	23
Figura 3 - Distribuição geográfica de indústrias de papel e celulose pelo Brasil.....	29
Figura 4 – Difratoograma de raio-X da lama de cal	30
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da lama de cal.....	31
Figura 6 - Difratoograma de raio-x da cinza volante.....	34
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante com diferentes morfologias: esfera lisa (a), plenosfera (b) e cenosfera (c).....	35
Figura 8 – Matriz do programa experimental.....	43
Figura 9 - Representação esquemática da rotina aplicada.	57
Figura 10 - Comparação da representação dos dados coletados pelos modelos Birgham e Herschel-Bulkley (tensão e taxa de cisalhamento).....	58
Figura 11 - Ensaio de reatividade R ₃ , expresso em calor acumulado em 60 horas.	60
Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica das matérias-primas constituintes dos cimentos.....	62
Figura 13 - Difratoogramas das matérias-primas entre as posições angulares 10-50 2θ (°): (a) lama calcítica (b) cinza volante (c) gipsita (d) clínquer Portland.....	63
Figura 14 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento com uso de aditivo – Fluxo de calor em mW/g de cimento e calor acumulado em J/g. a) aditivo TEA; b) aditivo TIPA.	64
Figura 15 - Resistência à compressão axial das pastas com cimentos CPIV-32 RS sem e com uso de aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.....	65
Figura 16 - Curva de distribuição granulométrica dos cimentos produzidos nessa pesquisa...	68
Figura 17 - Curva TG/DTG das pastas de cimento sem e com aditivo nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.....	69
Figura 18 - Teor de água combinada e o teor de Portlandita nos cimentos sem adição de aditivo. a) Água combinada determinada a partir da perda de massa entre 40 °C e 550 °C; b) Conteúdo de portlandita (CH) determinado pelo método da tangente.....	70
Figura 19 - Teor de água quimicamente ligada e teor de portlandita das misturas referência e contendo adições dos aditivos TEA, TIPA e COM nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	72

Figura 20 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimentos sem uso de aditivo – Fluxo de calor em mW/g de cimento.	75
Figura 21 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento sem uso de aditivo – Calor acumulado em J/g de cimento.	75
Figura 22 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g de cimento. a) Cimento CPV10CV; b) Cimento CPV15CV; c) Cimento CPIV30CV; d) Cimento CPIV50CV.	78
Figura 23 -Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Calor acumulado em J/g de cimento. a) Cimento CPV10CV; b) Cimento CPV15CV; c) Cimento CPIV30CV; d) Cimento CPIV50CV	79
Figura 24 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g e calor acumulado em J/g dos cimentos CPV. a) Referência; b) Aditivo TEA; c) Aditivo TIPA; d) Aditivo COM.	82
Figura 25 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g e calor acumulado em J/g dos cimentos CPIV. a) Referência; b) Aditivo TEA; c) Aditivo TIPA; d) Aditivo COM.	84
Figura 26 - Tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente das pastas de cimento CPV (10 e 15 CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).	86
Figura 27 - Tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente das pastas de cimento CPIV (30 e 50CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).	86
Figura 28 - Área de histerese das pastas de cimento CPV e CPIV (10, 15, 30 e 50 CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).	89
Figura 29 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPV sem aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.	90
Figura 30 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPIV sem aditivo acelerador nas idades de 3, 7 e 28 dias.	90
Figura 31 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPV com uso aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.	92
Figura 32 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador nas idades de 3, 7 e 28 dias.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do cimento Portland brasileiro	20
Tabela 2 - Composição química da lama de cal.	30
Tabela 3 – Composição química das cinzas volantes classe C e F.....	34
Tabela 4 - Caracterização físico-química do cimento CPIV-32 RS.....	46
Tabela 5 - Dosagem dos materiais empregados nas misturas do piloto.	46
Tabela 6 - Rotina da fundição de materiais em pastilhas fundidas para análise de fluorescência de raio-X.....	48
Tabela 5 - Formulação dos cimentos	52
Tabela 8 - Rotina da reometria de placas aplicada às pastas de cimento com acelerador.....	57
Tabela 9 - Ajuste dos modelos de Birgham e Herschel-Bulkley aos dados coletados por reometria de placas.	59
Tabela 10 - Resultados relativos à caracterização físico-química das matérias-primas.....	61
Tabela 11 - Caracterização físico-química dos cimentos produzidos nesta pesquisa.	67
Tabela 12 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica.....	76
Tabela 13 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação da amostra referência com as com aditivos aceleradores.....	80
Tabela 14 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação entre cimentos da classe CPV com diferentes aditivos aceleradores.	83
Tabela 15 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação entre cimentos da classe CPIV com diferentes aditivos aceleradores.	84
Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV sem uso de aditivo.	90
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV sem uso de aditivo.....	91
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV com uso de aditivo acelerador.....	92
Tabela 19 - Análise de comparação de médias dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV com uso de aditivo acelerador. Teste de Tukey.	94
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador.....	95
Tabela 21 - Análise de comparação de médias dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador. Teste de Tukey.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\$ ou \bar{S} : Sulfato	D_{v50} : Diâmetro a 50% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas	D_{v90} : Diâmetro a 90% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume
AFm: Monossulfato de alumínio hidratado	EE: Escola de Engenharia
Aft: Etringita	F, Fe_2O_3 : Óxido férrico
Al_2O_3 : Óxido de alumínio	FRX: Fluorescência de raios-X
AMN: Asociación Mercosur de Normalización	GEE: Gases do efeito estufa
ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil)	H: H_2O
ARI: Alta resistência inicial	IBÁ : Indústria Brasileira de Árvores
ASTM: American Society for Testing and Materials	IEA: International Energy Agency
BET: Brunauer-Emmet-Teller	LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos.
BRACELPA: Associação Brasileira de Celulose e Papel	LAMTAC: Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído.
BW: Água quimicamente ligada	LC: Lama de cal ou calcítica
C: Óxido de cálcio	LINCE: Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes
C_2S : Silicato dicálcico	MCS: Materiais cimentícios suplementares
C_3A : Aluminato tricálcico	MCTI: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
C_3S : Silicato tricálcico	MgO: Óxido de magnésio (periclásio)
C_4AF : Ferroaluminato tetracálcico	NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Construção
$Ca(OH)_2$: Hidróxido de cálcio, portlandita	PF: Perda ao fogo
$CaCO_3$: Carbonato de cálcio	PPGCI: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura
CaO: Óxido de cálcio	REF: Referência
$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$: Sulfato de cálcio (hemidrato)	RS: Resistente a sulfatos
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$: Sulfato de cálcio dihidratado (gipsita)	SiO_2 : Dióxido de silício
$CaSO_4$: Sulfato de cálcio (anidrita)	SNIC: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (Brasil)
CGTEE: Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	SO_3 : Trióxido de enxofre
CH: Hidróxido de cálcio, portlandita	TEA: Trietanolamina
CO_2 : Dióxido de carbono	TG: Termogravimetria
COM: Aditivo acelerador de hidratação e resistência comercial	TIPA: Triisopropanolamina
CP: Cimento Portland	UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
C-S-H: Silicato de cálcio hidratado	WBCSD: World Business Council for Sustainable
CV: Cinza Volante	
D_m : Diâmetro médio	
D_{v10} : Diâmetro a 10% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS DA PESQUISA	17
1.2	LIMITAÇÕES	17
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CIMENTO PORTLAND	19
2.1.1.1	Processo de produção	19
2.2	CIMENTOS COM ADIÇÃO DE MCS.....	20
2.2.1	Clínquer.....	21
2.2.2	Fonte de sulfato de cálcio	25
2.2.3	Materiais carbonáticos.....	26
2.2.3.1	Origem da lama de cal.....	27
2.2.3.2	Características físico-químicas.....	29
2.2.3.3	Utilização da lama de cal.....	31
2.2.4	Cinza volante.....	32
2.2.4.1	Disponibilidade no Brasil.....	32
2.2.4.2	Caracterização físico-química	33
2.2.4.3	Reação pozolânica	35
2.2.4.4	Impacto da cinza volante na hidratação do cimento Portland.....	36
2.3	ADITIVOS ACELERADORES DE HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA	
	37	
2.3.1	Sais inorgânicos	37
2.3.2	Compostos orgânicos.....	39
2.4	LACUNAS DO CONHECIMENTO	41
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	42
3.1	FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	43
3.1.1	MATERIAIS.....	44
3.1.1.1	Clínquer	44
3.1.1.2	Gipsita Natural	44
3.1.1.3	Cinza volante.....	44

3.1.1.4	Lama calcítica ou lama de cal	45
3.1.1.5	Areia	45
3.1.1.6	Aditivos aceleradores e otimização do teor de uso	45
3.1.2	MÉTODOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS	
ANIDRAS		47
3.1.2.1	Perda ao fogo (PF).....	47
3.1.2.2	Fluorescência de raio-X (FRX)	47
3.1.2.3	Difração de raio-X.....	48
3.1.2.4	Massa específica.....	49
3.1.2.5	Área superficial – Método de BET.....	49
3.1.2.6	Granulometria à laser	50
3.1.2.7	Termogravimetria (TG e DTG).....	51
3.1.2.8	Ensaio de reatividade por R ³	51
3.2	FASE 2 - COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	
	COM DIFERENTES TEORES DE CV	51
3.2.1	Métodos utilizados para caracterização dos cimentos anidros	53
3.2.1.1	Perda ao fogo (PF).....	53
3.2.1.2	Fluorescência de raio-X.....	53
3.2.1.3	Área superficial – Método de Blaine e BET	53
3.2.1.4	Granulometria à laser	53
3.2.1.5	Massa específica.....	54
3.3	FASE 3 - AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E	
	RESISTÊNCIA DOS CIMENTOS COM ADITIVOS ACELERADORES	54
3.3.1	Técnicas utilizadas para análise das misturas hidratadas (pastas)	54
3.3.1.1	Termogravimetria (TG e DTG).....	54
3.3.1.2	Calorimetria isotérmica	55
3.3.1.3	Reometria rotacional	56
3.3.2	Técnica realizada em argamassa	59
3.3.2.1	Resistência à compressão	59
4	RESULTADOS	60
4.1	FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	60
4.1.1	Otimização do aditivo acelerador utilizando cimento comercial CP IV-32 RS ..	63

4.2	FASE 2 – COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS COM DIFERENTES TEORES DE CV	66
4.3	FASE 3 – AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E RESISTÊNCIA DOS CIMENTOS COM ADITIVOS ACELERADORES	68
4.3.1	Termogravimetria	68
4.3.2	Calorimetria isotérmica	74
4.3.3	Reometria rotacional.....	85
4.3.4	Resistência à compressão axial.....	89
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
5.1	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	98
APÊNDICE A - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM ARGAMASSAS		

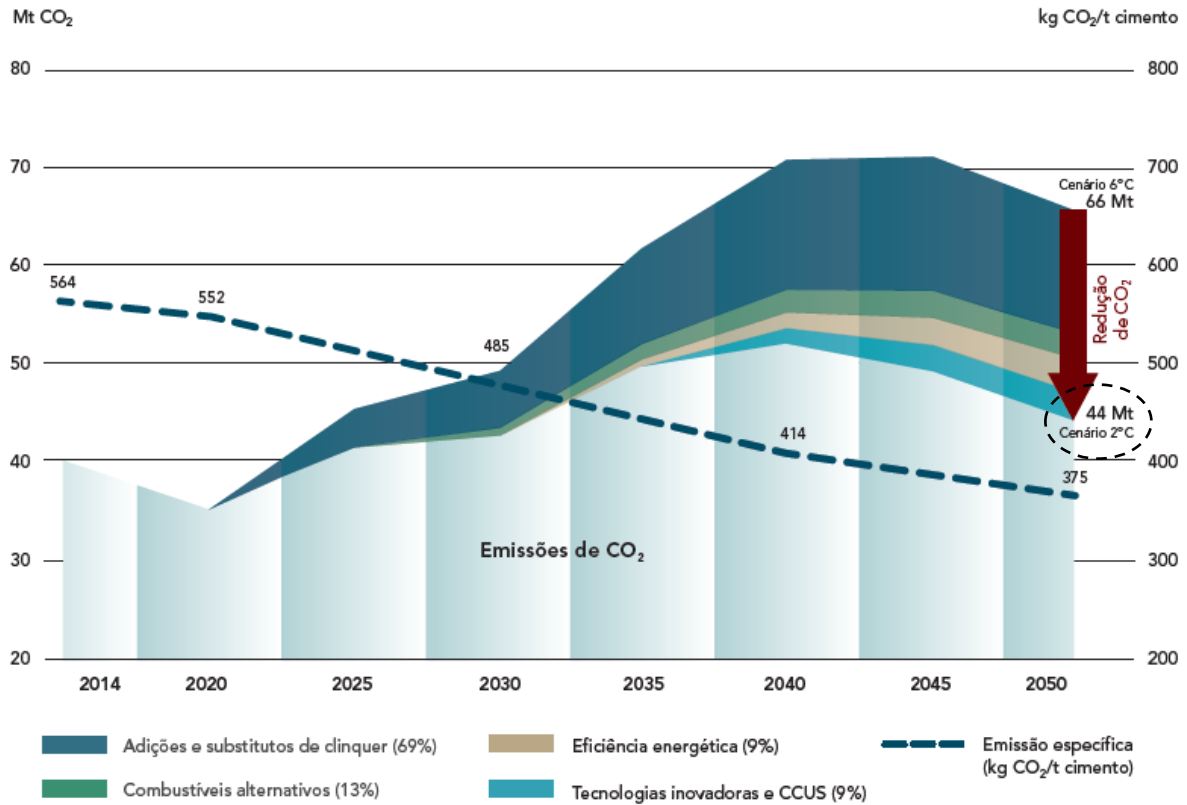
INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção do cimento é responsável por impactos ambientais significativos, seja pela alta emissão de gases do efeito estufa (GEE) durante toda sua cadeia produtiva; desde a extração da matéria-prima até a queima de materiais, como também pelo consumo excessivo dos recursos naturais. Além disso, a produção mundial de cimento mais que dobrou nas últimas duas décadas, passou de 1,80 Gt em 2002 para 4,05 Gt em 2018 (SHAH *et al.*, 2022). De todo o CO₂ emitido mundialmente, aproximadamente, 7% são oriundos da indústria cimenteira e deste total 2,6% são emitidos pelas indústrias brasileiras (MCTIC, 2016).

Diante desse indicativo alarmante, o setor da construção civil tem alguns desafios principalmente com a redução da emissão dos gases do efeito estufa (GEE) e a diminuição do consumo de matéria-prima natural. Para isso, a indústria, juntamente com a comunidade acadêmica tem avaliado estratégias para a mitigação desses problemas. Entre as alternativas mais promissoras, tem-se a redução do uso de combustíveis fósseis; aumento da eficiência energética durante a produção do cimento; redução da relação clínquer/cimento e a avaliação de novos materiais cimentícios suplementares (MCS) para substituição do clínquer, principal matéria-prima do cimento (IEA; WBCSD, 2018).

Estimativas publicadas pelo SNIC (2019) (Figura 1), mostram que tendo por base as 40 Mt de CO₂ emitidas pelas cimenteiras brasileira em 2014, em 2050 essas emissões podem chegar a cerca de 66 Mt de CO₂, se nenhuma estratégia mitigadora for empregada. Porém, o mesmo estudo estimou que esse valor pode cair para 44 Mt de CO₂ em 2050 a partir do emprego das propostas abordadas anteriormente. Sendo a substituição do clínquer, o principal fator que contribuiria para a mitigação de 290 Mt de CO₂ entre 2014 e 2050 (ou seja, 69%).

Figura 1 - Redução de emissões diretas de CO₂ por estratégia de mitigação.



Fonte: (SNIC, 2019)

De 1990 até 2018, o Brasil reduziu 16% da emissão de CO₂ por tonelada de cimento Portland produzido (SNIC, 2019). Esta redução só foi possível graças a implementação das estratégias de mitigação, como por exemplo, a utilização de resíduos ou subprodutos industriais, auxiliando assim na reinserção desses materiais na cadeia produtiva de novos produtos e na redução de resíduos no meio ambiente. De acordo com dados publicados no Roadmap tecnológico do cimento brasileiro (SNIC, 2019), entre os anos de 1990 e 2014, o Brasil conseguiu reduzir a relação clínquer/cimento de 80% para 67%, alcançando um dos maiores teores de MCSs no mundo.

Dentre os subprodutos industriais gerados, os mais utilizados pelas indústrias de cimento, atualmente, tem-se a escória de alto forno, um subproduto da produção de ferro-gusa e a cinza volante da combustão do carvão mineral em termoeletricas. O emprego de tais MCSs está relacionado, principalmente, a possibilidade do uso sem necessidade de tratamento térmico, levando a uma maior redução de CO₂ por tonelada de cimento produzido. Além disso, outras

matérias-primas essenciais do cimento podem ser substituídas por resíduo, como o calcário pela lama de cal, resíduo da indústria de papel e celulose (MADRID *et al.*, 2018). Apesar dessa substituição não alterar o fator clínquer, possibilitam o uso de uma maior quantidade de material residual, o que reduz a necessidade de mineração, e conseqüentemente, possibilita o uso mais adequado desses materiais, assim promovendo uma economia circular.

A disponibilidade de MCS é totalmente dependente dos processos industriais de cada região. No Brasil, as jazidas de carvão mineral com potencial econômico estão situadas nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, sendo a maior dentre elas localizada no município de Candiota, no Rio Grande do Sul (ANEEL, 2008). Durante a queima do mineral em usinas termoelétricas, há geração de alguns subprodutos como a cinza volante (CV ou *fly ash*) e cinza pesada (CP ou *bottom ash*), sendo a CV amplamente utilizada devido ao seu potencial pozolânicos. Desta forma, as indústrias de cimento da região sul, cerca de 12 plantas, tem utilizado a CV como principal substituinte do clínquer, que resulta no consumo de cerca de 50 a 60% do total gerado pelas termoelétricas. No Brasil, no ano de 2014, a produção média de cimento Portland foi de 71 milhões de toneladas, sendo que deste montante o cimento CP IV equivaleu a 15%, cerca de 10,65 milhões de toneladas, perdendo apenas para os cimentos CP II que correspondeu a 63% da produção (SNIC, 2019).

A composição físico-química da CV é majoritariamente de sílico-aluminatos amorfos (60 a 85%), já o restante dividido entre os materiais cristalinos, 10 a 30%, e o material carbonático não queimado, 5% (MCCARTHY; DYER, 2019). Este alto teor de SiO₂, está intimamente relacionado ao seu grau de amorficidade. Esta sílica amorfa se combina com a Ca(OH)₂ e a água em misturas cimentícias, originando o C-S-H suplementar na matriz (TAYLOR, 1997). Além do efeito químico a CV ainda gera um efeito físico que consiste em um processo de nucleação promovida pela superfície dos MCSs, onde esses pontos extras promovem uma ativação química do cimento, acelerando o processo de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2014). No entanto, a reação da cinza volante é lenta e somente após um intervalo de tempo, entre o 3° e 14° dia, a portlandita começa a ser consumida (MCCARTHY; DYER, 2019). Da mesma forma, altos teores de substituição tendem a reduzir as reações de hidratação do cimento, conseqüentemente reduzindo a resistência inicial (ZOU *et al.*, 2020).

No Brasil, a norma de cimentos Portland libera a substituição de clínquer por CV em teores de até 14% para cimentos CP II-Z e até 50% para CP IV (ABNT, 2018). Com relação ao CP V

ARI, cimento Portland de alta resistência inicial, o normativo não estabelece valor mínimo ou máximo de uso de adições pozolânicas, apenas recomenda que quando utilizado, o compósito deve cumprir com os requisitos mínimos de resistência à compressão da categoria, passando a ser classificado como CP V ARI-RS. No entanto, a taxa de substituição dos cimentos pozolânicos da região Sul é de cerca de 32% (SNIC, 2019), muito abaixo do permitido. Para possibilitar a maximização do uso de cinza volante como MCS, é necessário potencializar a reação pozolânica, seja pelo melhoramento da adição, seja pelo uso de outros materiais potencializadores. Até o momento poucos trabalhos estudaram produtos que auxiliassem no aumento da reatividade e resistência à compressão desses tipos de cimentos, com objetivo de maximizar seu uso sem que haja comprometimento da resistência à compressão mínima ao longo do tempo.

Alguns estudos propõem a utilização de aditivos aceleradores de hidratação e resistência para obtenção de menores tempos de pega e maiores resistências à compressão inicial (AGGOUN *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2018; SAEDI; JAMSHIDI-ZANJANI; DARBAN, 2021). Vários aditivos foram utilizados para obter um concreto com resistência suficiente em baixas idades. Entre os aditivos químicos utilizados observa-se o uso das alcanolaminas, como a trietanolamina (TEA) e a triisopropanolamina (TIPA). Geralmente estes materiais proporcionam a aceleração da hidratação e aumento da resistência do CP, bem como como são auxiliares de moagem (RIXON, 1999; JUSTNES, 2000; ZUNINO; SCRIVENER, 2021). Estudos mostram que a adição de uma pequena quantidade de TEA ao concreto aumentou sua resistência inicial por acelerar a hidratação do C_3A e a formação de etringita (RAMACHANDRAN, I. S., 1996). O trabalho de HEINZ *et al.* (2010) relata que o TEA aumentou a taxa de reação da CV acelerando a dissolução das partículas em íons Al, Fe e Ca através da complexação de Al^{3+} e Fe^{3+} . Gartner e Myers (1993), propuseram que o TIPA facilita o transporte de íons por quelação de Fe^{3+} e Al^{3+} do produto de hidratação da ferrita (C_4AF) e, em seguida, liberando-o na fase aquosa, aumentando assim a dissolução da ferrita e promovendo a reação geral do silicato. Em cimentos pozolânicos, a aceleração da hidratação do cimento pelo TIPA antecipa a formação de $Ca(OH)_2$ e a reação pozolânica da CV.

1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

Analisar o impacto de diferentes aceleradores de hidratação e resistência no processo de hidratação, reologia e resistência à compressão de cimentos Portland com variado teor de adição de cinza volante.

Objetivos específicos do trabalho são:

- otimizar o teor de aditivo acelerador através de ensaios de calorimetria isotérmica e resistência à compressão;
- avaliar o potencial de redução do fator clínquer a partir da maximização da substituição por cinza volante e seu efeito na hidratação e propriedades reológicas;
- avaliar a influência do tipo de alcanolaminas na hidratação e reologia dos cimentos propostos;

1.2 LIMITAÇÕES

As limitações do trabalho:

Os aditivos aceleradores foram avaliados em cimentos já beneficiados, logo não foi possível avaliar seu impacto durante o processo de moagem, pois o processo de beneficiamento das matérias primas foi realizado separadamente devido a capacidade do moinho de discos ser de apenas 100g.

Os parâmetros relacionados ao tempo de pega dos cimentos foram avaliados apenas por calorimetria isotérmica, tendo em vista que o ensaio utilizando o aparelho de Vicat apresenta grande variabilidade e demanda grande quantidade material.

A reatividade da cinza volante foi avaliada apenas pelo método de R^3 .

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução, os objetivos da pesquisa e sua estrutura. Na introdução é evidenciada a necessidade da mudança

dos padrões de consumo das indústrias cimenteiras e a exigência da redução de consumo de matérias-primas naturais e da emissão de gases do efeito estufa durante todo o processo de geração do produto.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos atrelados a pesquisa, buscando uma melhor compreensão dos objetivos deste trabalho, da metodologia a ser adotada e suporte na discussão dos resultados obtidos. Para isso, foi apresentada uma conceituação sobre o cimento Portland, seus tipos, matérias-primas que o compõe, suas principais reações e produtos. Também foi abordado sobre os demais materiais alternativos utilizados na pesquisa. Além disso, foi explanado sobre os aditivos aceleradores de hidratação e resistência como mecanismo de otimização dos teores de cinza volante em cimentos com pozolana.

O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos adotados nesta pesquisa. Foram apresentados os resultados das Fases 1 e 2 da matriz experimental referente ao beneficiamento e caracterização dos materiais utilizados como matéria-prima e a composição dos diferentes cimentos. Tendo como objetivo entender as propriedades de cada material e compósito como elas podem impactar no produto. Além disso, foi apresentado o estudo piloto de otimização do teor dos aditivos aceleradores de resistência e hidratação.

No quarto capítulo apresentou-se os resultados da Fase 3, esta etapa avaliou a interação dos diferentes aditivos aceleradores com os cimentos produzidos, por meio da avaliação da reação de hidratação, propriedades reológicas e resistência à compressão. A partir daí os resultados foram comparados entre si e com as referências disponibilizadas na literatura.

Por fim, no quinto capítulo foram expostas as principais conclusões obtidas no trabalho. Além disso, serão enumeradas também sugestões para trabalhos futuros, com lacunas que não foram preenchidas com o trabalho desenvolvido e que necessitam de maior aprofundamento. Após a conclusão será disponibilizada a lista de referências bibliográficas utilizadas na pesquisa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.4 CIMENTO PORTLAND

Atualmente, o concreto é o material de construção mais usado mundialmente. É utilizado em grande escala devido a sua versatilidade, que abrange diversos usos, desde a execução de elementos estruturais e de infraestrutura até a execução de detalhes meramente decorativos. Trata-se de um compósito que contém um ligante e agregados de diferentes dimensões. No caso do concreto hidráulico, o aglomerante é o cimento. Hoje em dia, o mais utilizado e difundido no setor da construção civil é o cimento Portland (CP). Este material é um ligante hidráulico pulverulento produzido a partir da moagem de clínquer Portland, uma pequena quantidade de sulfato de cálcio e, dependendo do tipo de cimento é agregado MCSs, como escórias, fíler calcário entre outros (ABNT, 2018).

1.4.1.1 Processo de produção

O clínquer, geralmente, é o componente com maior teor no CP, sendo esse uma mistura de compostos obtidos a partir da queima de matérias-primas que são fontes de óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro em altas temperaturas, cerca de 1450 °C. Os materiais que são utilizados com maior frequência na queima para obtenção desses óxidos são o calcário (CaCO_3) e a argila (aluminossilicato). Caso necessário, são acrescentadas quantidades corretivas de minério de ferro e areia que são opções de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e sílica (SiO_2), respectivamente. Após a clinquerização, este clínquer passa por um processo de resfriamento e moagem. Durante o processo de moagem é acrescentado uma pequena porção de sulfato de cálcio (CaSO_4) que pode ter diversas origens: gipsita mineral (sulfato de cálcio dihidratado), anidrita (sulfato de cálcio anidro), fosfogesso ou outros materiais que o contenham. Essa incorporação no CP assegura tempos de pega, trabalhabilidade e resistências mecânicas adequadas (TAYLOR, 1997). Posteriormente, adiciona-se, opcionalmente, materiais cimentícios suplementares como cinzas volantes, escórias e argilas calcinadas.

As propriedades de cada CP são influenciadas pela composição química do clínquer, pelo uso de adições e pela sua finura. Atualmente, no Brasil, dispõe-se de nove tipos de cimento Portland, como apresentado na Tabela 1, onde a norma brasileira, NBR 16697 (ABNT, 2018), determina uma nomenclatura e classificação para cada cimento, de acordo com os teores máximos e mínimos de cada um de seus constituintes.

Tabela 1 - Classificação do cimento Portland brasileiro

Designação normalizada	Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático		
Cimento Portland comum	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC	95 - 100	0-5				
	CP I-S			90 - 94	0	0	6 - 10		
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno	CP II-E			51 - 94	6 - 34	0	0 - 15		
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z			71 - 94	0	6 - 14	0 - 15		
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F			75 - 89	0	0	11 - 25		
Cimento Portland de alto forno	CP III			25 - 65	35 - 75	0	0 - 10		
Cimento Portland pozolânico	CP IV			45 - 85	0	15 - 50	0 - 10		
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V			ARI	90 - 100	0	0	0 - 10	
Cimento Portland branco	Estrutural			25, 32 ou 40		75 - 100	-	-	0 - 25
	Não - estrutural			CP B	-	50 - 74	-	-	26 - 50

Fonte: ABNT, 2018.

1.5 CIMENTOS COM ADIÇÃO DE MCS

Entre as estratégias de redução do impacto ambiental oriundo da produção do cimento, a que vem tomando maior destaque e sendo mais aplicada na atualidade é o uso de materiais cimentícios suplementares (MCSs). De acordo com o relatório anual publicado pelo SNIC

(2019), durante a fabricação do cimento, a etapa que tem maior demanda de energia e emissão de CO₂ liberado é a produção do clínquer. Basicamente, de todo o dióxido de carbono emitido por este processo, 63% são devido a decomposição do CaCO₃ e o restante ligado a geração de energia. Portanto, a substituição do clínquer Portland por MCS reduz o impacto atrelado aos cimentos.

Entre os MCS utilizados pela indústria cimenteira tem-se os materiais pozolânicos, que são definidos pela NBR 12653 (ABNT, 2015) como materiais silicosos ou sílico-aluminosos que, isolados, possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, porém, quando finamente moído e na presença de umidade e Ca(OH)₂, reagem e formam compostos que conferem resistência a matriz cimentícia. As adições mais utilizadas pelas indústrias brasileiras são a cinza volante, a escória granulada de alto forno e as argilas calcinadas, que apresentam vantagens relacionadas com a maior durabilidade e vida útil de estruturas de concreto, como: baixa permeabilidade, resistência ao ataque de cloretos e sulfatos, prevenção das reações álcali-agregado, elevada resistência à compressão em idades mais avançadas.

A norma brasileira de cimento Portland, NBR 16697 (ABNT, 2018), descreve os cimentos de acordo com a tipologia descrita na Tabela 1: normal (CP I), composto (CP II), de alto forno (CP III), pozolânicos (CP IV) e o de alta resistência inicial (CP V). Todos são compostos obtidos a partir da mistura homogênea de clínquer e, em alguns casos, materiais cimentícios suplementares, que passaram por um processo de beneficiamento e moagem. Além disso, há a adição de fonte de sulfato de cálcio e material carbonático, para o controle de pega e redução do fator clínquer, respectivamente.

Dentre os cimentos propostos pela norma, o CP I e o CP V, são os únicos cimentos que não apresentam intervalos limites para o uso de materiais pozolânicos. No entanto, isso não significa que não seja permitido a utilização nos cimentos de alta resistência inicial, pois o normativo estabelece que é permitido o uso de adições, desde sejam atendidas as resistências mínimas da categoria. Portanto, quando houver uso de MCS neste tipo de cimento, ele é classificado como CP V-ARI RS. Sendo assim, a seguir serão descritas as principais matérias primas empregadas na produção dos cimentos Portland com adição de cinza volante propostos neste trabalho.

1.5.1 Clínquer

O clínquer possui três fases, uma composta de silicatos cálcicos (presente em maior quantidade), outra de aluminatos cálcicos, e uma terceira referente a elementos menos

frequentes. A primeira fase mencionada é formada na última etapa de clinquerização, sendo composta de silicato tricálcico (C_3S) e silicato dicálcico (C_2S), denominadas alita e belita, respectivamente. Já o segundo grupo compõe uma fase intersticial constituída majoritariamente de ferrita (C_4AF) e aluminato tricálcico (C_3A) (NEVILLE, 2016). Por fim, a última fase é formada por compostos menos frequentes: periclásio (MgO), cal livre (CaO), arcanita (K_2SO_4), etc (GOBBO, 2003). Quanto à composição química de óxidos, o clínquer normalmente apresenta valores aproximados de 67% CaO , 22% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 e 3% de outros óxidos (TAYLOR, 1997).

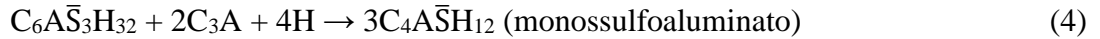
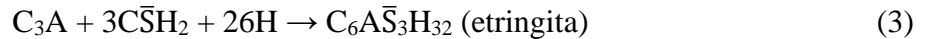
Quando as fases silicatos (C_3S e C_2S) do cimento Portland entram em contato com a água dois produtos de hidratação são formados: o hidróxido de cálcio (CH , também conhecido como portlandita), com estrutura cristalina bem definida, e o silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$), fase parcialmente amorfa e desordenada, como são apresentadas nas equações 1 e 2, nesta ordem.



Onde: $C = CaO$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$; $CH = Ca(OH)_2$; $C_3S_2H_3$, também chamado de $C-S-H$.

O $C-S-H$ é representado com hífen por ser um composto que não apresenta estequiometria definida e pode estar presente em diferentes formas em uma mesma matriz cimentícia. Enquanto o CH representa de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada, o $C-S-H$ pode chegar a até 60% (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A reação do C_3A com a água é imediata formando hidratos cristalinos, liberando considerável calor e contribuindo para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial da pasta. Como mencionado anteriormente, é essencial que essa reação seja desacelerada com o uso de uma fonte de sulfato de cálcio. Na hidratação de cimentos com sulfato de cálcio em teores entre 5-6% (equação 3), o C_3A forma etringita (AFt), o que garante o retardamento da perda de consistência e da solidificação da mistura. Depois do seu consumo, a etringita se torna instável pela subsequente hidratação do C_3A e C_4AF , sendo convertida na fase monossulfoaluminato ou AFm ($2C_4A\bar{S}H_{12}$), como representado na equação 4 (POURCHET *et al.*, 2009).



Onde:

C = CaO;

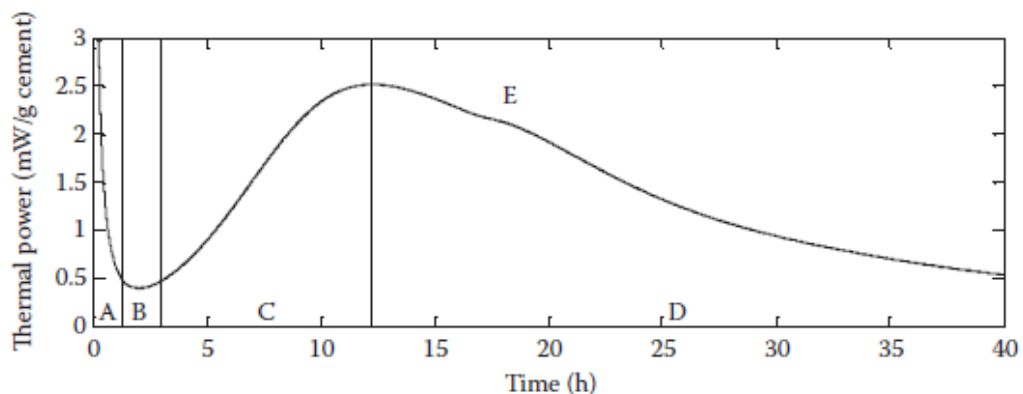
$\bar{\text{S}}$ = SO₄;

H = H₂O.

Quando o C₄AF reage com água em presença de sulfato de cálcio, são gerados produtos de hidratação estruturalmente parecidos ao da hidratação do C₃A. Embora os íons sulfato retardem a reação do C₃A, eles aceleram a hidratação dos silicatos na fase aquosa (MEHTA; MONTEIRO, 2014; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

A Figura 2 mostra como é a evolução das reações de hidratação de acordo com o tempo e o calor liberado durante as reações de hidratação de cimento, obtida a partir da análise térmica de calorimetria.

Figura 2 - Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland em hidratação. A: dissolução inicial, B: período de indução, C: período de aceleração, D: período de desaceleração e E: hidratação secundária do aluminato.



Fonte: (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

O período inicial (A) caracteriza-se por uma reação rápida entre a alita e a água, a qual inicia imediatamente após a molhagem. Esse período é bem evidente nos ensaios de calorimetria isotérmica apresentando uma grande liberação de calor. Nos últimos anos tem se debatido bastante sobre o mecanismo e desaceleração da alita, e os alguns autores relatam algumas

hipóteses. Segundo Bullard *et al.* (2011), a teoria clássica é que, durante os primeiros momentos da hidratação, ocorre a formação de uma barreira metaestável, constituída de silicatos de cálcio hidratado, sobre as partículas de cimento, o que restringiria o transporte de água e a difusão de íons, retardando, assim, a hidratação. Contudo, evidências experimentais mostram que não ocorre a formação de tal barreira, capaz de atrasar o processo de hidratação. Ademais, o mecanismo responsável pelo fim do período de indução com o aumento da taxa de hidratação, não é bem explicado por esta teoria. A segunda hipótese diz que em baixos graus de saturação, a dissolução dos silicatos é rápida, ocorrendo a formação de pontos preferenciais para a hidratação (*etch pits*). Contudo, com o decorrer da hidratação, o grau de saturação da solução vai aumentando progressivamente, até um determinado ponto em que ocorre uma diminuição brusca da taxa de dissolução, não sendo mais possível a formação dos *etch pits*. Dessa forma é observada uma queda brusca na taxa de reação e, por conseguinte, no calor liberado. Essa teoria está de acordo com as observações do papel dos defeitos cristalográficos no início da hidratação do cimento, que foi observado por muitos pesquisadores.

Após as reações rápidas ocorridas no período inicial, estas sofrem um período de dormência por algumas horas, sendo esta etapa chamada de período de indução (B). O término dessa etapa ocorre quando se inicia a segunda nucleação do C-S-H, e é nesse ponto que inicia a pega do cimento, e conseqüente perda de trabalhabilidade.

O período de aceleração (C) ocorre de 3 a 12 horas após o início da hidratação, e é caracterizado pela formação lenta do C-S-H e da portlandita, o grau de saturação da solução vai gradualmente reduzindo e, conseqüentemente, a taxa de dissolução e de reação vai aumentando. Com isso, observa-se uma elevação na liberação de calor, o que caracteriza o período de aceleração. A taxa de hidratação deste período é relacionada à nucleação heterogênea e crescimento do C-S-H sobre a alita e talvez sobre a superfície de outros minerais.

O período de desaceleração (D), é caracterizado pela diminuição da taxa de hidratação da mistura, contudo as reações continuam ocorrendo. A quantidade de grãos que não reagiram diminui e o processo de hidratação começa a ser regido pelo processo de difusão (topoquímica) (BEAUDOIN; ODLER, 2019; BULLARD *et al.*, 2011). Com o ponto de consumo total (E) do sulfato inicia-se a hidratação secundária do aluminato.

O grau de hidratação do cimento pode ser avaliado pelas taxas de calor liberado e acumulado, como também em ensaios térmicos como o de termogravimetria. Não apenas o percentual água quimicamente combinada (CBW), ou seja, a água que integra a microestrutura dos produtos de hidratação, pode ser estimado, como o teor de hidróxido de cálcio (CH) formado pela reação dos silicatos ou consumido pela reação pozolânica. A estimativa é dada pelas Equações 5 e 6 (SCHÖLER *et al.*, 2015).

$$\%BW = \frac{m_{Total} - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\%CH = \frac{m_{H_2OCH}}{m_s} \cdot \frac{74}{18} \cdot 100 \quad (6)$$

onde:

m_{total} = massa total da amostra;

m_s = perda de massa correspondente a 500 °C;

m_{H_2OCH} = perda de massa entre 400 e 500 °C.

1.5.2 Fonte de sulfato de cálcio

Durante a produção do cimento Portland é necessário adicionar uma fonte de $CaSO_4$ para regular a pega, como mencionado anteriormente, e o material mais utilizado para este fim atualmente é a gipsita mineral. A gipsita¹ é uma rocha sedimentar que apresenta em sua composição, basicamente, sulfato de cálcio di-hidratado, anidrita e algumas impurezas, normalmente, calcita, dolomita e material orgânico. Em 2018, a produção mundial de gipsita foi de, aproximadamente, 150 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por 3,4 milhões de toneladas (USGS, 2019). O estado do Pernambuco destaca-se com as maiores reservas de gipsita localizadas na região do Sertão do Araripe. Essa região é responsável por 95% da produção brasileira.

Os minerais de sulfato de cálcio podem se apresentar na forma de gipsita (di-hidratado - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), bassanita ou hemidrato (semi-hidratada - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) e anidrita (forma

¹ Segundo Linhales (2004), os termos gipsita e gesso, são comumente usados como sinônimos. Porém, a nomenclatura gipsita é mais adequada ao mineral *in natura*, enquanto o termo gesso é apropriado para designar o material que passou por calcinação.

desidratada - CaSO_4). A principal característica que as difere é o número de moléculas de água presente em sua estrutura. A gipsita é um mineral instável e tem a capacidade de perder e recuperar a água de cristalização sob diferentes condições de pressão e temperatura, possibilitando várias aplicações seja no estado natural ou calcinado. Na calcinação a, aproximadamente, 125-180 °C, a gipsita perde parte da água de cristalização assumindo a forma de hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (LUZ; LINS, 2005). Ademais, a gipsita tem sistema cristalino monoclinico e pode estar na forma de espato acetinado, alabrasto e selenita. Sua composição química teórica é de 32,5% CaO, 46,6% SO_3 e 20,9% H_2O (LUZ; LINS, 2005).

O sulfato de cálcio adicionado como regulador de pega em cimentos Portland é, geralmente, usado na forma de gipsita, mas a anidrita também está presente na maioria das fontes naturais de gipsita. Já a forma hemihidratada, pode estar presente nos cimentos devido à desidratação parcial da gipsita durante a moagem (BULLARD et al., 2011). Estudos mostram que o tipo de sulfato de cálcio usado modifica os produtos de hidratação do C_3A e a taxa dessa hidratação. Pourchet *et al.* (2009), avaliaram o C_3A com várias quantidades de hemihidrato e gipsita e os resultados indicaram que o tipo de sulfato usado modificou os produtos de hidratação iniciais e a taxa dessa hidratação. A substituição do hemihidrato pela gipsita gerou um crescimento na taxa de formação da etringita durante pelo menos as cinco primeiras horas em condições experimentais. Também, a rápida formação da fase AFm observada antes da precipitação da etringita nos sistemas com gipsita e C_3A foi evitado com a inclusão do hemihidrato na mistura.

1.5.3 Materiais carbonáticos

Atualmente a maioria dos cimentos comercializados no mundo possui uma certa quantidade de fíler calcário. Este material tornou-se um dos MCSs mais utilizado no mundo, com um teor médio de substituição ao clínquer de cerca de 7% (SCRIVENER, K. L.; JOHN; GARTNER, 2018). Se caracteriza por ser um material de natureza carbonática que além de ser uma das principais matérias primas para produção do clínquer, também pode ser empregado como adição mineral na produção do cimento Portland, sem necessidade de tratamento térmico. Isso torna seu uso mais vantajoso economicamente para as indústrias de cimento, além de colaborar para a redução da emissão de CO_2 associado à produção do CP. A norma brasileira de cimentos, NBR 16697 (ABNT, 2018), recomenda para cimentos pozolânicos teores de substituição de até 10% de aglomerante por materiais carbonáticos.

A origem do calcário são rochas sedimentares cujo principal mineral constituinte é a calcita (CaCO_3), porém pode haver em sua estrutura a dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), aragonita e algumas impurezas. De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), os calcários utilizados como adições minerais devem ser predominantemente calcíticos, com um teor mínimo de 75% de CaCO_3 . Apesar do Brasil ter grandes reservas de calcário por todo o país, tendo maiores concentrações na região Sudeste e Centro-oeste, cada vez mais a indústria cimenteira vem buscando subprodutos que possam substituir as matérias primas naturais. Neste sentido, um resíduo industrial que vem sendo bastante estudado como material alternativo ao calcário é a lama de cal (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015; DE AZEVEDO *et al.*, 2018; MADRID *et al.*, 2018).

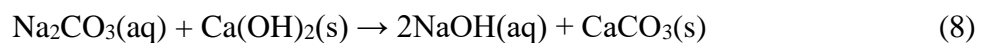
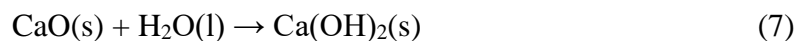
1.5.3.1 Origem da lama de cal

A lama de cal (LC) é um subproduto da indústria de celulose e papel, gerado na etapa de caustificação. Para melhor entendimento da origem do resíduo é importante entender as três etapas de produção da celulose que irão originar este subproduto: cozimento, recuperação e caustificação.

Segundo Reis (2013), primeiramente, as toras de madeiras passam por picadores que as transformam em cavacos, que posteriormente são classificados e passarão para o processo de cozimento. A etapa de cozimento ocorre nos digestores, onde a madeira sem casca é cozida em um licor branco a temperatura de cerca de 160-170°C. A solução é composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). Durante esta etapa, ocorre a formação de licor negro fraco, solução constituída por 60% de compostos orgânicos e 40% de inorgânicos. Ao fim do cozimento e após o processo de separação obtêm-se a pasta de celulose, que passará por outras etapas até a produção do papel; e o licor negro fraco que seguirá para o processo de evaporação e posteriormente o processo de recuperação.

De acordo com Simão (2016), no ciclo de recuperação do licor negro fraco para produzir novamente licor branco, a solução inicialmente passa pelo evaporador e por um combustor para aumentar a concentração de sólidos. Posteriormente, a solução com concentração superior a 65% vai para a caldeira de recuperação química que possui duas funções principais: queimar o material orgânico e produzir um composto inorgânico constituído de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), chamado de *smelt*. Este material então é dissolvido em licor branco fraco, gerando um licor verde.

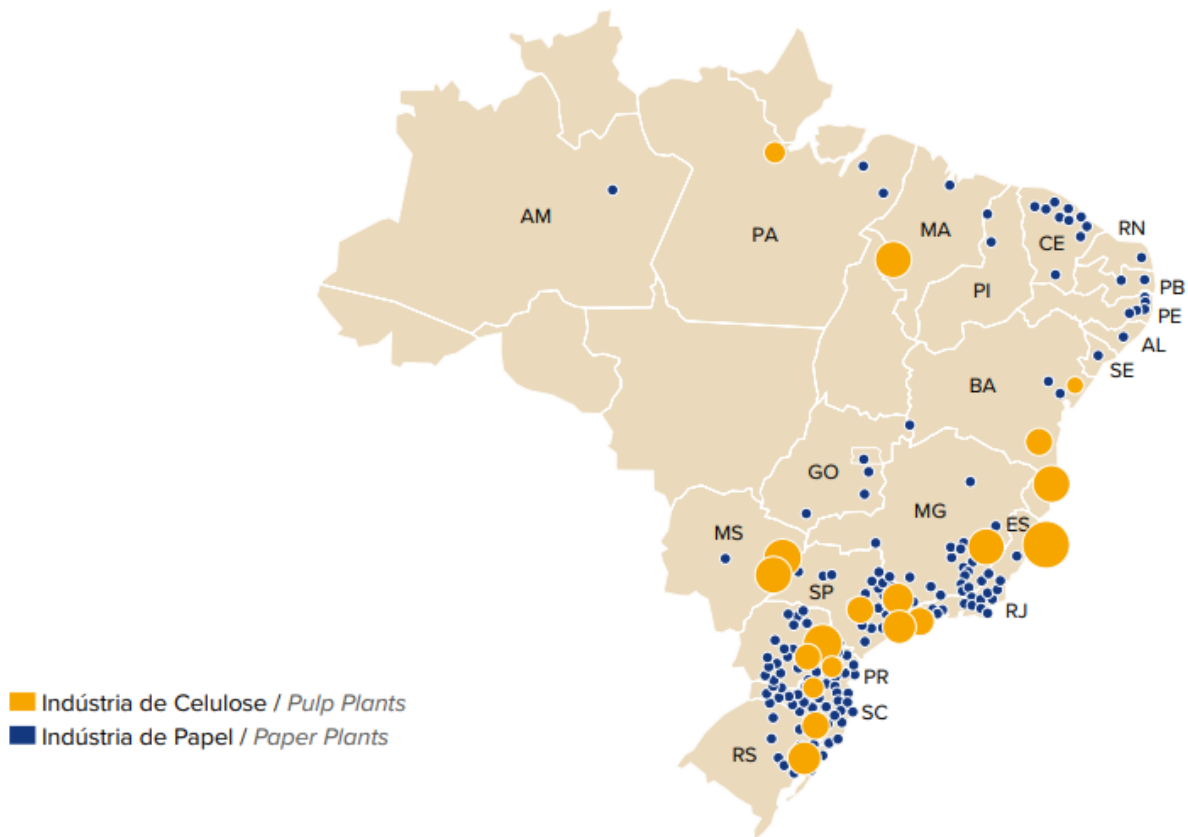
Por fim, o licor verde passa por duas etapas: a clarificação, onde os sólidos suspensos na solução são retirados, chamado de *dregs*, e a caustificação que recupera o licor branco e gera como subproduto a lama de cal e *grits* (REIS, 2013). O licor verde segue para os caustificadores onde é tratado com óxido de cálcio (CaO), cal virgem, que ao reagir com água forma hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). O Ca(OH)₂ se combina ao Na₂CO₃, presente no licor verde, gerando o NaOH, material essencial na composição do licor branco usado no cozimento, e o carbonato de cálcio (CaCO₃). As reações estão simplificadas em (7) e (8).



A lama de cal pode ser reciclada através do forno de cal, por meio da calcinação do material e conversão do mesmo em CaO, para assim ser reaproveitado no processo de caustificação. Porém, a recuperação de cal é um processo que consome muita energia (1530–1830 kcal/kg de cal) e devido ao alto teor de sílica (2–8%) na LC gerado pelas indústrias de papel pode haver incrustação nos fornos (ENG, 2000). Esta é um dos principais motivos pelo qual as indústrias de papel normalmente optam por descartar a lama de cal em aterros sanitários em vez de reciclá-la.

Segundo Foelkel (2008), a geração de LC na indústria de celulose e papel varia de 2 a 30 kg por tonelada de celulose produzida, considerando que a lama de cal esteja 100% seca. Considerando que durante o ano de 2018 a indústria papeleira produziu 21,1 milhões de toneladas de celulose (IBÁ, 2019); neste mesmo ano foram gerados de 42,2 a 422 mil toneladas de LC. Vale ressaltar, que a distribuição geográfica das indústrias de papel e celulose no Brasil é bem abrangente, porém a maioria se encontra instalada na região Sul e Sudeste, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Distribuição geográfica de indústrias de papel e celulose pelo Brasil

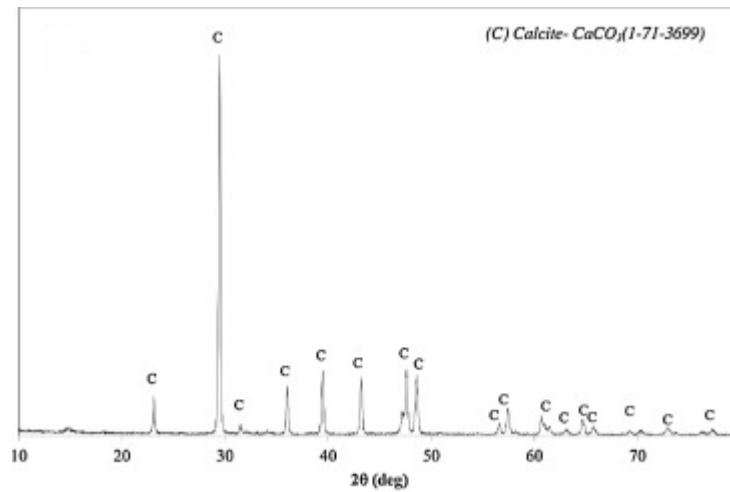


Fonte: (IBÁ, 2019)

1.5.3.2 Características físico-químicas

A lama de cal é um resíduo de coloração acinzentada e rico em carbonato de cálcio. Análises químicas e mineralógicas encontradas na literatura confirmam a predominância de CaCO_3 na lama de cal, podendo ter ainda CaO , Ca(OH)_2 e elementos traços de magnésio, potássio, sódio, cromo, manganês e ferro (DE AZEVEDO *et al.*, 2018; MADRID *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2021). Na Figura 4 é apresenta o difratograma de raio X típico de uma LC e a Tabela 2 mostra a composição química por FRX deste material.

Figura 4 – Difratoograma de raio-X da lama de cal



Fonte: (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015)

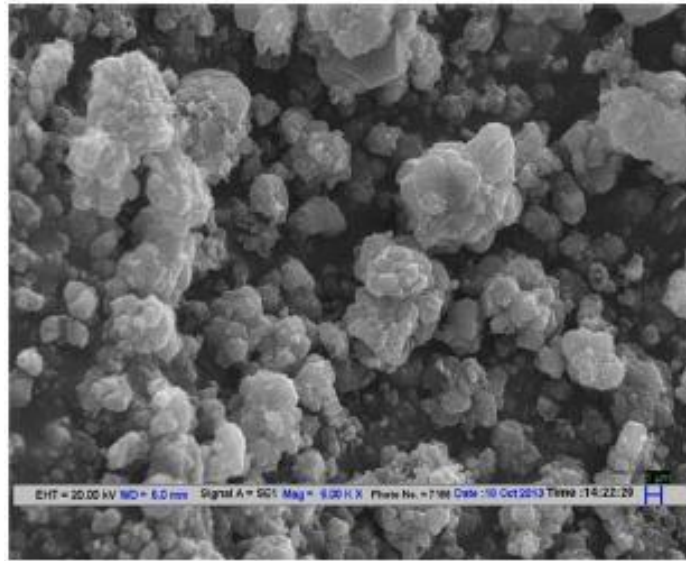
Tabela 2 - Composição química da lama de cal.

Compostos químicos	Teores (%)
SiO ₂	2–8
Al ₂ O ₃	0,8–5
Fe ₂ O ₃	0,8–2,5
CaO	70–93
MgO	0,2–10
SO ₃	0,2–9
Na ₂ O	0,8–2,0
NiO	0,01–0,02
MnO	0,01–0,02
P ₂ O ₅	0,1–0,3
SrO	0,01–0,02
CuO	0,01–0,02
PF	20–50

Fonte: Adaptado de (VASHISTHA *et al.*, 2019)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura é possível avaliar a forma e disposição das partículas do resíduo, Figura 5. Observa-se que as partículas são de forma irregular, apresentam granulometria bem variável e mostram agrupamento na estrutura.

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da lama de cal.



Fonte: (SAHU *et al.*, 2017)

1.5.3.3 Utilização da lama de cal

Nos últimos anos, diversos estudos vêm sendo executados com o intuito de aumentar a incorporação de materiais alternativos nos materiais da construção civil. Além do que a matéria prima tradicional é limitada e não renovável. Por esse motivo, novos materiais alternativos como a lama de cal podem substituir os constituintes do cimento nos próximos anos.

No trabalho de Buruberri, Seabra e Labrincha (2015) foi realizado um estudo sobre a produção de clínquer a partir de resíduos da indústria de celulose e papel. Diferentes misturas de lodo de cal, lodo biológico e cinzas volantes foram elaboradas e então calcinadas à temperatura mais baixa, 1350°C, para formação de um clínquer predominantemente belítico, quando comparada com a utilizada pela indústria cimenteira no processo de clinquerização, 1450°C, para produção do clínquer Portland. A LC substituiu o calcário mineral na fabricação do clínquer. Concluiu-se que a melhor farinha para fabricação do ligante foi com 49% de lodo de cal, 20% de cinzas volantes e 30% de lodo biológico produzindo o máximo de belita.

No estudo de Bhagath Singh e Subramaniam (2019), foi explorado o potencial de produção de cimento e clínquer em grande escala a partir de resíduos pós-industriais de diferentes origens. Basicamente, o clínquer foi composto majoritariamente por lama de cal, argila e ferro esponja, e o cimento composto era uma mistura deste clínquer com resíduos gerados pela indústria farmacêutica, escória de sílico-manganês e cinzas volantes. Com os resultados obtidos foi

possível concluir que o clínquer produzido era rico em belita. O concreto produzido alcançou resistências finais iguais a 40MPa e 34MPa, respectivamente, sendo estas resistências adequadas para uso na construção.

1.5.4 Cinza volante

A cinza volante (CV) é produzida, principalmente, em usinas termoelétricas como um subproduto da combustão do carvão mineral. Os subprodutos da combustão deste mineral incluem cinza volante, cinzas pesadas e gases da combustão (SO_2 e NO_x). Durante a combustão nas termoelétricas, quando o carvão passa pela zona de alta temperatura do forno (em torno de 1400°C), o material volátil e o carbono são queimados, enquanto a maior parte das impurezas minerais fundem-se sob altas temperaturas. O material fundido é rapidamente conduzido para regiões de temperatura mais baixa, onde se solidifica em elementos vítreos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). As partículas de CV são retidas por precipitadores eletrostática ou mecânica e coletadas para armazenamento (BROWN, 2011).

1.5.4.1 Disponibilidade no Brasil.

No Brasil, as maiores jazidas de carvão situam-se nos estados do Rio Grande do Sul (RS) (89,25%) e Santa Catarina (SC) (10,41%). No RS a principal jazida está localizada em Candiota/RS, no sul do Estado, e possui 38% de toda reserva nacional (ANEEL, 2008). Por esse motivo, a grande maioria das usinas termelétricas estão localizadas na região Sul do país, sendo no território nacional as principais responsáveis pela queima do carvão mineral e pela geração de cinza volante. Estima-se que a capacidade máxima de geração de CV no Brasil seja de 4,4Mt, porém este valor é influenciado pelo fator de utilização das termoelétricas, que em 2013 produziu 2,2Mt. Vale ressaltar, que do volume total produzido de CV, cerca de 50 a 60% é absorvido pela indústria de cimento e concreto, tendo um teor médio de incorporação nos cimentos pozolânicos de cerca de 32% (SNIC, 2019).

A ASTM C618 (ASTM, 2019) classifica as cinzas volantes em dois grupos. As da classe F são pozolanas oriundas da queima de carvão betuminoso. A quantidade total de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser de pelo menos 70%. As da classe C são pozolanas geradas a partir da queima de carvão sub-betuminoso ou lignito. A quantidade total de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 deve ser superior a 50%, conforme declarado pela ASTM. Ainda, a CV com mais de 18% de óxido de cálcio foi classificado como classe C, e menor conteúdo de cálcio como classe F. A norma brasileira,

NBR 12653 (ABNT, 2014), classifica a CV apenas em Classe C, onde a somatória da sílica, alumina e óxido de ferro deve ser superior a 70%, apresentar teor de SO_3 inferior a 5%, entre outros fatores. De acordo com estudos realizados, as cinzas volantes geradas pelas termoelétricas da região sul é classificada como classe F, pois apresentam baixos teores de óxido de cálcio (0,95-4,0%) e somatória de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 superior a 90% (HOPPE FILHO, 2008; GOBBO, 2009)

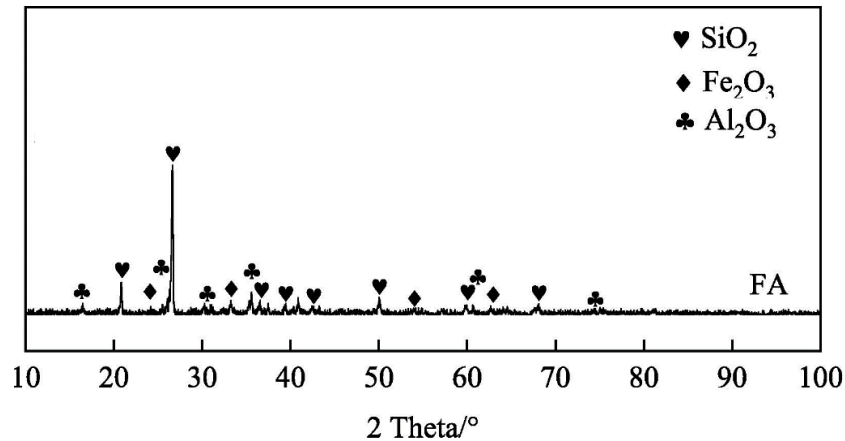
1.5.4.2 Caracterização físico-química

A composição química da cinza volante vai depender da classe do carvão que a originou. Além disso, as propriedades físicas e químicas da cinza dependem, ainda, do tipo de queima do carvão mineral, planta e operação da caldeira, da moagem do carvão, do sistema de retenção e extração, sendo difícil ter uma previsão exata de suas características.

Segundo Metha e Monteiro (2014), a distribuição granulométrica da CV, normalmente, variam entre 1 e $100\mu\text{m}$, as cinzas de classe C apresentam tamanho de 10 a 15% maiores que $45\mu\text{m}$, sendo que 50% de sua massa corresponde a partículas com diâmetros menores que $20\mu\text{m}$. Sua superfície específica, avaliada pelo método de Blaine, geralmente varia entre 250 e $550\text{m}^2/\text{kg}$, semelhante à do cimento Portland. Porém, sua massa específica é menor do que a do CP, 1900 a $2400\text{kg}/\text{m}^3$, assim sendo necessário uma maior substituição do aglomerante pela CV (DAL MOLIN, 2011).

A maior parte das cinzas volantes, seja de classe C ou F, contém aproximadamente 60 a 85% de fase vítrea, composta de sílico-aluminatos amorfos; 10 a 30% de materiais cristalinos, normalmente composta por quartzo, mulita e hematita; e até cerca de 5% de carbono não-queimado (MCCARTHY; DYER, 2019). O difratograma de raios-X apresentado na Figura 6 representa a cristalografia típica de uma cinza volante classe C.

Figura 6 - Difratoograma de raio-x da cinza volante



Fonte: (LI; YILMAZ; CAO, 2021)

O teor de sílica (SiO_2), composto majoritário nas cinzas volantes, está intimamente relacionado ao seu grau de pozzolanicidade, pois é a sílica amorfa que se combina com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a água, originando as quantidades suplementares de C-S-H (TAYLOR, 1997). A

Tabela 3 apresenta a composição química de uma cinza volante de baixo teor (cálcio classe F) e outra cinza volante de alto teor de cálcio de (classe C).

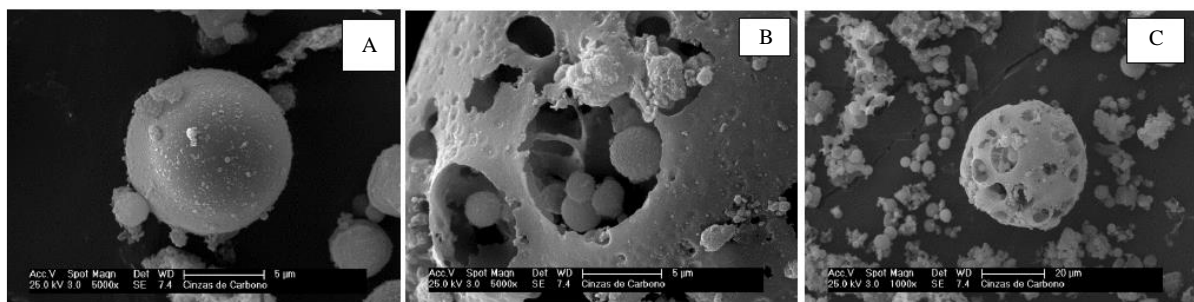
Tabela 3 – Composição química das cinzas volantes classe C e F

Compostos químicos	Quantidade (%)	
	Classe F (GESOĞLU <i>et al.</i> , 2013)	Classe C (BICER, 2021)
SiO_2	56,20	33,90
Al_2O_3	20,17	12,50
Fe_2O_3	6,69	5,90
CaO	4,24	35,50
SO_3	0,49	7,20
Na_2O	0,58	-
K_2O	1,89	0,70
PF	1,78	1,40

Fonte: elaborada pelo autor.

A superfície da CV é normalmente lisa, sendo as cinzas com baixo teor de CaO as que apresentam menor teor de partículas sobre a superfície. As partículas da cinza volante são divididas em três grupos: as esferas lisas, as mais predominantes; as cenosferas, esferas ocas; e as plerosferas, que são cheias de esferas menores no seu interior (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A microscopia eletrônica de varredura, Figura 7, mostra as duas formas como a partícula da CV pode ser formada.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza volante com diferentes morfologias: esfera lisa (a), plerosfera (b) e (c)



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2011)

1.5.4.3 Reação pozolânica

O termo reação pozolânica inclui dois parâmetros, a quantidade máxima de CH a qual um material pozolânico, como a cinza volante, pode se combinar e a taxa em que este processo de combinação ocorre (MCCARTHY; DYER, 2019). Basicamente, a sílica (SiO_2) presente na cinza volante, durante o processo de hidratação da matriz cimentícia, reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), produto da hidratação do cimento Portland, e forma o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esta reação química pode ser simplificada na equação 9.



De acordo com o estudo de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), o C-S-H formado a partir da reação pozolânica difere do C-S-H gerado na reação de hidratação do cimento Portland, devido sua menor relação Ca/Si, fazendo com que sua estrutura se assemelhe com a tobermorita e tenha um potencial de interação com elementos como o Al. Portanto, essa maior disponibilidade de alumínio em misturas de CP com cinza volante atrelado a tendência de absorção deste elemento pela estrutura do C-S-H, leva à formação de um segundo produto chamado C-(A)-S-H.

Segundo McCarthy e Dyer (2019), alguns fatores impactam na quantidade total de hidróxido de cálcio combinado, como: a natureza das fases ativas da pozolana, se é de origem zeolítica ou vítrea; o teor de material pozolânico na mistura; o conteúdo de SiO_2 na adição mineral, quanto maior o teor sílica amorfa maior será a atividade pozolânica; relação CH/pozolana da mistura, dentro de certos limites, o incremento nesta relação aumenta o teor de hidróxido de cálcio combinado; o tempo da cura, determinadas pozolanas necessitam de maior tempo de cura. Os autores ainda citaram os fatores que interferem na taxa de combinação, sendo esses: a área superficial do material pozolânico, quanto maior a área, mais rápido ocorrerá a reação; relação água/sólido na mistura, a água é essencial para que ocorra a reação pozolânica; e a temperatura, a elevação deste fator acelera a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio.

1.5.4.4 Impacto da cinza volante na hidratação do cimento Portland

As adições minerais presentes em cimentos pozolânicos podem interagir com a matriz cimentícia de duas formas, uma por meio do efeito químico e outra de caráter físico. O efeito químico ocorre, comumente, em idades mais avançadas, pois depende da formação do hidróxido de cálcio, e decorre da combinação da porção vítrea da pozolana com o CH, formando o C-(A)-S-H (HOPPE FILHO, 2008). Este efeito é mais evidente, pelo menos para as pozolanas mais comuns, entre o 3° e 14° dia de contato do cimento pozolânico com a água (MCCARTHY; DYER, 2019). Segundo Berodier (2015), as reações químicas dos MCSs teriam início, aproximadamente, após o pico principal de hidratação do C_3S , instante onde se inicia a formação de portlandita. Além disso, em cimentos pozolânicos com altos teores de substituição de clínquer por cinza volante tendem a ter baixa reatividade, conseqüentemente menores resistências iniciais (SAKAI *et al.*, 2005).

Para Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) o efeito físico, que se dá devido à presença da pozolana na matriz e pode ser dividido em dois mecanismos. O primeiro relaciona-se à diluição do clínquer, como o MCS em idades iniciais tem um caráter inerte na mistura, a substituição de parte do aglomerante por MCS significa mais água e espaço disponível para a formação dos produtos de hidratação do clínquer. O segundo mecanismo é o de nucleação heterogênea promovida pela superfície dos MCSs, onde esses pontos extras conduzem uma ativação química do cimento, gerando uma aceleração no processo de hidratação. Vale ressaltar, que este efeito físico é mais evidenciado em materiais com maiores áreas superficiais e menores granulometrias (NEVILLE, 1997).

1.6 ADITIVOS ACELERADORES DE HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA

Recentemente, vários métodos foram propostos para reduzir o tempo de execução das construções, assim otimizando o ciclo de execução por andar. Atualmente, a produção de concretos com maiores resistências iniciais é uma demanda recorrente no setor da construção civil. Este tipo de concreto pode ser obtido a partir da utilização de alguns aditivos como superplastificantes ou redutores de água, aceleradores de pega e aceleradores de endurecimento (AÏTCIN; FLATT, 2016).

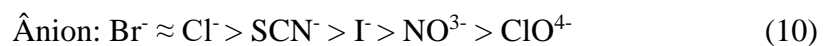
Com relação aos aditivos aceleradores, existem algumas normas, como a europeia EN 934-2 (BSI, 2009) que os diferenciam entre aceleradores de pega e resistência, nomeadamente:

- O acelerador de pega é definido como um aditivo que diminui o tempo de pega inicial para a transição da mistura do estado plástico para o rígido.
- O acelerador de endurecimento é definido como uma mistura que aumenta a taxa de desenvolvimento da resistência inicial no concreto com ou sem afetar o tempo de pega.

Ainda, os aditivos aceleradores podem ser classificados por sua composição, podendo ser do tipo sal inorgânico ou um composto orgânico, como descrito a seguir.

1.6.1 Sais inorgânicos

Entre os vários aceleradores relatados até o momento, os sais inorgânicos solúveis em água fornecem ao concreto um desempenho de resistência inicial aprimorado, acelerando a hidratação do silicato tricálcico (C_3S) (RAMACHANDRAN, I. S., 1996). Os efeitos de diferentes ânions e cátions em termos de aceleração desta reação de hidratação estão na seguinte ordem sob condições molaridade semelhantes (TAYLOR, 1997).



Vários aditivos foram usados para obter um concreto com resistência suficiente em uma idade muito precoce. O cloreto de cálcio (CaCl_2) foi no passado o acelerador de pega mais amplamente usado neste campo (RAMACHANDRAN, I. S., 1996). No entanto, a presença de cloreto causa sérios problemas em relação à corrosão das armaduras embutidas em elementos de concreto (AÏTCIN; FLATT, 2016). Isso renovou o interesse em desenvolver uma série de

misturas sem cloreto. Dodson (2013), apresentou uma revisão de sais aceleradores de pega não clorados e não corrosivos. Sua investigação começou em 1962 e verificou-se que o formato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$, pode ser usado como um acelerador de pega (DODSON, 1965). O segundo sal a cumprir os requisitos foi o nitrato de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que foi patenteado em 1969 (ANGTADT; HURLE, 1969).

Após uma pesquisa intensiva, foi estabelecido que o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ também era um inibidor de corrosão muito eficaz para metais embutidos no concreto. O efeito da adição de nitrato de cálcio nas características de pega dos cimentos e na corrosão do aço foi estudado por Harald e Erik (1995). Primeiramente, foi assumido que o efeito acelerador era dependente do teor de C_3A nos cimentos. Os resultados obtidos mostraram que o nitrato de cálcio funcionou como um acelerador de pega para cimento entre 7°C e 20°C , mas sua eficiência depende muito do tipo de cimento usado. Também foi verificado que esta eficiência tende a aumentar com o incremento do teor de C_2S no cimento. Meagher *et al.* (2015), estudaram os efeitos de um acelerador à base de cloreto de cálcio e outro à base de nitrato de cálcio em misturas de concreto de resistência rápida no potencial de fissuração precoce de lajes de reparo de concreto. Os resultados mostraram maiores resistências para a mistura de acelerador à base de nitrato de cálcio, porém ambos os aditivos aumentaram a taxa de hidratação do cimento. Bost, Regnier e Horgnies (2016) compararam o efeito de vários sais inorgânicos na hidratação do cimento e concluíram que em teores mais baixos, o nitrato de cálcio e o cloreto de cálcio apresentaram maior efeito acelerador.

Costa *et al.*, (2018) avaliaram a influência do uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na resistência à compressão e em propriedades físicas de argamassas de cimento Portland, com diferentes teores de cinza volante (0%, 40% e 60%). Os teores de aditivo adotado foram de 0%, 0,33%, 0,66% e 1,00% em relação a massa de cimento. Com relação ao tempo de pega final, nas amostras sem CV, o aditivo reduziu este período, porém nas que continham 40% e 60% de CV, verificou-se um aumento deste tempo. Para as resistências à compressão na idade de 1 dia, o teor de aditivo que levou às maiores resistências foi de 1,00% para as argamassas com 0% e 40% CV, porém não impactou nos sistemas com 60%. Além disso, concluíram que em idades superiores o nitrato de cálcio aumentou a resistência à compressão com valores proporcionais ao teor de aditivo nas amostras com 40% e 60% de CV.

O brometo de cálcio (CaBr_2) é um tipo de composto halógeno comumente usados na perfuração de petróleo. A pesquisa de Zhang, Bai e Cai (2021) avaliou o potencial do CaBr_2 como aditivo acelerador de resistência inicial de cimentos hidratados à temperatura de 5°C . Para os autores a dosagem ótima de CaBr_2 foi de 1,0%, o que resultou em misturas (pasta e argamassas) com resistência à compressão superior ou similar a da amostra de controle curada a 20°C . A presença do brometo aumentou a dissolução de C_3S em 117% quando comparado a amostra controle, especialmente em idades iniciais (antes dos 7 dias). O estudo também constatou um acréscimo na hidratação do C_3A .

1.6.2 Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos mais usuais na produção de cimento Portland são as alcanolaminas, tais como a trietanolamina (TEA), a triisopropanolamina (TIPA) e o dietilisopropanolamina (DEIPA). Os glicóis, como propilenoglicol (PG), monoetilenoglicol (MEG) e dietilenoglicol (DEG) também fazem parte desta categoria. Sabe-se que as alcanolaminas influenciam a hidratação do cimento, além de melhorar o processo de moagem (XU *et al.*, 2017a).

A trietanolamina (TEA), uma alcanolamina terciária baixa, é normalmente utilizada como auxiliar de moagem na fabricação de cimento. Auxiliares de moagem são incorporados durante a cominuição do clínquer para reduzir as forças eletrostáticas e minimizar a aglomeração do clínquer e dos grãos MCS (ASSAAD; ISSA, 2014).

No sistema $\text{C}_3\text{A}+\text{TEA}+\text{H}$, em dosagens de TEA de 0,1 – 10% em peso, o TEA acelera a dissolução de C_3A , aumenta a formação de hidratos de aluminato e acelera a transformação desses hidratos na fase cúbica do C_3AH_6 . Além disso, no sistema $\text{C}_3\text{A}+\text{CS}\cdot 2\text{H}+\text{H}+\text{TEA}$, a dissolução de C_3A é acelerada, o que leva a um aumento do consumo da fonte de sulfato e posteriormente a um aumento da formação de etringita (RAMACHANDRAN, 1973). O TEA acelera consideravelmente a hidratação do C_4AF , que em um sistema não acelerado é considerado inerte durante o período inicial de hidratação (LU *et al.*, 2020). Lu *et al.*, 2020 sugerem que este aumento da dissolução do C_3A , C_4AF e fonte de sulfato na presença de TEA, possivelmente, sucede em um esgotamento precoce de sulfato e dependendo do teor de sulfato, levando a formação do pico de retomadas da reação dos aluminatos antes do pico dos silicatos.

Estudos mostram que a adições crescentes de TEA retardam progressivamente o início da hidratação principal de C_3S em clínquer puro, bem como em cimento Portland comum (RAMACHANDRAN, I. S., 1996; ZHANG, Y. R. *et al.*, 2016). Ramachandran (1972), propôs

que a adsorção de um complexo Ca^{2+} -TEA à superfície de C_3S é responsável pela hidratação retardada de C_3S formando uma camada de menor permeabilidade na superfície das partículas de C_3S . Yan-Rong *et al.*, (2016) investigaram e confirmaram a formação de um complexo Ca^{2+} -TEA.

Dependendo do tipo de cimento e da taxa de adição, o TEA pode acelerar ou retardar a pega dos cimentos. Uma taxa de adição de 0,02% ao cimento Portland tipo I, causa a aceleração da pega, já a taxa de 0,25% causa um retardo de pega suave e a 0,5% um retardo severo e a 1% um acelerador muito forte (RAMACHANDRAN, 1996; RIXOM; MAILVAGANAM, 1999). Aggoun *et al.* (2008), relataram um aumento significativo na resistência à compressão na presença de 0,05% em peso de TEA em todas as idades. Porém, o efeito no desenvolvimento de resistência em pastas de cimento também depende da quantidade adicionada de TEA (AIAD; MOHAMMED, ABO-EL-ENEIN, 2003). Além disso, Heinz *et al.* (2010), mostraram que o TEA afeta positivamente o desenvolvimento da resistência à compressão em idade precoce de cimentos contendo cinzas volantes devido ao aumento das concentrações de Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} em solução, que foi atribuído a uma maior taxa de dissolução de cinzas volantes.

Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de alcanolaminas terciárias superiores, como a triisopropanolamina (TIPA), parece promover uma menor dissolução do C_3A quando comparado ao TEA. No entanto, a TIPA demonstrou frequentemente aumentar significativamente a taxa de reação de C_4AF (WANG *et al.*, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2021). Gartner *et al.* (1993), descrevem um alto potencial do TIPA para formar complexos com íons de Fe^{3+} e Al^{3+} , e assim aumentando a solubilidade desses íons. Desta forma, os autores concluíram que o TIPA, acelera a hidratação do C_4AF aumentando a difusividade dos íons Fe^{3+} em direção às fases etringita e AFm.

A capacidade de aceleração de pega do TIPA em dosagens menores que 0,1% parecem ser pequena. Analisando a influência de 0,04% de TIPA no tempo de pega inicial e final de uma pasta de cimento Portland comum, Xu *et al.* (2018), não encontraram influência da TIPA no tempo de pega inicial e uma redução do tempo de pega final em aproximadamente 6%. Estudos sobre o desenvolvimento da resistência à compressão de argamassa feitos em sistemas de pó de mármore de cimento (WANG *et al.*, 2021) e cimento comum (HUANG *et al.*, 2018) em diferentes dosagens de TIPA indicam um aumento na resistência à compressão em dosagens

TIPA $\geq 0,01\%$ em peso, que parece ser mais pronunciado após 28 dias de hidratação. O estudo de Ma *et al.* (2018), mostrou que o TIPA acelera a reação pozolânica das cinzas volantes. Eles notaram que a concentração de íons Fe^{3+} , Al^{3+} e Si^{4+} em solução pode ser significativamente aumentada quando as cinzas volantes são dissolvidas em soluções de KOH e NaOH em pH 13,0 na presença de até 20 g/L de TIPA.

No trabalho de Zunino e Scrivener (2021) foi avaliado o impacto das alcanolaminas, TEA, TIPA e DEIPA, na hidratação de cimentos ternários. Os resultados apontam que as alcanolaminas aumentam a reação dos aluminatos de cimentos ternários com altos teores de argila calcinada e fíler calcário (LC^3), bem como aumentam a precipitação de hemicarboaluminato e monocarboaluminato o que contribui para o refinamento dos poros e o aumento da resistência à compressão.

1.7 LACUNAS DO CONHECIMENTO

Apesar dos inúmeros estudos realizados em todo mundo sobre cimentos pozolânicos, alguns pontos necessitam de melhor entendimento. Entre os quais pode-se destacar o potencial do uso de aditivos aceleradores de hidratação e resistência na melhora do propriedades físicas de cimentos pozolânicos contendo altos teores de cinza volante. Além disso, o estudo de diferentes reagentes é essencial para otimização do teor e do tipo de aditivo para esta classe de cimento Portland.

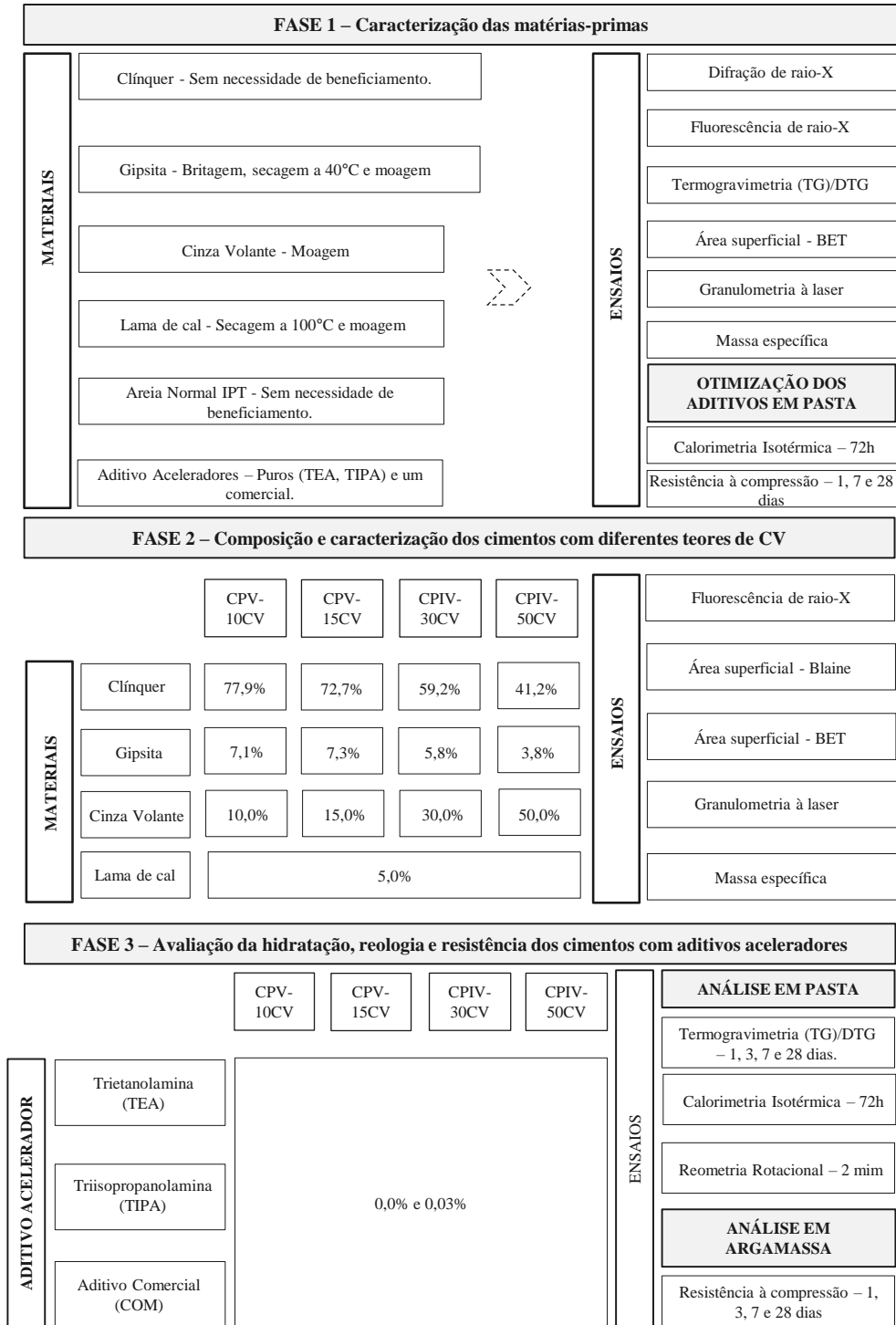
Com relação aos materiais que irão compor os cimentos, tem-se grande conhecimento sobre o uso da CV. No entanto, ainda faltam estudos mais profundos sobre capacidade de substituição de outras matérias primas convencionais por subprodutos industriais, como a lama de cal, em cimentos Portland. A viabilização do uso desses materiais em indústrias de cimentos, principalmente na região Sul, é uma demanda constante, devido à grande geração destes resíduos anualmente e a crescente necessidade de redução do impacto ambiental atrelado ao cimento.

PROGRAMA EXPERIMENTAL

A realização do programa experimental foi dividida em três fases apresentadas na Figura 8 e descritas abaixo. Posteriormente, no item Materiais, as características físico-químicas dos mesmos são apresentadas, bem como seus processos de beneficiamento quando necessário. Em seguida, detalha-se o método empregado para a caracterização dos materiais e análise das pastas e argamassas compostas de cimentos Portland e aditivos aceleradores de hidratação e resistência.

- a) Fase 1- Caracterização físico-química das matérias primas: O objetivo desta primeira etapa foi entender as características físico-químicas de cada matéria-prima utilizada para produção dos cimentos usados no estudo. Dependendo do estado natural dos materiais, foi realizada a etapa de beneficiamento do mesmo a fim de ajustar a sua granulometria. Após isso, foi avaliada a composição mineralógica e química, propriedades térmicas, e determinou-se a granulometria do material, bem como sua área superficial e massa específica.
- b) Fase 2 – Produção e caracterização físico-química dos cimentos: Nesta etapa foram produzidos e caracterizados quatro cimentos com CV. Para isso, estes foram produzidos com diferentes teores de cinza volante (10%, 15%, 30% e 50%), onde em cada cimento os teores de cinza volante e lama de cal foram fixos, e apenas foi variado o teor de clínquer e gipsita, a depender do teor de SO_3 total do compósito. Para a dosagem de SO_3 foi adotado o teor máximo, 4,5% de SO_3 , liberado por norma para os cimentos CP-10CV e CP-15CV e para os cimentos CP-30CV e CP-50CV foi adotado a relação C_3A/SO_3 , 1,05, utilizada pela cimenteira parceira. Além disso, a caracterização desses cimentos se deu pela composição química, área superficial e granulometria.
- c) Fase 3 – Avaliação do aditivo acelerador na hidratação e reologia dos cimentos: Nesta etapa foi avaliada a influência dos teores de aditivos aceleradores de hidratação e resistência no comportamento dos cimentos pozolânicos testados, quanto ao calor de hidratação, aos produtos de hidratação formados, propriedades reológicas e resistência mecânica de argamassas.

Figura 8 – Matriz do programa experimental



Fonte: Elaborada pelo autor

1.8 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Parte das matérias-primas utilizados neste estudo precisou passar por processos de beneficiamento de forma a prepará-los para a composição dos cimentos propostos, seja por

meio de secagem, para remoção de umidade ou moagem para ajuste da finura. Assim, neste item serão apresentados cada um dos materiais utilizados e o processo de beneficiamento utilizado. Posteriormente, são mostradas as técnicas de análise utilizadas para caracterização físico-química, microestrutural e de reatividade dos materiais. Os resultados destas análises serão apresentados como parte dos resultados da pesquisa, no próximo capítulo.

1.8.1 MATERIAIS

1.8.1.1 Clínquer

O clínquer Portland utilizado neste trabalho foi fornecido por uma indústria cimenteira nacional. O clínquer foi previamente moído na própria fábrica. Em laboratório foi apenas peneirado em peneira de abertura nominal de 0,300 mm (300 μ m) a fim de remover qualquer material com granulometria superior. Para evitar qualquer possível hidratação dos compostos anidros até o período de uso, o material foi embalado à vácuo assim que recebido.

1.8.1.2 Gipsita Natural

Uma indústria de cimento nacional forneceu a gipsita mineral utilizada na pesquisa. Este material *in natura* foi enviado em rochas de diferentes dimensões, sendo necessário passar por um processo de pré-moagem em britador de mandíbula até que o material fosse totalmente passante em uma peneira com abertura de 0,6 mm (30 mesh). Posteriormente, todo o material foi homogeneizado e levado para estufa à 40 °C para secagem até constância de massa.

Em seguida, toda a gipsita pré-moída foi submetida a um novo processo de moagem. O critério utilizado para a definição da moagem foi a obtenção de um D_{90} (90% de todo material encontra-se abaixo desse diâmetro de partícula) próximo ao do clínquer (25 μ m). A moagem foi realizada em moinho de bolas horizontal, composto por jarro de porcelana com capacidade de 3 litros e 205 bolas de alumina (diâmetro variando entre 50 e 20mm). Foi utilizado aditivo auxiliador de moagem polipropileno glicol no teor de 0,1% sobre 500g de material seco, adotando-se o tempo de moagem de 120 minutos.

1.8.1.3 Cinza volante

A cinza volante disponibilizada pela indústria cimenteira já foi recebida seca. No entanto, apresentava-se em uma granulometria superior ao do clínquer ($D_{90} = 55,50 \mu$ m). Portanto, foi necessário realizar moagem do material. O processo foi realizado também em moinho de bolas

horizontal com 205 bolas de alumina (diâmetro variando entre 50 e 20mm) para 500g de material. Não foi necessário utilizar aditivo dispersante, pois não houve aglomeração das partículas. O tempo de moagem adotado para atingir a granulometria desejada foi de 105min.

1.8.1.4 Lama calcítica ou lama de cal

A lama calcítica foi enviada *in natura* pela cimenteira, com um teor de umidade de 28,45% e elevada granulometria. Então, primeiramente, o material foi seco em estufa a 100 °C por 48 horas, posteriormente, foi realizado também moagem em moinho de bolas horizontal com 205 bolas de alumina (diâmetro variando entre 50 e 20mm) para 500g de material por um período de 60min.

1.8.1.5 Areia

O agregado miúdo empregado para a produção das argamassas utilizadas no ensaio de resistência à compressão foi a areia normalizada padrão (do IPT), a qual é tratada com ácido sulfúrico para que não haja contaminação de nenhum tipo de matéria orgânica. Foram utilizadas as quatro frações de areia estipuladas pela NBR 7214 (ABNT, 2015) (fração grossa, média grossa, média fina e fina).

1.8.1.6 Aditivos aceleradores e otimização do teor de uso

Os aditivos aceleradores de hidratação e resistência foram fornecidos por uma indústria de químicos Multinacional, com sede no Brasil. Para a pesquisa escolheu-se apenas aditivos a base de alcanolaminas, sendo a trietanolamina (TEA) pura e a triisopropanolamina (TIPA) pura e outro um aditivo já comercializado pela empresa.

A partir da escolha das alcanolaminas como aditivos aceleradores de hidratação e resistência no escopo do trabalho, e do levantamento literário referente aos teores ótimos de utilização, realizou-se um piloto experimental com o objetivo de encontrar o teor ótimo de utilização dos aditivos nos cimentos propostos.

Para isso, foi utilizado um cimento ensacado do tipo CPIV-32 RS disponível comercialmente, o qual apresentou a composição físico-química apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização físico-química do cimento CPIV-32 RS.

Composição física	CPIV-32 RS
D _{v10} (µm)	2,06
D _{v50} (µm)	9,43
D _{v90} (µm)	26,74
D _{médio} (µm)	12,67
BET (m ² /g)	1,560
Composição química (%)	
CaO	39,73
SiO ₂	33,38
Al ₂ O ₃	9,45
Fe ₂ O ₃	3,11
MgO	4,98
K ₂ O	1,59
TiO ₂	0,4
SO ₃	3,44
Outros	0,45
PF*	3,92

Fonte: elaborado pelo autor

As pastas foram confeccionadas a partir da mistura de cimento, ativadores e água, para uma relação água/cimento 0,45. Na Tabela 5 podem ser visualizadas as diferentes dosagens de TEA e TIPA (0,02%, 0,03%, 0,04% e 0,05%) empregadas.

Tabela 5 - Dosagem dos materiais empregados nas misturas do piloto.

Amostra	Clínquer + Gipsita	CV (%)	TEA (%)	TIPA (%)	a/c
REF	67,5	32,5	0	0	0,45
TEA0,02	67,5	32,5	0,02	0	0,45
TEA0,03	67,5	32,5	0,03	0	0,45
TEA0,04	67,5	32,5	0,04	0	0,45
TEA0,05	67,5	32,5	0,05	0	0,45
TIPA0,02	67,5	32,5	0	0,02	0,45
TIPA0,03	67,5	32,5	0	0,03	0,45
TIPA0,04	67,5	32,5	0	0,04	0,45
TIPA0,05	67,5	32,5	0	0,05	0,45

Fonte: elaborado pelo autor

Os aditivos foram dissolvidos em água e a solução foi misturada com o cimento para preparar a pasta. As pastas frescas foram moldadas em moldes metálicos cúbicos de 20 mm × 20 mm × 20 mm, curadas em temperatura ambiente (23±2°C) por 24 horas, e então, desmoldadas e curadas por meio de submersão em água saturada por cal.

A evolução de calor de hidratação das pastas foi analisada através de ensaios de calorimetria, realizados em um microcalorímetro isotérmico de condução Tam Air, da marca TA Instruments, seguindo o procedimento descrito no item 3.3.2.1. A resistência à compressão dos corpos de prova foi avaliada nas idades de 1, 7 e 28 dias. O ensaio foi realizado em uma máquina universal EMIC DL20000, Instron, com velocidade de carregamento de 0,2 N/mm².s (0,2 MPa/s) (80 N/s).

1.8.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS ANIDRAS

1.8.2.1 Perda ao fogo (PF)

Para a análise adequada dos óxidos dos materiais é necessário realizar a perda ao fogo (PF). O ensaio foi realizado de acordo com a NM 18 (ABNT, 18). O ensaio consiste em determinar a perda de massa de uma amostra de 1,000 ± 0,001 g calcinada a uma temperatura de 950 ± 50 °C por um período mínimo de 50 min e indica o nível da carbonatação e da hidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres devido à exposição ao ar. Os níveis limites de PF dos cimentos brasileiros são recomendados pela NBR 16697 (ABNT, 2018), variando em função do tipo de cimento: a partir de 4,5% para o CP I a até 27% no caso do Cimento Portland Branco Não Estrutural. Para o CP IV e CP V a perda ao fogo deve ser menor que 6,5%.

Calcula-se a perda ao fogo (L) do material em porcentagem por meio da Equação 12:

$$L = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (12)$$

Onde:

m1: massa inicial em gramas;

m2: massa final após calcinação em gramas.

1.8.2.2 Fluorescência de raio-X (FRX)

A fluorescência de raio-X é um método de análise química elementar não-destrutiva que se baseia na medição das intensidades de raios-X característicos emitidos pelos elementos que

constituem a amostra a partir de excitação por meio de um feixe de raios-X. Essa excitação é promovida por uma fonte primária e os elementos submetidos passam a emitir uma radiação. A identificação qualitativa é feita por meio da mensuração do comprimento de onda e a identificação quantitativa é realizada pela intensidade dos raios refletidos, pois sabe-se que essa propriedade é proporcional a concentração de cada elemento (BROUWER, 2006).

O ensaio de FRX e a preparação das pastilhas fundidas foram realizados de acordo com a norma ISO 29581-2 (ISO, 2010). Para tanto, foi pesado e misturado $0,8 \pm 0,0005$ g de amostra, $8,0 \pm 0,0005$ g de fundente, $0,5 \pm 0,1$ g de NH_4NO_3 e 0,05ml de LiBr. Essa mistura foi levada ao instrumento de fusão Claisse Eagon 2, Malvern Panalytical, onde foram produzidas as pérolas de vidro para análise de FRX. A rotina empregada no equipamento é descrita Tabela 6.

Tabela 6 - Rotina da fundição de materiais em pastilhas fundidas para análise de fluorescência de raio-X.

Rotina				
Etapas				
Derretimento	Tempo(s)	180	Temp.(°C)	1050
Mistura	Tempo(s)	480	Ângulo (°)	45
			Velocidade (%)	90
Injeção	Tempo(s)	420		
Envase	Tempo(s)	15	Ângulo (°)	135
Resfriamento	Espera(s)	10		
#1	Tempo(s)	60	Velocidade (%)	30
#2	Tempo(s)	180	Velocidade (%)	100

Essa técnica foi utilizada para determinar a composição química do clínquer, cinza volante, lama calcítica, gipsita e dos cimentos compostos. Efetuou-se este ensaio no Laboratório de uma cimenteira nacional em um espectrômetro de fluorescência de raio-X Zetium edição Cement, PANalytical. Os dados foram fornecidos na forma de óxidos e para o ensaio separou-se amostras passantes na peneira #325.

1.8.2.3 Difração de raio-X

O método de difração de raios-X é uma técnica de caracterização física e mineralógica dos materiais, de alta precisão e não destrutivo. Os trabalhos científicos utilizam-se da técnica para determinar estruturas cristalinas ou amorfas na composição dos materiais empregados. O

método baseia-se em avaliar a intensidade dos raios-X espalhados em função do ângulo de difração. Basicamente, cada mineral possui picos característicos que são identificados nas fichas cristalográficas (SNELLINGS; SALZE; SCRIVENER, 2014).

O preparo das amostras para caracterização das matérias-primas foi obtido com o material passante em peneira 0,045 mm (#325). As amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X Empyrean PANalytical com configuração reflexão-transmissão com spinner ajustado em duas revoluções por segundo, em uma janela de 5° a 80° (2 θ), com passo de 0,01 durante 100s, tubo de Cu, e a 45 kV e 40 mA. Foi utilizada geometria de feixe incidente Beta-filter Nickel, fenda soller 0,04 rad, máscara fixa de 10 mm, fenda anti-espalhamento de 1/4" e fenda divergente de 1/33". No feixe difratado foi montada fenda anti-espalhamento 8,0 mm e fenda soller de 0,04 rad. O difratômetro foi equipado com detector de área PIXcel1D-Medipix3. Os dados obtidos foram analisados com auxílio de software X'Pert High Score Plus através das bases de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

1.8.2.4 Massa específica

A massa específica dos materiais beneficiados foi determinada de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017). Neste método a massa específica é determinada a partir do volume deslocado de um reagente ao adicionar o material ensaiado. O registro é feito por meio de um frasco graduado Le Chatelier. Nos materiais que reagem quimicamente com a água, clínquer ou gipsita, foi utilizado querosene como reagente, pois não promove reação química. O ensaio foi realizado no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS.

1.8.2.5 Área superficial – Método de BET

A técnica de adsorção gasosa é o método mais aceito para determinar a área superficial específica pela comunidade científica, pois o gás é capaz de acessar rachaduras, fissuras e poros que o método de Blaine não é capaz de distinguir. O resultado obtido por BET é geralmente bastante superior ao obtido por Blaine. O BET quantifica o gás adsorvido necessário para cobrir a superfície tanto externa quanto interna dos poros de um sólido. A adsorção física é devida às forças de van der Waals entre as moléculas do gás e a superfície do material (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Segundo o estudo de Mantellato; Palacios; Flatt, (2015), a maior dificuldade do método BET, está relacionado à preparação de amostras, sendo o processo de dessorção de gases presentes

na amostra executado sob condições que envolvem temperatura, tempo e pressão. A pesquisa mostra que quando realizada a secagem à vácuo ou em temperatura acima de 40°C, pode haver uma desidratação de componentes da fonte de sulfato, gipsita, o que resulta no incremento da área superficial específica. Neste sentido, o sulfato de cálcio e cimentos anidros foram submetidos a dessorção a temperatura de 40 °C em atmosfera de nitrogênio por 16 horas. Os demais materiais como clínquer, lama calcítica e cinza volante passaram pelo processo de dessorção em temperaturas de até 200 °C pelo período de 1 hora.

Para a definição da área superficial foi utilizado um analisador de área superficial, Nova Station A, do Laboratório de Cerâmica (LACER), da UFRGS.

1.8.2.6 Granulometria à laser

A granulometria à laser é um ensaio que avalia a dimensão das partículas de um material. Esta técnica utiliza o princípio de difração de feixes de luz em um fluido com partículas dispersas, o fluido fica em constante movimentação, para que a variação dos feixes de luz difratados sejam correlacionados com o tamanho das partículas, da forma e das propriedades ópticas do material.

Uma observação sobre o método é que ele supõe que as partículas sejam esféricas. Logo, quando as partículas da amostra têm este formato como por exemplo, a cinza volante, os resultados obtidos representam bem a distribuição granulométrica do material. No entanto, se as partículas tiverem formas anisotrópicas, quando uma substância possui propriedade física que varia com a direção, como é o caso de cimentos, calcários e a gipsita, a granulometria a laser fornecerá resultados com menor acurácia, podendo haver a sobreposição da amplitude de distribuição e resultando em distribuições bimodais – distribuições onde há dois vales. Isso se deve ao fato de o padrão de difração depender da sombra geométrica da partícula em relação à orientação do feixe laser (PALACIOS *et al.*, 2016).

O equipamento utilizado foi um granulômetro a laser PSA1090L, Anton Paar, do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS. O álcool isopropílico foi utilizado como fluido para a execução do ensaio. Neste ensaio é necessário cerca de 2g de amostra com menos de 1 mm, sendo os resultados obtidos por meio da média de três medições. As curvas granulométricas que foram plotadas, fornecem o diâmetro médio ($D_{vmédio}$) e o D_{v10} , D_{v50} , D_{v90} , que indicam o diâmetro ao qual 10%, 50% e 90% das partículas são inferiores. O material foi submetido a 2min de dispersão para evitar aglomeração.

1.8.2.7 Termogravimetria (TG e DTG)

Com a análise termogravimétrica (TG) é possível apontar as faixas de temperatura em que o material passa por algum tipo de transformação. Isso é possível por meio da determinação da variação da massa do material durante o ensaio. Além disso, a curva diferencial (DTG) facilita a identificação dos pontos onde há variações significativas. O equipamento utilizado foi um METTLER TOLEDO TGA2, do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS.

1.8.2.8 Ensaio de reatividade por R³

A avaliação de reatividade da cinza volante por R³ (Rapid, Relevant and Reliable test) foi obtida através de ensaio de calorimetria por condução isotérmica do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS, cujo intuito principal foi observar a liberação de calor acumulado nas primeiras horas de uma mistura contendo cinza volante, água, hidróxidos de cálcio e potássio e sulfato de potássio (AVET *et al.*, 2016). Os materiais utilizados permaneceram em estufa a 40° pelo período de 24 horas, foi realizado procedimento de misturas e equipamento utilizados conforme subitem 3.1.8, e tempo de análise de 36 horas a 40°C.

1.9 FASE 2 - COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS COM DIFERENTES TEORES DE CV

Neste item serão explanados os métodos adotados para a produção dos cimentos com diferentes teores de CV, como os critérios escolhidos para definição do teor de SO₃. Além da descrição dos procedimentos para avaliação da composição química, granulométrica, superfície específica e massa específica dos cimentos.

Para a produção dos cimentos seguiu-se as recomendações da NBR 16697 (ABNT, 2018). A norma define em 4,5% o teor limite de SO₃ em toda a composição de cimento, não sendo estabelecidos valores máximos para a fonte de sulfato de cálcio empregada. Portanto, para os cimentos do tipo CPV que possuem maiores teores de clínquer, logo demandam maior quantidade de sulfato de cálcio, adotou-se na dosagem o teor máximo de SO₃ permitido por norma, 4,5%. Já para os cimentos do tipo CPIV empregou-se o teor médio de SO₃ utilizado em indústrias cimenteiras nacionais em cimentos pozolânicos, o qual tem como parâmetro de dosagem a relação C₃A do clínquer com teor de SO₃ total do cimento, 1,05. O C₃A foi estimada

pelas equações propostas por Bogue (1947), Equação 13, percentual de lama calcítica em todos os cimentos foi constante, 5%. A cinza volante foi empregada em teores variados a depender do cimento, 10% - 50%. A partir da composição química das matérias-primas e da fórmula, Equação 14, presente na norma C563-18a (2018) e a ferramenta SOLVER do Excel foi possível fazer a quantificação do percentual de cada material no cimento.

$$C_3A = 2,650 * Al_2O_3 - 1,692 * Fe_2O_3 \quad (13)$$

onde:

Al_2O_3 : teor de óxido de alumínio no clínquer;

Fe_2O_3 : teor de óxido de ferro no clínquer.

$$SO_{3total} = \left(\frac{M_{sulfato\ de\ cálcio}}{M_{sulfato\ de\ cálcio} + M_{Cimento}} \right) * SO_{3sulfato\ de\ cálcio} + \left(\frac{M_{cimento}}{M_{sulfato\ de\ cálcio} + M_{Cimento}} \right) * SO_{3cimento} \quad (14)$$

onde:

$M_{sulfato\ de\ cálcio}$: massa de sulfato de cálcio;

$M_{cimento}$: massa de cimento;

$SO_{3sulfato\ de\ cálcio}$: porcentagem por massa de SO_3 no sulfato de cálcio;

$SO_{3cimento}$: porcentagem por massa de SO_3 no cimento.

A Tabela 7 apresenta os percentuais de materiais (clínquer, gipsita, cinza volante e lama calcítica) utilizadas para produzir cada tipo de cimento. A nomenclatura do cimento é dividida em duas partes: a primeira é a identificação do tipo de cimento (CPV ou CPIV) e a segunda é o teor de cinza volante (10%, 15%, 30% e 50%) no cimento. Os materiais que constituíram os cimentos foram homogeneizados separadamente em homogeneizador Y por 15 min. Posteriormente, os cimentos foram compostos e novamente homogeneizados no mesmo equipamento por mais 15 min, para garantir o preparo adequado das amostras.

Tabela 7 - Formulação dos cimentos

Cimento	Clinquer	Gipsita natural	Cinza volante	Lama calcítica
CPV-10CV	77,9%	7,1%	10,0%	5,0%
CPV-15CV	72,7%	7,3%	15,0%	5,0%

CPIV-30CV	59,2%	5,8%	30,0%	5,0%
CPIV-50CV	41,2%	3,8%	50,0%	5,0%

Fonte: elaborado pelo autor.

1.9.1 Métodos utilizados para caracterização dos cimentos anidros

1.9.1.1 Perda ao fogo (PF)

Foi avaliada a perda ao fogo dos cimentos seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos descritos no item 3.1.2.1.

1.9.1.2 Fluorescência de raio-X

As amostras foram analisadas quimicamente, a fim de avaliar os principais óxidos presentes nos cimentos produzidos. Realizou-se este ensaio no Laboratório da Intecement seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos descritos no item 3.1.2.2.

1.9.1.3 Área superficial – Método de Blaine e BET

A área superficial pode ser avaliada de duas formas, pelo método de BET, como descrito no item 3.1.2.5, mas também pelo método da permeabilidade ao ar, método de Blaine, sendo este o mais empregado pela indústria cimenteira atualmente. O ensaio é normatizado pela norma NBR 16372 (ABNT, 2015), onde a superfície específica é obtida por meio da quantificação do tempo necessário para determinada quantidade de ar atravessar uma camada de material compactado, sendo o tempo proporcional à superfície específica da amostra ensaiada. O método assume que os grãos do material são esféricos e que a camada compactada é uniforme (ARVANITI *et al.*, 2015). Por este motivo, este ensaio serve como comparativo entre diferentes cimentos e não como uma medida absoluta da área superficial.

1.9.1.4 Granulometria à laser

Avaliou-se a composição granulometria dos cimentos produzidos a fim de garantir que todos estivessem na mesma faixa de distribuição. Vale ressaltar, que cimentos com menores dimensões granulométricas tendem a ter maior reatividade, devido ao aumento da área de molhagem nesses casos. Realizou-se este ensaio no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS de seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos descritos no item 3.1.2.6.

1.9.1.5 Massa específica

Os cimentos foram submetidos ao ensaio de massa específica seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos descritos no item 3.1.2.4.

1.10 FASE 3 - AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E RESISTÊNCIA DOS CIMENTOS COM ADITIVOS ACELERADORES

Neste item serão apresentadas as informações sobre os métodos utilizados na avaliação das reações de hidratação, bem como dos parâmetros reológicos das pastas de cimento. Para isso, foram realizados os ensaios de termogravimetria, calorimetria isotérmica e reometria rotacional. Além da avaliação da resistência à compressão em argamassas.

1.10.1 Técnicas utilizadas para análise das misturas hidratadas (pastas)

1.10.1.1 Termogravimetria (TG e DTG)

As pastas de cimento hidratadas foram ensaiadas por termogravimetria (TG) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. A TG é uma técnica utilizada em pastas hidratadas para identificar os compostos formados, assim como pode ser utilizada como técnica complementar à difração de raios-X para confirmar a presença de fases cristalinas e amorfas (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). A análise quantitativa foi realizada a partir da perda de massa de início e fim das decomposições especificadas na literatura, conforme equações apresentadas no capítulo anterior.

O método de mistura das pastas para a TG seguiu o mesmo adotado para o ensaio de calorimetria isotérmica no item 3.3.1.2 com uma relação a/c 0,48. Em seguida, foram colocados em sacos do tipo ziploc e curados até a idade desejada. Com o objetivo de interromper a hidratação das pastas utilizou-se uma adaptação do método de Scrivener; Snellings; Lothenbach, (2016) por meio do uso de solventes, sendo este descrita a seguir:

- as amostras das pastas foram fragmentadas com auxílio de um martelo e os fragmentos mais internos foram selecionados, a fim de reduzir uma região com possível carbonatação.

- os fragmentos dos corpos de prova foram moídos em almofariz com 10 mL de álcool isopropílico PA.
- as amostras foram transferidas para recipiente de vidro e adicionou-se álcool isopropílico até completar 50 mL;
- após repouso de 15min o excesso de solução suspensa foi removido e as amostras foram filtradas com alíquota de 10 ml de éter etílico para melhor secagem e remoção do solvente.
- por fim, as amostras foram colocadas em estufa a 40 °C até sua constância de massa.

O material analisado foi o passante na peneira #125. Para a determinação dos parâmetros foi utilizado uma balança termogravimétrica TGA 2, MetlerToledo. O clínquer, lama calcítica, cinza volante, gipsita e cimentos compostos foram ensaiados sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de 20ml/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e aquecidas até 1000 °C. Os resultados de TG permitem a quantificação da água quimicamente ligada (BW) –e o conteúdo de portlandita (CH) como mencionado no capítulo anterior.

1.10.1.2 Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica em cimentos permite medir o fluxo de calor liberado fornecendo parâmetros sobre o processo de hidratação dos mesmos (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Os ensaios foram realizados em um calorímetro isotérmico de condução TAMAir, TA instruments, do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS a uma temperatura de $25 \pm 0,01$ °C. Os cimentos e a água foram armazenados em ambiente com temperatura constante de $25 \pm 0,01$ °C por pelo menos 24 h antes da realização dos ensaios. As pastas foram homogeneizadas com o auxílio de um misturador mecânico, na frequência de 10.000 rpm aproximadamente, por 2 minutos. As pastas foram produzidas com 50 g de cimento e água deionizada, em uma relação água/cimento de 0,48, mesmo teor de água utilizado no ensaio de resistência à compressão axial conforme a NBR 7215. Posteriormente, as ampolas foram preenchidas com pasta, aproximadamente 5 g, e inseridas nos canais do calorímetro. Os ensaios foram realizados durante 72 horas. Nas ampolas de referência foi utilizada água deionizada. Os resultados de fluxo de calor (mW/g) e calor acumulado (J/g) foram normalizados pela massa de pasta adicionado à ampola.

Com a plotagem das curvas de fluxo de calor e de calor acumulado dos cimentos, foram retirados alguns parâmetros das curvas para melhor compreensão das reações dos cimentos. Assim, elaborou-se tabelas com os dados das curvas de cada cimento. Os parâmetros selecionados foram: calor acumulado em 24 h e 72h (J/g), tempo e valor máximo do pico principal dos silicatos (h e mW/g), e período de indução (h).

1.10.1.3 Reometria rotacional

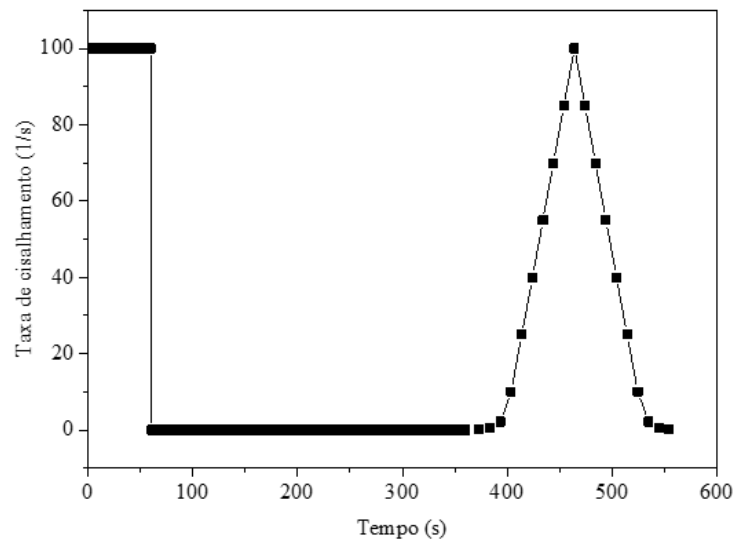
O comportamento reológico das pastas de cimento preparadas na pesquisa foi avaliado através de reometria rotacional, utilizando um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria tipo sistemas de placas paralelas. Os ensaios foram realizados no NanoTec da UFSC.

Para o ensaio as pastas de cimentos foram preparadas de acordo ao descrito na seção 3.3.2.1. A relação a/c adotada foi de 0,48 e todas as pastas foram ensaiadas com 2min após contato do cimento com a água. O teste foi realizado em amostra de pasta com 50 mL à temperatura de $23\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. A rotina empregada no ensaio pode ser visualizada na Figura 9 e descrita na Tabela 8, onde aplicou-se inicialmente um pré-cisalhamento com duração de 60s a uma taxa de 100s^{-1} para garantir que todas as pastas avaliadas tivessem um estado de referência de tensões e deformações. Também foi aplicada uma taxa de 0s^{-1} durante 300s previamente à efetiva aplicação das taxas desejadas nas pastas de cimento.

Tabela 8 - Rotina da reometria de placas aplicada às pastas de cimento com acelerador.

Sequência	Rotina
1	$\dot{\gamma}$ 100,000 1/s; t 60,00 s; #100
2	$\dot{\gamma}$ 0,000 1/s; t 240,00 s; #100
3	$\dot{\gamma}$ 0,000 1/s; t 60,00s; #100
4	$\dot{\gamma}$ 0,1000 1/s - 10,00 1/s log; t 40,00s; #4
5	$\dot{\gamma}$ 25,00 1/s - 100,0 1/s lin; t 60,00s; #6
6	$\dot{\gamma}$ 85,00 1/s - 25,00 1/s lin; t 50,00s; #5
7	$\dot{\gamma}$ 10,00 1/s - 0,1000 1/s log; t 40,00s; #4

Figura 9 - Representação esquemática da rotina aplicada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Calculou-se a tensão de escoamento dinâmica (τ_0) e a viscosidade equivalente empregando o modelo Herschel-Bulkley e a primeira desaceleração das curvas de fluxo. As equações 1 e 2 foram usadas para obter esses valores. O ajuste dos dados foi realizado no software Rheowin Job Manager do equipamento.

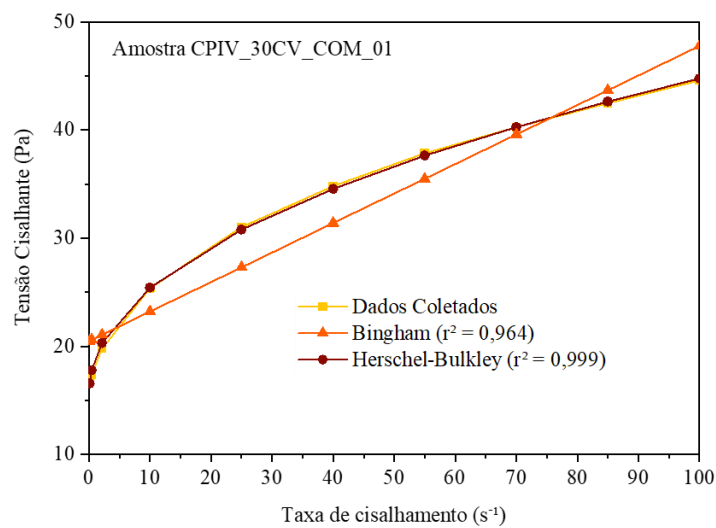
$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}_n \quad (15)$$

$$\mu_{eq} = 3 \cdot K_n + 2 \cdot (\dot{\gamma} \cdot \max)^{n-1} \quad (16)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), K e n são respectivamente a consistência e os parâmetros pseudoplásticos do modelo Herschel-Bulkley, e $\dot{\gamma}_{\max}$ é a taxa de cisalhamento máxima aplicada ($100 s^{-1}$).

Além disso, observou-se que embora o modelo de Bingham tenha sido testado para representar os dados coletados, conforme evidenciado na Figura 10 e Tabela 9 - Ajuste dos modelos de Bingham e Herschel-Bulkley aos dados coletados por reometria de placas., verificou-se que o modelo de Herschel-Bulkley teve um melhor ajuste aos dados (r^2 mais próximo de 1).

Figura 10 - Comparação da representação dos dados coletados pelos modelos Bingham e Herschel-Bulkley (tensão e taxa de cisalhamento).



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Ajuste dos modelos de Birgham e Herschel-Bulkley aos dados coletados por reometria de placas.

Comparação r^2 dos modelos		
Amostra	Modelos Birgham	Modelo Herschel-Bulkley
CPV10CVREF	0,9644	0,9974
CPV10CVTEA	0,9582	0,9991
CPV10CVTIPA	0,9558	0,9985
CPV10CVCOM	0,9599	0,9982
CPV15CVREF	0,9671	0,9991
CPV15CVTEA	0,9606	0,9995
CPV15CVTIPA	0,9604	0,9989
CPV15CVCOM	0,9524	0,9987
CPIV30CVREF	0,9644	0,9997
CPIV30CVTEA	0,959	0,9992
CPIV30CVTIPA	0,9582	0,9992
CPIV30CVCOM	0,9639	0,9995
CPIV50CVREF	0,9652	0,9995
CPIV50CVTEA	0,9576	0,9996
CPV50CVTIPA	0,9586	0,9994
CPIV50CVCOM	0,963	0,9995

Fonte: elaborado pelo autor.

1.10.2 Técnica realizada em argamassa

1.10.2.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos cimentos foi determinada conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019). Foram moldados corpos de provas cilíndricos de argamassa com dimensões de 50×100 mm utilizando areia normalizada do IPT. A resistência à compressão axial foi medida nas idades de 1, 7 e 28 dias para os cimentos CPV e 3, 7 e 28 dias para os cimentos CPIV.

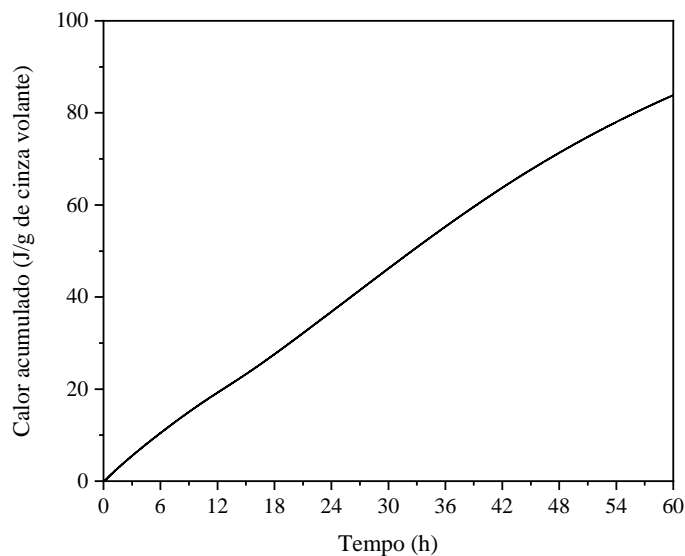
RESULTADOS

1.11 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A seguir serão descritos os resultados da caracterização físico-química e mineralógica das matérias-primas utilizadas para composição dos cimentos estudados.

A análise de reatividade da cinza volante, realizada pelo método R₃, é apresentada na Figura 11 expressos em calor acumulado (J/g de cinza volante) liberado em 60 horas. A curva de calorimetria da CV após o beneficiamento apresentou calor acumulado de 83,85 J/g de cinza volante, valor semelhante ao obtido por Snellings *et al.* (2021) em CV de granulometria classificada como média (d₅₀: 15–25 µm).

Figura 11 - Ensaio de reatividade R₃, expresso em calor acumulado em 60 horas.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a caracterização físico-química e na Figura 12 as curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos cimentos. O D_{v90} foi o critério utilizado para definição do processo de beneficiamento e tempo de moagem das matérias-primas. A partir deste parâmetro nota-se que a maioria das matérias-primas atingiram valores próximos ao do clínquer, cerca de 25 µm. Provavelmente, por motivos de aglomeração das partículas durante a moagem, a gipsita não atingiu o diâmetro próximo aos demais materiais para D_{v90}, no entanto, o D_{médio} foi similar. A partir da composição

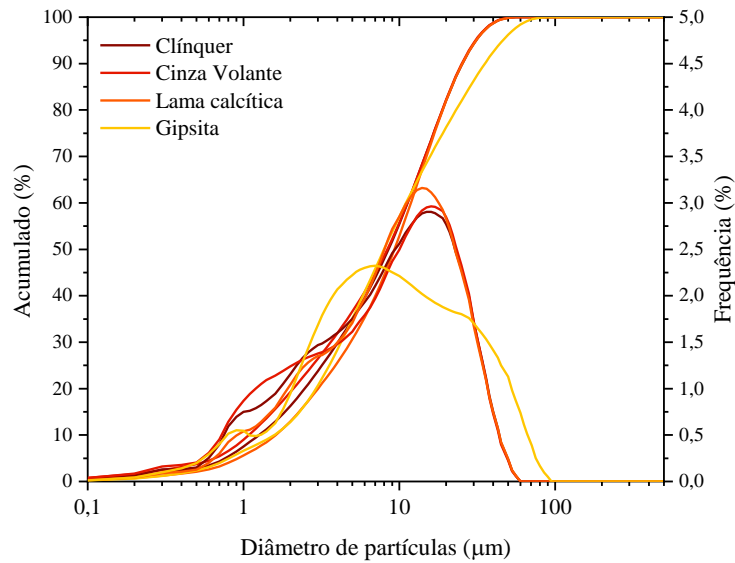
química nota-se que o clínquer tem um teor considerável de MgO, que pode estar relacionado ao tipo de calcário utilizado na sua produção. A CV atende os requisitos estabelecidos pela ABNT NBR 12653 (2014) no que tange à presença majoritária de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ com teor somado mínimo de 70%, teor de SO₃ máximo de 5%, perda ao fogo de até 6% e teor de Na₂O máximo de 1,5%. A lama calcítica é, predominantemente, óxido de cálcio (CaO), cerca de 50%. Para este material, verifica-se uma elevada perda ao fogo, que condiz com sua composição CaCO₃, onde a conversão química deste material em CaO, libera tal proporção de CO₂ para o meio ambiente. Com relação, a perda ao fogo, o clínquer está dentro do valor estipulado para composição do cimento Portland (PF ≤ 6,5%).

Tabela 10 - Resultados relativos à caracterização físico-química das matérias-primas.

Composição física	Clínquer	Cinza Volante	Lama Calcítica	Gipsita
D _{v90} (µm)	24,53	25,2	24,92	34,83
D _{v50} (µm)	7,91	8,39	8,93	8,97
D _{v10} (µm)	1,14	1,08	1,49	1,85
D _{médio} (µm)	11,07	11,42	11,76	14,73
BET	3,937	1,921	8,427	7,148
Composição química (%)				
SiO ₂	19,67	61,31	1,18	0,5
Al ₂ O ₃	4,19	23,41	0,36	0,16
Fe ₂ O ₃	1,66	0,28	1,49	0,11
CaO	60,41	1,43	49,57	33,17
MgO	7,92	0,82	0,11	1,11
SO ₃	1,66	0,28	1,49	42,81
K ₂ O	1,62	2,38	0,1	0,04
P ₂ O ₅	0,09	0,1	0,78	0,01
MnO	0,12	0,08	0,11	0,04
SrO	0,04	0,02	0,23	0,21
Na ₂ O	0,21	0,54	3,02	0
TiO ₂	0,19	1,1	0,02	0,01
FeO	2,72	4,83	0,14	0,11
Perda ao fogo	1,13	3,15	41,68	21,92

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica das matérias-primas constituintes dos cimentos.

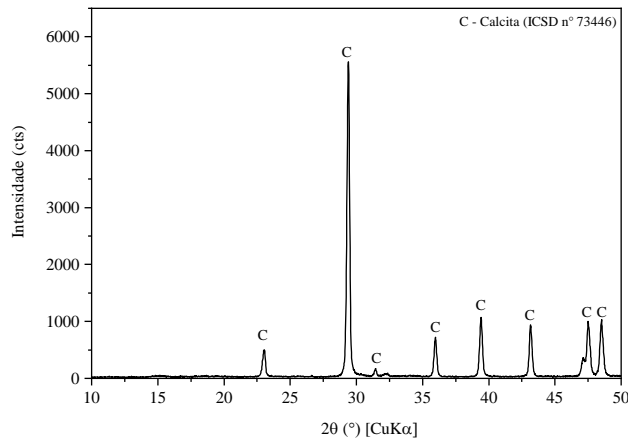


Fonte: elaborado pelo autor.

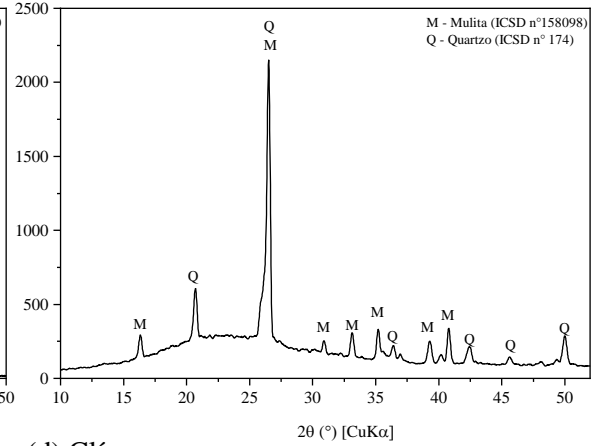
Na Figura 13 são apresentados os difratogramas das matérias-primas. No difratograma da lama calcítica é possível identificar apenas a presença de picos relacionados ao padrão difratométrico do carbonato de cálcio (ICSD n° 73446). O difratograma da cinza volante, por sua vez, aponta a presença de mulita (ICSD n° 158098) e quartzo (ICSD n° 174), bem como o halo amorfo entre as posições angulares 15-30 $2\theta(^{\circ})$ que diz respeito aos aluminossilicatos amorfos. A gipsita apresenta em sua composição mineralógica picos de sulfato de cálcio CaSO_4 (ICSD n° 15876) e em sua forma di-hidratada $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD n° 409581), conhecida comumente como gipsita. Por fim, a análise do clínquer Portland apontou a presença de alita em seu polimorfo monoclinico M3 (ICSD n° 94742), belita em seu polimorfo beta (ICSD n° 81096), aluminato tricálcico em sua forma cúbica (ICSD n° 1841), ferrita (ICSD n° 98836), e a presença de periclásio, MgO (ICSD n° 9863).

Figura 13 - Difratoogramas das matérias-primas entre as posições angulares 10-50 2θ ($^{\circ}$): (a) lama calcítica (b) cinza volante (c) gipsita (d) clínquer Portland.

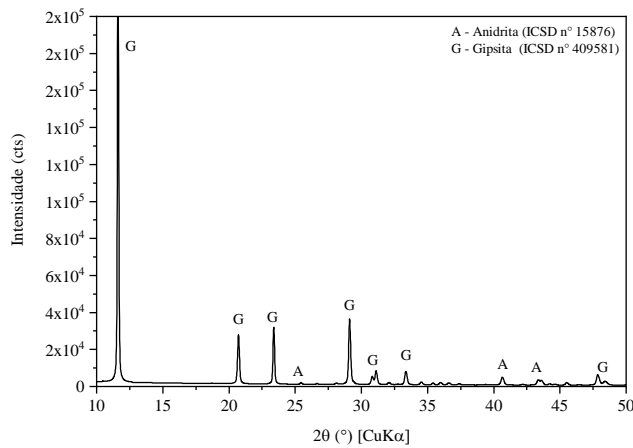
(a) Lama calcítica



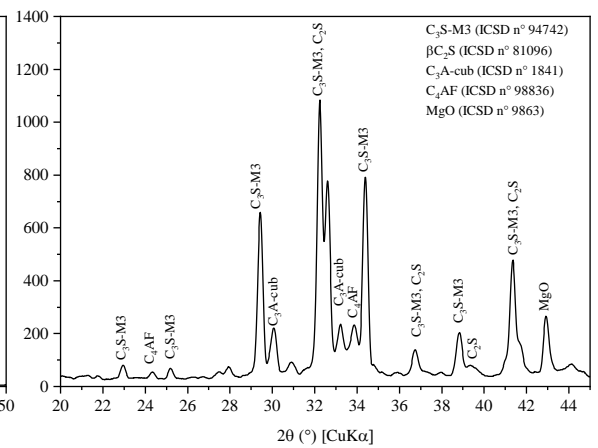
(b) Cinza volante



(c) Gipsita



(d) Clínquer

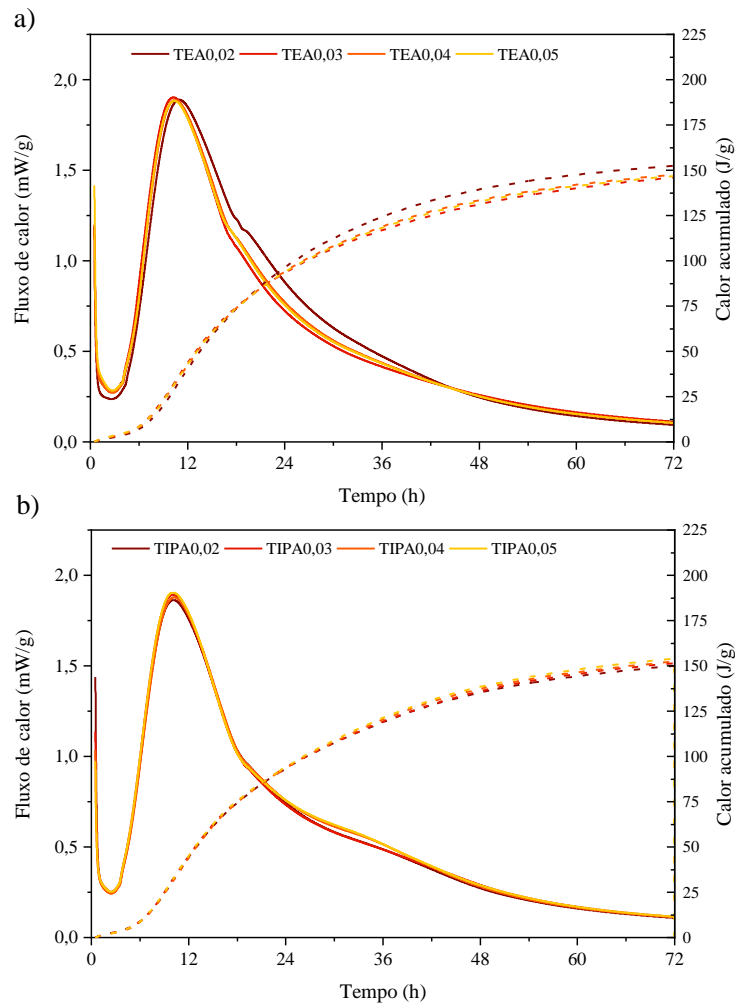


Fonte: elaborado pelo autor.

1.11.1 Otimização do aditivo acelerador utilizando cimento comercial CP IV-32 RS

A Figura 14 refere-se às curvas de calorimetria referentes ao fluxo de calor (mW/g) e o calor acumulado (J/g) das matrizes cimentícias com TEA e TIPA para as 72 horas de ensaio.

Figura 14 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento com uso de aditivo – Fluxo de calor em mW/g de cimento e calor acumulado em J/g. a) aditivo TEA; b) aditivo TIPA.



Fonte: elaborado pelo autor.

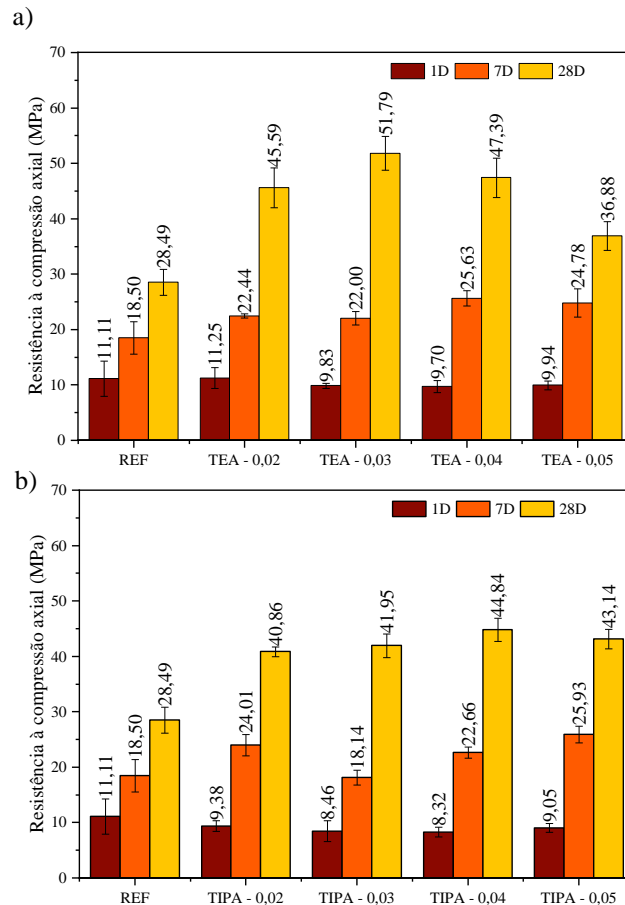
Com relação às misturas com adição de TEA e TIPA, os aditivos não promoveram mudança significativas nos parâmetros de hidratação das amostras. Além disso, o pico relacionado a retomada das reações dos aluminatos, não ficou evidenciado nas amostras. Este pico que ocorre após o esgotamento do sulfato de cálcio da solução, pode ser pouco pronunciado e difícil de identificar para alguns cimentos Portland, principalmente, os que contêm MCS, de acordo com a C1679 (ASTM, 2008).

Como pode ser observado nos aditivos TEA e a TIPA, os teores não apresentam diferença considerável para o calor de hidratação nas primeiras 24 horas. No entanto, após 72h o calor acumulado reduz com o incremento da dosagem de TEA. Já nas amostras com TIPA o comportamento foi inverso, ou seja, quanto maior o teor de adição, mais elevado foi o calor

acumulado. Segundo (ZHANG, Y. *et al.*, 2022), até que ocorra o esgotamento do sulfato de cálcio, a reação desencadeada de C₄AF libera uma grande quantidade de calor, e uma dosagem maior de TIPA provavelmente gerará maior calor de hidratação, sugerindo que a TIPA possa promover a hidratação de 1 a 3 dias.

A Figura 15 apresenta os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento CPIV-32 RS produzidas com diferentes teores de TEA e TIPA. O ensaio foi realizado em 5 amostras cúbicas por idade.

Figura 15 - Resistência à compressão axial das pastas com cimentos CPIV-32 RS sem e com uso de aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Foi possível observar na Figura 15, que tanto o TEA quanto o TIPA, têm efeitos promotores na resistência do cimento a partir dos 7 dias. A 1 dia de cura todas as amostras com aditivo apresentaram perda de resistência em comparação ao REF, exceto a amostra com TEA0,02 sendo essa perda variando entre 11% e 13% nas amostras com TEA e 23% e 33% nas pastas com TIPA. Já aos 7 dias as misturas contendo TEA apresentaram maiores resistências com o

incremento do teor de aditivo, sendo este de 3,5 MPa até 7,1 MPa nos cimentos com TEA e de 4,1 MPa até 7,4 MPa nas amostras com TIPA. No entanto, este comportamento não foi verificado para o TIPA, que apresentou queda na sua resistência, em misturas contendo 0,03% de sua incorporação. O teor de TEA e de TIPA que levou a um maior incremento de resistência aos 7 dias nas amostras foi de 0,04% e 0,05%, respectivamente.

Aos 28 dias, todas as misturas dopadas com aditivos apresentaram ganho significativo de resistências, sendo a mistura contendo 0,03% de TEA a que apresentou maior ganho, 23,3 MPa (82%). Para as misturas contendo TIPA o teor que promoveu melhor resistência mecânica foi de 0,04%, aumentando em 16,4 MPa (57%) a resistência das misturas quando comparado ao REF.

Diante da análise dos resultados, a partir do ensaio de resistência à compressão, que apresentou maior sensibilidade ao variar o teor de aditivo, optou-se por adotar o teor de 0,03% de ambos os aditivos nas próximas etapas da pesquisa. Tal escolha foi devido ao teor de adição ter promovido maior ganho de resistência significativos nas pastas em diferentes idades.

1.12 FASE 2 – COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS COM DIFERENTES TEORES DE CV

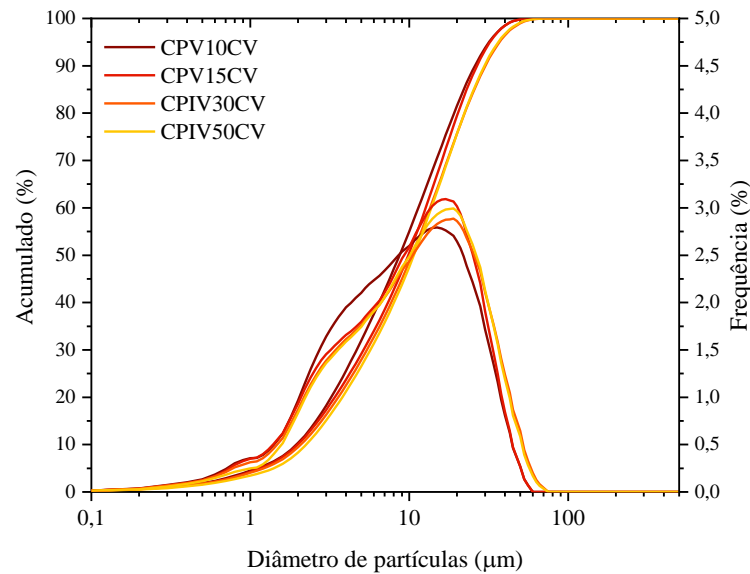
A caracterização físico-química dos cimentos avaliados nesta pesquisa pode ser visualizada na Tabela 11 e a distribuição granulométrica dos cimentos na Figura 16.

Tabela 11 - Caracterização físico-química dos cimentos produzidos nesta pesquisa.

Composição física	CPV-10CV	CPV-15CV	CPIV-30CV	CPIV-50CV
D _{v10} (µm)	1,7880	1,7922	1,9209	2,0634
D _{v50} (µm)	8,1049	9,0354	9,5063	9,7393
D _{v90} (µm)	23,2443	23,5834	26,6840	26,3758
D _{médio} (µm)	10,9573	11,4399	12,6326	12,6648
Blaine (cm ² /g)	4965	5045	5041	5205
Composição química (%)				
SiO ₂	22,02	23,88	30,74	40,18
Al ₂ O ₃	5,81	6,68	9,65	13,77
Fe ₂ O ₃	2,61	2,67	2,94	3,29
CaO	52,75	49,67	41,03	28,86
MgO	5,57	5,27	4,43	3,33
SO ₃	4,21	4,56	3,48	2,51
K ₂ O	1,60	1,58	1,72	1,88
Na ₂ O	0,33	0,35	0,41	0,49
P ₂ O ₅	0,12	0,12	0,12	0,12
TiO ₂	0,26	0,29	0,43	0,59
Mn ₂ O ₃	0,10	0,09	0,09	0,08
SrO	0,06	0,06	0,05	0,04
ZnO	0,04	0,05	0,06	0,08
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01
ZrO ₂	0,03	0,03	0,04	0,04
PF	4,50	4,80	4,70	4,70

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 16 - Curva de distribuição granulométrica dos cimentos produzidos nessa pesquisa.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir da composição física verificou-se que a distribuição granulométrica dos cimentos compostos apresentou Dv_{90} próximo, variando entre 23 μm e 26 μm . Com relação a área superficial dos cimentos, os com maior teor de cinza apresentaram valores superiores, no entanto, considera-se que são valores similares.

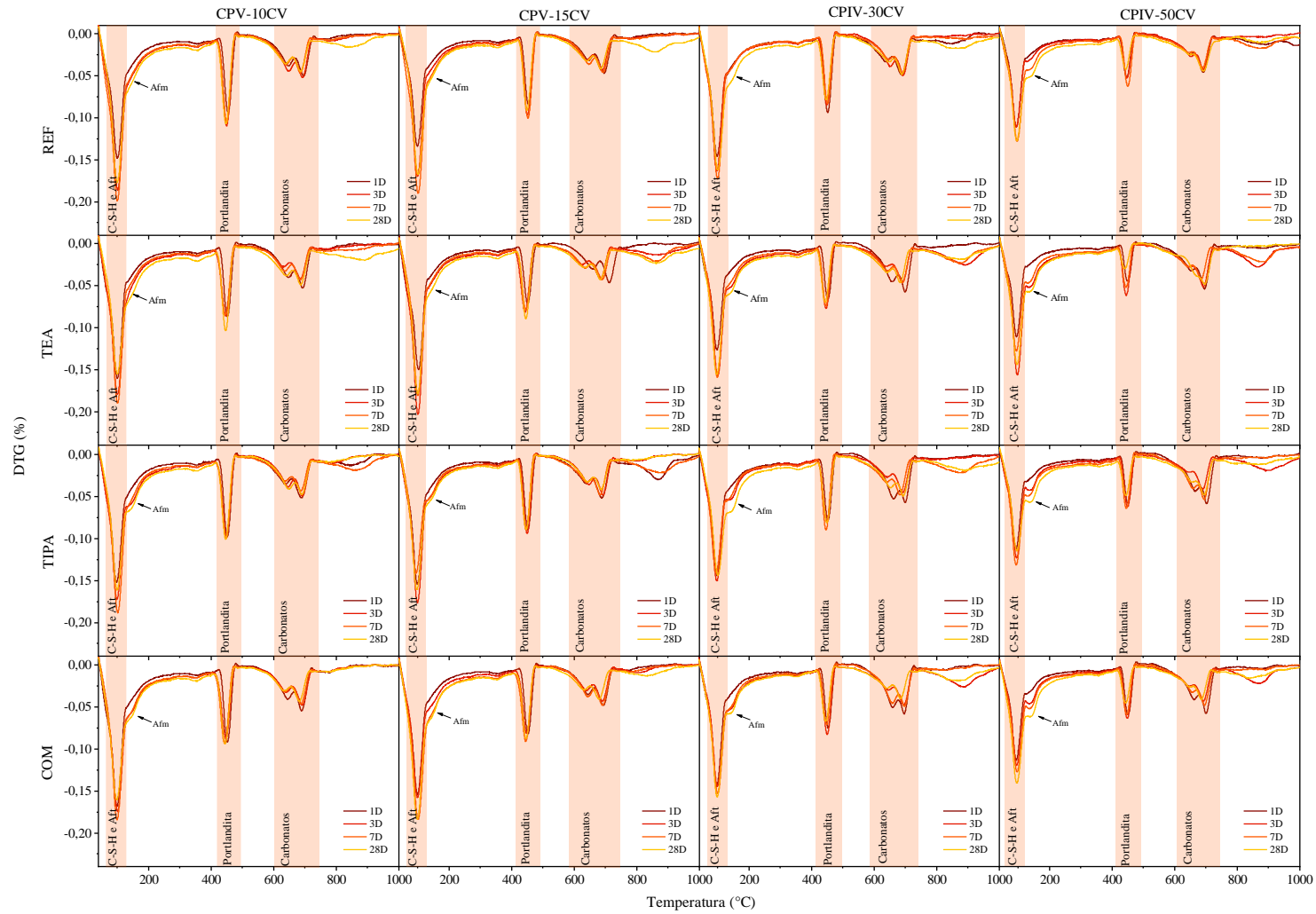
Com relação à composição química todos os cimentos atenderam os requisitos químicos mínimos exigidos pela NBR 16697, sendo estes: perda ao fogo $\leq 6,5$, teor de óxido de magnésio (MgO) $\leq 6,5$; e teor de trióxido de enxofre (SO_3) $\leq 4,5$. Apenas o cimento CPV 15CV que excedeu 0,06% de SO_3 , podendo essa pequena variação está relacionada ao ensaio.

1.13 FASE 3 – AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E RESISTÊNCIA DOS CIMENTOS COM ADITIVOS ACELERADORES

1.13.1 Termogravimetria

Na Figura 17 são apresentados os termogramas das pastas hidratadas aos 1, 3, 7 e 28 dias entre 40 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 17 - Curva DTG das pastas de cimento sem e com aditivo nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

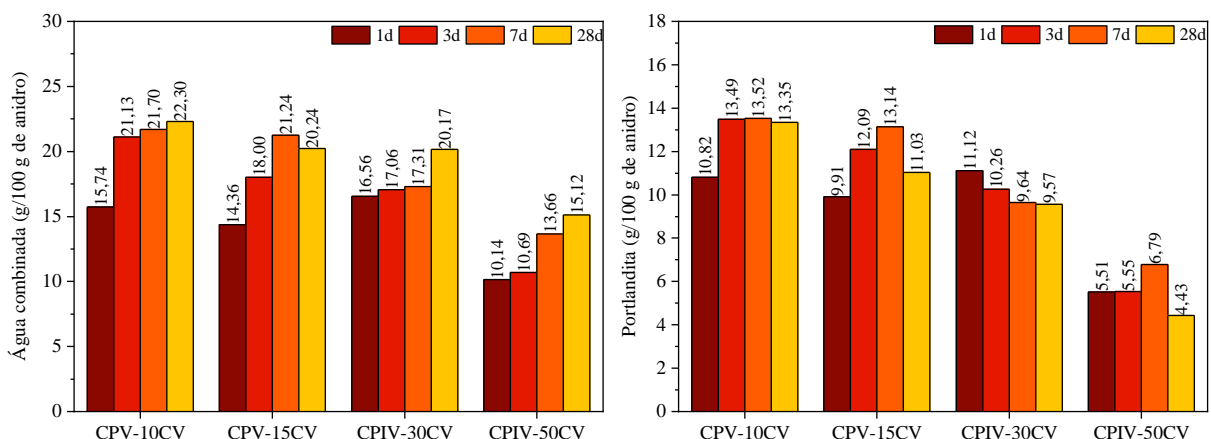


A primeira faixa de perda de massa aos 100°C está relacionada à perda de água da desidroxilação da etringita concomitantemente com a perda de água da estrutura dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H/C-(A)-S-H) que se estendem até, aproximadamente, 500 °C. Um segundo evento térmico perceptível em algumas misturas (CPIV50CV_REF) entre 150-200°C está relacionado a presença das fases monocarboaluminatos. A portlandita, por sua vez, tem sua perda de massa entre 400°C e 500°C. Acima de 600 °C fica visível a decomposição dos carbonatos de cálcio em CaO e CO₂ (LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, 2018).

De acordo com a Figura 18, em relação as misturas REF e com ambos os aditivos pode-se observar maior formação de etringita nas composições 10CV e 15CV se comparados as misturas 30CV e 50CV. Além disso, é visível maior formação de fases AFm nas misturas cimentícias com teores de cinza acima de 30%, bem como o efeito dos aditivos que deixaram mais proeminente a taxa de perda de massa nesta faixa de temperatura (150°C). Observou-se, também, a presença de portlandita em ambos os termogramas e em todas as idades, bem como seu consumo devido a reação pozolânica da cinza volante.

Na Figura 18 são apresentados os resultados de água combinada em teor de portlandita aos 1, 3, 7 e 28 dias dos cimentos referência, sem adição de aditivos.

Figura 18 - Teor de água combinada e o teor de Portlandita nos cimentos sem adição de aditivo. a) Água combinada determinada a partir da perda de massa entre 40 °C e 550 °C; b) Conteúdo de portlandita (CH) determinado pelo método da tangente.



Fonte: elaborado pelo autor.

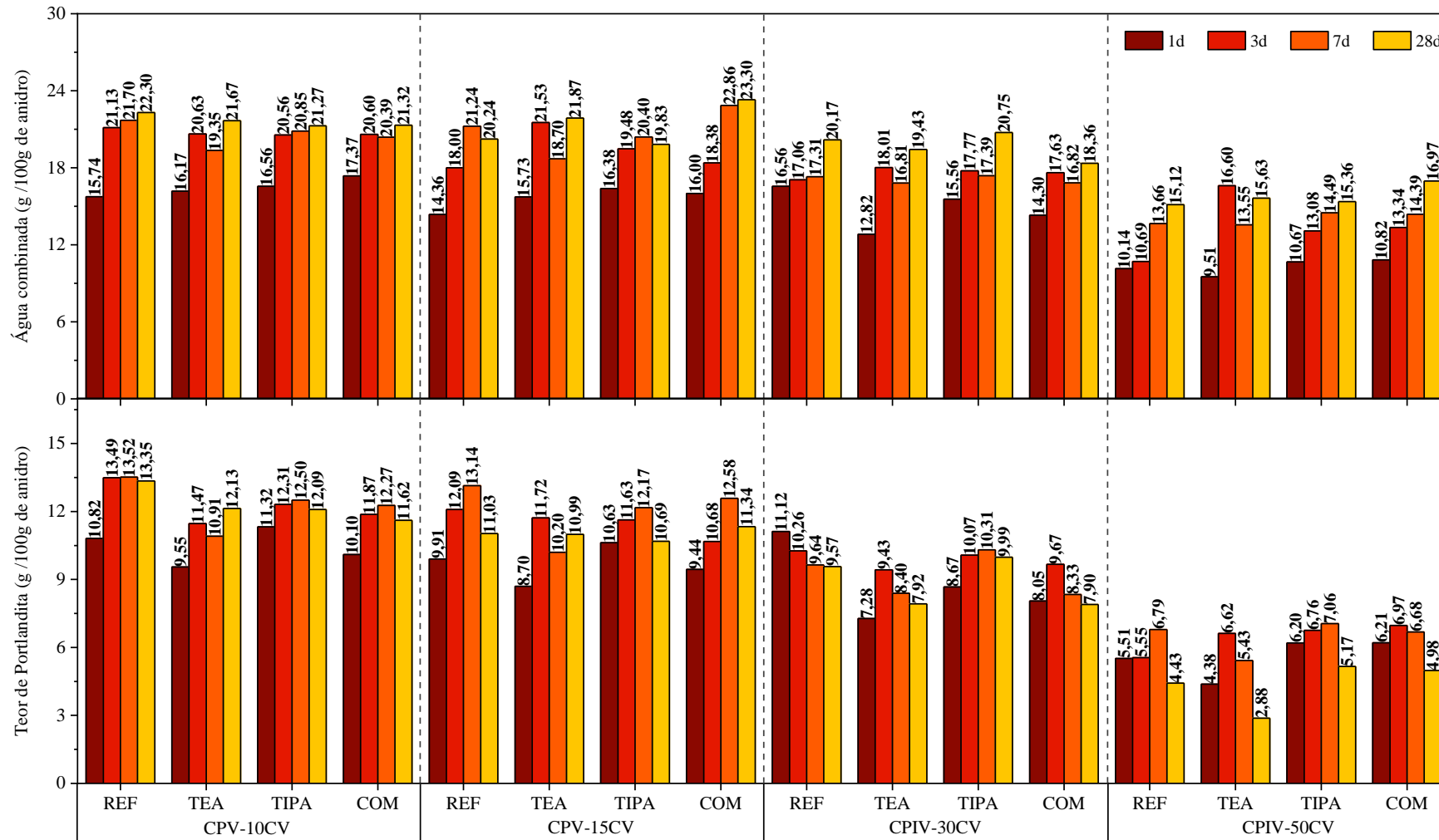
A respeito do grau de hidratação e produtos formados, percebeu-se o incremento de água quimicamente ligada ao longo das idades em todas as misturas. A mistura contendo menor percentual de adições (CPV10CV), apresentou incremento expressivo de 34,25% de água combinada aos 3 dias se comparado as primeiras 24 horas. No entanto, entre 3 e 28 dias foi verificado um aumento de apenas 5,54%, sugerindo elevado grau de hidratação em idades iniciais em função do maior percentual de clínquer na mistura. Além disso, em virtude do menor percentual de cinza, não se observou consumo de portlandita ao longo das idades analisadas. O cimento com adição de 15CV apresentou comportamento linear sobre o incremento de água combinada, em relação aos 3 dias e 24 horas e entre os 7 e 3 dias de, aproximadamente, 25,30% e 18,00%, respectivamente. Igualmente, observou-se mesmo comportamento em relação a formação de portlandita e seu consumo aos 28 dias em virtude da reação pozolânica provocada pela CV.

A mistura CPIV30CV, por outro lado, não apresentou comportamento linear em relação ao grau de hidratação com o aumento da idade, se comparado a mistura CPV15CV, representando uma média de 17 g/g de cimento anidro entre 1 e 7 dias, e um ganho expressivo apenas aos 28 dias de 16,54% em relação aos 7 dias. Tal efeito pode estar atrelado ao maior percentual de cinza nas misturas que propicia maior efeito fíler em idades iniciais. Maior consumo de portlandita foi obtido aos 28 dias, que corrobora com o maior teor de água combinada observado na mesma idade.

Como esperado, a mistura com maior teor de cinza apresentou menores teores de água combinada e maior incremento entre 3 e 28 dias em aproximadamente 41,43%. Sobretudo, nesta mistura observaram-se menores teores de portlandita em virtude do menor teor de clínquer e a reação pozolânicas que ocorre com a CV.

Na Figura 19 são apresentados os resultados de água quimicamente ligada e teor de portlandita das misturas contendo adições dos aditivos TEA, TIPA e COM, comparados a mistura REF (sem aditivo químico) aos 1, 3, 7 e 28 dias de idade.

Figura 19 - Teor de água quimicamente ligada e teor de portlandita das misturas referência e contendo adições dos aditivos TEA, TIPA e COM nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Todos os aditivos utilizados não mostraram diferenças consideráveis em relação ao teor de água combinada em cimentos contendo 10CV. Por outro lado, com a variação do aditivo, percebe-se uma influência na hidratação nas primeiras idades, sobretudo aos 3 dias. De modo geral, aos 28 dias a água combinada se equivale ao teor médio da mistura referência.

Nas misturas CPV15CV a influência dos aditivos químicos no aumento da água combinada ocorreu devido ao uso do TEA, que aos 3 dias apresentou aumento de 19,61% em relação ao REF. O aditivo COM aos 28 dias, viabilizou o incremento de 15,13% no teor de água combinada quando comparado a referência. Do mesmo modo, o cimento contendo CPIV30CV sofreu maior influência dos aditivos aos 3 dias, com aumento de água quimicamente ligada em 5,58%, 4,16% e 3,32% para os aditivos TEA, TIPA e COM, respectivamente, em comparação a referência. Tal efeito se tornou mais pronunciado nas misturas contendo maior substituição de clínquer, ou seja, no cimento CPIV50CV, onde o aumento de água combinada aos 3 dias dos aditivos TEA, TIPA e COM foi de 55,29%, 22,32% e 24,80%, respectivamente, em relação a mistura de referência.

Tal comportamento foi observado por (HEINZ *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2021), principalmente na atuação do TEA e menos pronunciadamente na do TIPA, que agem na rápida dissolução de C_3A e C_4AF complexando íons Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} que irão impactar na hidratação da ferrita (C_4AF). Além disso, conforme os autores, a presença de CO_3^{2-} impactará de forma positiva na atuação destes compostos com os aditivos químicos na formação de fases hemi e monocarboaluminatos, promovendo assim maior percentual de água combinada (ZUNINO; SCRIVENER, 2021).

Em relação ao consumo de portlandita, de modo geral, observou-se a influência dos aditivos tanto em primeiras idades quanto em avançadas. Como abordado anteriormente, o aditivo TEA demonstrou maior eficácia, em função de seu favorecimento na formação de microcristais de CH e do efeito de aceleração da hidratação do C_4AF que, conseqüentemente, atua no consumo de CH (LU *et al.*, 2020; ZHANG, Y. R. *et al.*, 2016). O TIPA, por sua vez, por apresentar desempenho inferior ao TEA, demonstrou efeito similar em misturas contendo maiores percentuais de clínquer, se comparado as dosagens CPIV30CV e CPIV50CV, onde os teores de hidróxido de cálcio foram superiores ao comparado com a referência, comportamento também observado por Huang *et al.* (2018).

De modo geral, o comportamento das misturas em relação aos percentuais de portlandita foi de um aumento até os 7 dias e posterior decréscimo aos 28 dias em função da ocorrência das reações pozolânicas com a cinza volante. Contudo, as misturas contendo aditivos TEA, TIPA

e COM apresentaram, em geral, menores quantidades de CH quando comparado aos cimentos referência nas respectivas idades. Tal efeito, como mencionado por Lu *et al.* (2020) e Ma *et al.*, (2018b) se deve a aceleração da hidratação das fases do clínquer que contribuem para o consumo da portlandita.

Aos 28 dias, a mistura CPV15CV_REF teve uma redução do teor de CH de aproximadamente 21,1% se comparado com CPV10CV_REF. Na mistura CPIV30CV_REF houve uma redução de 15,3% no teor de CH em relação a mistura CPV15CV_REF. Por fim, dentre os cimentos referência, a mistura com menor percentual de portlandita foi do CPIV50CV, como esperado, uma vez que há uma menor formação de CH em função do reduzido teor de clínquer junto com a atuação da pozolana. Isto representou um decréscimo de cerca de 116% em relação a mistura CPIV30CV.

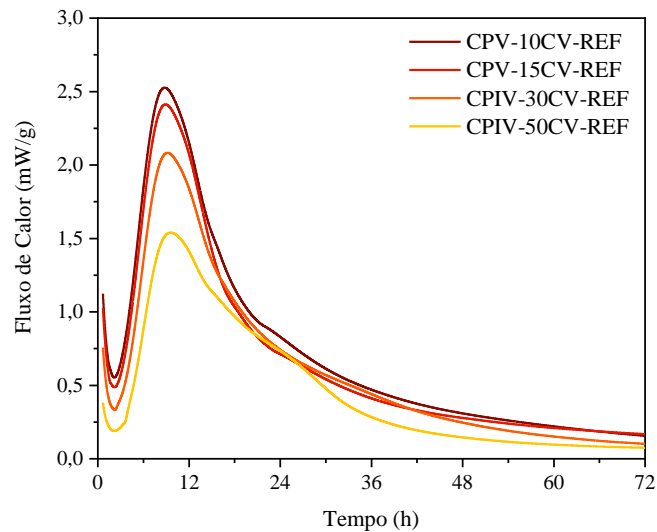
Ao analisar a influência dos aditivos dentro de cada grupo de misturas aos 28 dias, observou-se que para o cimento CPV10CV houve uma redução de cerca de, aproximadamente, 10% com os aditivos TEA/TIPA e de 15% com o aditivo COM quando comparados ao REF. Para o CPV15CV, houve uma menor diferença dos resultados de CH obtidos nas termogravimetrias, que representou decréscimo de cerca de 0,3% e 3,1% para os aditivos TEA e TIPA, respectivamente, em relação ao REF; maiores diferenças puderam ser observadas entre as dosagens CPIV30CV para os aditivos TEA e COM que representou redução de aproximadamente 20,9% e relação ao cimento sem aditivo. Por fim, o maior percentual observado de redução do teor de CH foi pelo aditivo TEA nas misturas com 50% de substituição de cinza, representando 53,8% do teor de CH.

1.13.2 Calorimetria isotérmica

Na Figura 20 são apresentados os resultados do fluxo de calor (mW/g) das pastas de cimento REF com diferentes teores de CV sem uso de aditivos durante as primeiras 72 horas. Nesta figura identificou-se apenas o pico principal de hidratação dos silicatos. Por meio do ensaio, não foi possível identificar visualmente onde ocorreu o pico referente aos aluminatos. Este pico esta relacionado ao momento em que há o esgotamento do sulfato de cálcio da solução, o sulfato incorporado ao C-S-H é liberado na solução e então as reações dos aluminatos são retomadas, assim formando um pico característico (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Segundo a C1679 (ASTM, 2008), este pico referente à reação dos aluminatos pode ser pouco pronunciado e difícil de identificar para alguns cimentos Portland, principalmente, os

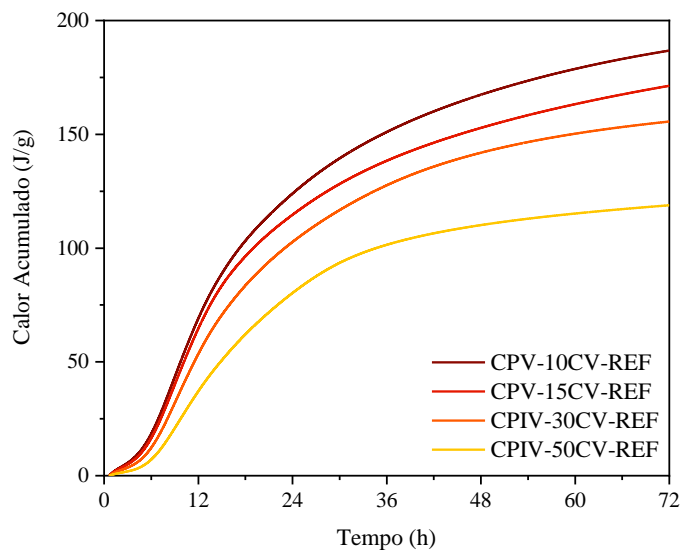
que contêm MCS, como é o caso dos cimentos analisados. A norma também relata que o pico se torna mais visível em cimentos com C_3A mais reativo, além de diminuir sua nitidez à medida que o teor de C_3A no cimento diminui. Na Figura 21 são apresentados os resultados para o calor acumulado (J/g) dos mesmos cimentos durante o período de 72 horas. Ambos os resultados foram normalizados de acordo com a massa de cimento inserida em cada ampola.

Figura 20 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimentos sem uso de aditivo – Fluxo de calor em mW/g de cimento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento sem uso de aditivo – Calor acumulado em J/g de cimento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 12 são apresentados alguns parâmetros importantes identificados a partir das curvas de calorimetria. São estes: o calor total acumulado após as 24 h e 72 h de ensaio; o tempo de início de pega, determinado de acordo com a norma C1679 – 17 (ASTM, 2017); o fluxo de calor máximo durante o pico principal de hidratação dos silicatos e o intervalo de tempo para atingir esse ponto; e o período de indução de cada cimento. No método da referida norma, considera-se que o início de pega acontece no momento no qual é atingido 50% do fluxo de calor máximo do principal pico de hidratação dos silicatos.

Tabela 12 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica.

Cimentos	Calor acumulado (J/g) - 24h	Calor acumulado (J/g) - 72h	Início de pega (min)	Fluxo de calor máximo do primeiro pico (mW/g)	Intervalo de tempo máximo do primeiro pico (h)	Período de indução (h)
CPV-10CV-REF	123,9655	186,8014	284,47	2,5264	8,80	1,53
CPV-15CV-REF	114,6425	171,3412	295,50	2,4126	8,90	1,95
CPIV-30CV-REF	102,7038	155,6217	314,83	2,0827	9,20	2,04
CPIV-50CV-REF	80,2796	118,8336	339,00	1,5399	9,67	2,35

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados mostram que o aumento do teor de cinza volante nos cimentos leva a uma mudança no comportamento de hidratação das pastas. Com relação ao calor acumulado das pastas em 24 h, notou-se que o acréscimo na substituição levou a uma redução do valor deste parâmetro, sendo essa de 7,52%, 17,15% e 35,24%, para os cimentos CPV15CV, CPIV30CV e CPIV50CV, respectivamente, quando comparado ao cimento com 10CV. Quando se avaliou o calor acumulado após 72h de ensaio, o comportamento se manteve o mesmo das 24h, mostrando que a reatividade dos cimentos não se altera com o aumento da idade. No entanto, nota-se que o cimento CPIV50CV apresentou um comportamento de reação mais lento após as 24h, diferente dos demais cimentos CPV10CV, CPV15CV e CPIV30CV, que no mesmo período ainda apresentaram um comportamento ascendente de liberação de calor, mostrando uma possível continuidade das reações nesses cimentos. Esta redução do calor de hidratação pelo aumento do teor de CV está relacionada ao efeito de diluição do material e menor teor de clínquer, logo, se caracterizam por serem misturas com menos C_3S disponível no sistema (BENTZ; FERRARIS, 2010; NG; JUSTNES, 2016; SNELSON; WILD; O'FARRELL, 2008). Com relação ao início da pega dos cimentos, as misturas que apresentaram reação de endurecimento mais rápido foram as com o menor teor de CV, como o cimento CPV10CV que apresentou pega após 284,5 min do início do ensaio. Os cimentos com 15%, 30% e 50% tiveram

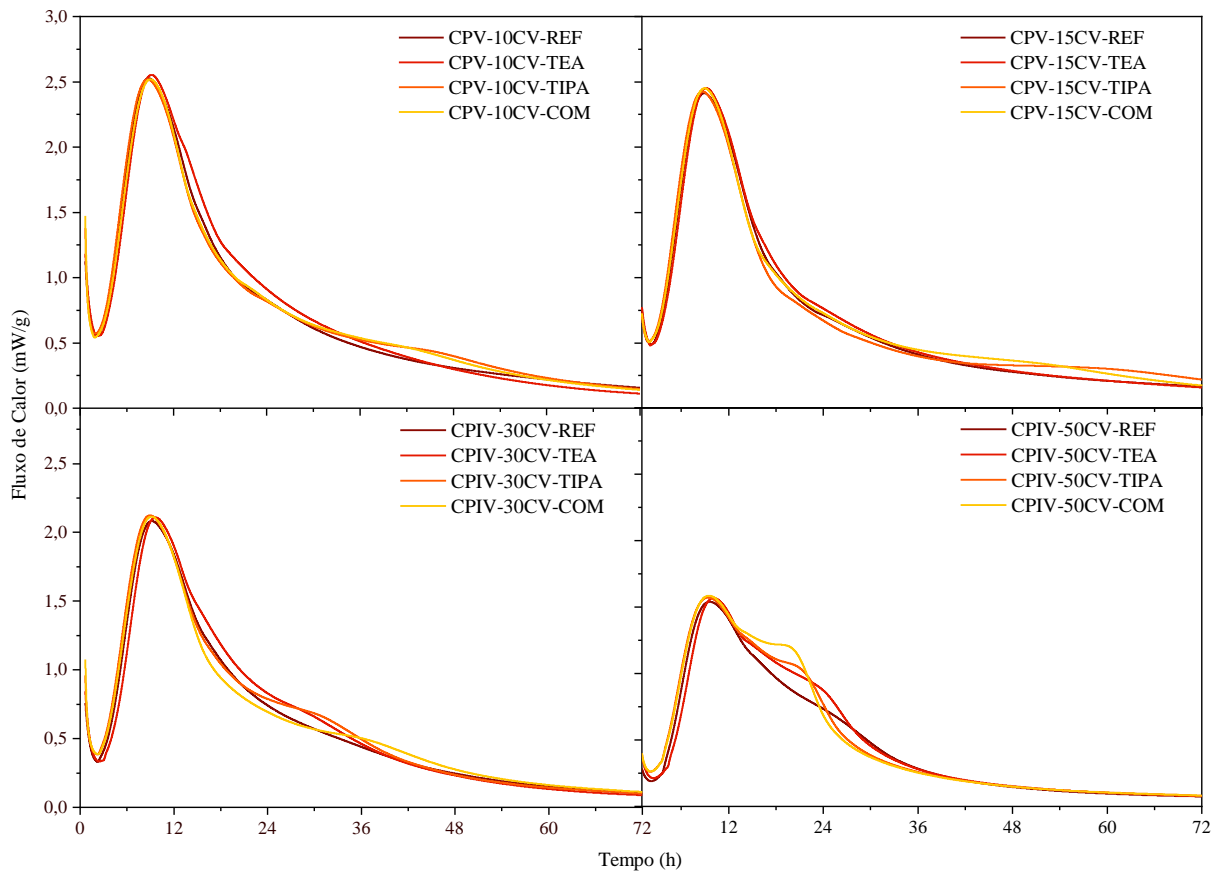
um acréscimo de 11,03 min, 30,37 min e 54,53 min no início da pega quando comparado ao cimento CPV10CV. Este acréscimo está relacionado ao menor conteúdo de clínquer nesses cimentos, logo, menor quantidade de C_3S e C_3A no matiz, além da baixa reatividade da CV em idades iniciais. O mesmo comportamento de atraso na pega foi observado no estudo de Zunino, Bentz e Castro (2018).

Avaliou-se o fluxo de calor máximo no pico referente a hidratação dos silicatos, bem como o intervalo de tempo para atingi-lo. Notou-se que o cimento com maior fluxo de calor de hidratação foi o CPV10CV (2,5264 mW/g), havendo uma redução de 4,50%, 17,56% e 39,04% nos cimentos com 15%, 30% e 50% de substituição de clínquer por CV, respectivamente. Com relação ao tempo necessário para atingir esse ponto, o comportamento foi o inverso, quanto maior o teor de substituição, maior foi o tempo necessário para completar as reações dos silicatos, sendo o cimento CPIV50CV o que apresentou maior intervalo de tempo, 9,67 h. No entanto, o tempo para atingir o segundo pico principal não teve diferença significativa, sendo essa de cerca de 30 min. Este comportamento é devido ao efeito de diluição, em que a quantidade de clínquer Portland e, logo, a quantidade de C_3S , diminui com o aumento da razão de substituição de CV (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). Em contrapartida, no trabalho de Dittrich, Neubauer e Goetz-neunhoeffler (2014) os autores relacionaram a influência considerável da CV na reação dos silicatos a adsorção de íons Ca^{2+} na superfície das partículas de CV, que leva a um forte retardo dessa reação.

Por fim, o período de indução mostrou que quanto maior o conteúdo de cinza volante no cimento, maior será este intervalo. O cimento com 10% de CV teve período de indução de 1,53h, havendo um incremento neste tempo para os demais cimentos, sendo este de 25 min (27%), 31 min (33%) e 50 min (54%) para os cimentos CPV15CV, CPIV30CV e CPIV50CV. O período de indução está relacionado ao momento em que há uma redução drástica das reações e antecede a segunda nucleação do C-S-H, e é nesse ponto que inicia da pega do cimento, e consequente perda de trabalhabilidade.

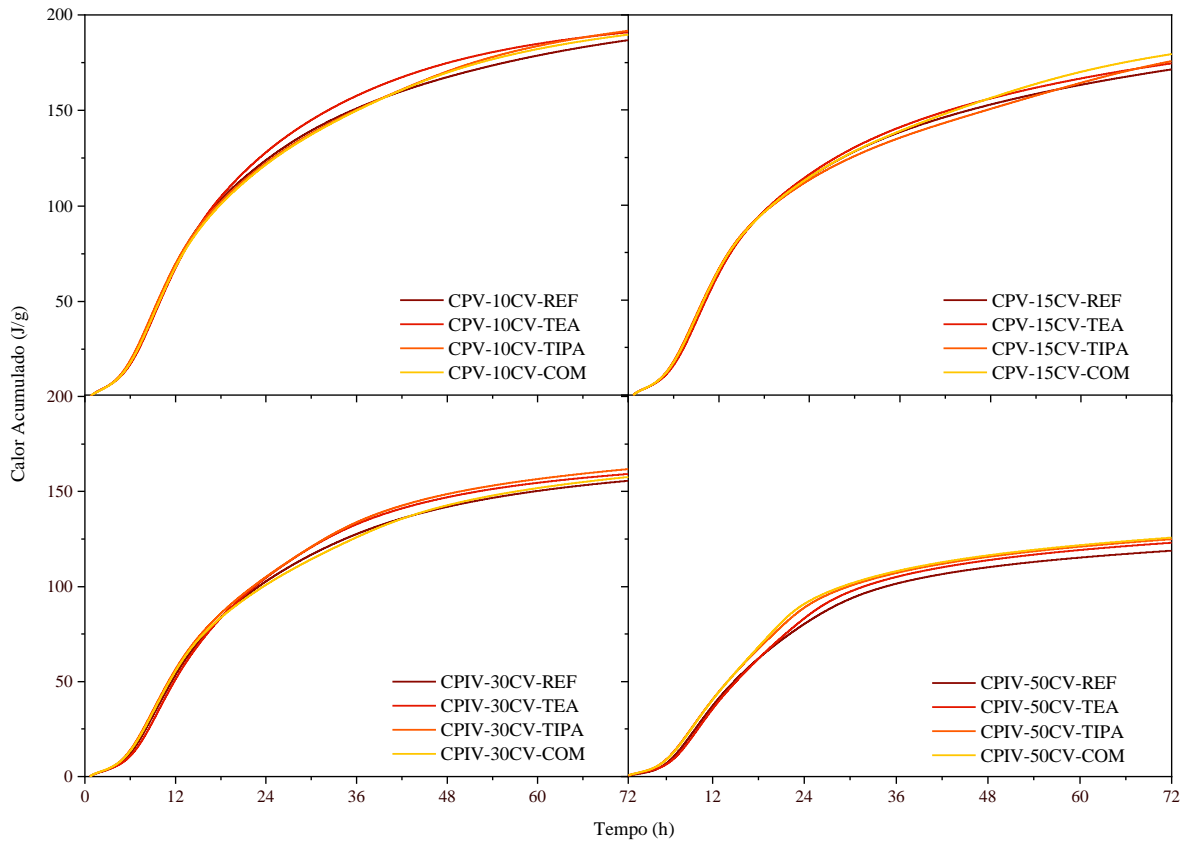
Também foram analisados as curvas e os parâmetros de calorimetria referente aos cimentos com os aditivos acelerados de hidratação e resistência. A Figura 22 e a Figura 23 apresentam as curvas de fluxo de calor (mW/g) e o calor acumulado (J/g), respectivamente, de cada cimento produzindo variando o aditivo acelerador de hidratação e resistência empregado na mistura. Além disso, foram retirados os parâmetros característicos da calorimetria isotérmica, Tabela 13.

Figura 22 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g de cimento. a) Cimento CPV10CV; b) Cimento CPV15CV; c) Cimento CPIV30CV; d) Cimento CPIV50CV.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23 -Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Calor acumulado em J/g de cimento. a) Cimento CPV10CV; b) Cimento CPV15CV; c) Cimento CPIV30CV; d) Cimento CPIV50CV



Fonte: elaborado pelo autor.

Além disso, foram identificados os parâmetros característicos da calorimetria isotérmica, Tabela 13, a fim de melhor entender a interação entre os cimentos e os aditivos aceleradores. Para isso, avaliou-se a influência dos aditivos dentro de cada cimento, por meio da diferença dos valores obtidos no cimento REF em relação aos cimentos aditivados.

Tabela 13 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação da amostra referência com as com aditivos aceleradores.

Cimentos	Calor acumulado (J/g) - 24h	Calor acumulado (J/g) - 72h	Início de pega (min)	Fluxo de calor máximo do primeiro pico (mW/g)	Intervalo de tempo máximo do primeiro pico (min)	Período de indução (min)
CPV-10CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-10CV-TEA	4,11	4,13	24,17	0,03	23,00	17,24
CPV-10CV-TIPA	-1,50	4,91	-8,97	-0,01	-7,33	25,86
CPV-10CV-COM	-2,28	2,90	6,86	-0,01	15,17	35,44
CPV-15CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-15CV-TEA	1,45	3,18	16,66	0,04	14,00	5,75
CPV-15CV-TIPA	-1,35	4,36	-16,50	0,01	-13,68	1,45
CPV-15CV-COM	0,03	8,05	-4,84	0,04	2,83	4,04
CPIV-30CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPIV-30CV-TEA	1,93	3,59	33,67	0,03	27,00	38,30
CPIV-30CV-TIPA	2,35	6,13	-19,00	0,04	-15,33	6,08
CPIV-30CV-COM	-1,82	1,99	-10,67	0,03	-3,17	12,85
CPIV-50CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPIV-50CV-TEA	2,95	4,19	37,66	0,03	25,50	31,24
CPIV-50CV-TIPA	8,59	6,05	-23,84	0,03	-15,83	13,52
CPIV-50CV-COM	10,55	6,89	-17,17	0,05	-8,83	10,31

Fonte: elaborado pelo autor.

Para o cimento com teor de 10CV notou-se que o calor acumulado não apresentou diferença tão expressiva quando adicionado o aditivo acelerador, sendo a diferença máxima entre as amostras de 4 J/g. O cimento com TEA apresentou maior calor acumulado até 24h e o TIPA até 72h. Com relação ao tempo de pega, o cimento om TEA apresentou um acréscimo de 24 min com relação ao REF, porém as amostras com TIPA e aditivo COM apresentaram redução deste tempo em 9 e 7 min, respetivamente. Com relação ao tempo para atingir o pico máximo de hidratação dos silicatos, as pastas com TEA e COM demoraram mais que o REF, em 23 e 15 min, respectivamente, sendo o TIPA o único que promoveu redução neste parâmetro. Por fim, o período de indução de todas as amostras com aditivo foi superior à referência, sendo este aumento de 17 min (TEA), 26 min (TIPA) e 36 min (COM).

O padrão de comportamento para os cimentos CPV15CV, CPIV30CV e CPIV50CV foi similar aos apresentados no cimento com 10%. Nas pastas de cimento com 15% de CV notou-se que o aditivo COM, apresentou calor acumulado próximo ao REF as 24h, no entanto, as 72h houve um ganho de calor de 4,7%. Além disso, nessas amostras de CPV15CV, os aditivos não impactaram significativamente no período de indução, sendo essa diferença inferior a 6min. Para o cimento CPIV30CV, o TEA foi o aditivo que promoveu maior impacto, aumentando o tempo de pega em 34 min, atrasando o pico dos silicatos em 27 min e ampliando o período de indução em 38 min. Vale ressaltar que o TIPA e o COM promoveram neste cimento uma redução do tempo de pega de 19 e 11 min, respectivamente, além do TIPA reduzir o tempo do pico máximo dos silicatos em 15 min. Com relação ao cimento com maior teor de CV, CPIV50CV, o TEA também foi o aditivo que promoveu maiores mudanças nos parâmetros característicos da calorimetria. Observou-se que o comportamento nas pastas deste cimento com aditivo foi bem parecido com o cimento CPIV30V, porém um aumento na diferença dos valores quando comparado à referência. O tempo de pega foi o que sofreu maior alteração, os cimentos com TEA apresentaram retardo de 38 min, já as pastas com TIPA e COM, apresentaram antecipação de 24 min e 17 min, respectivamente.

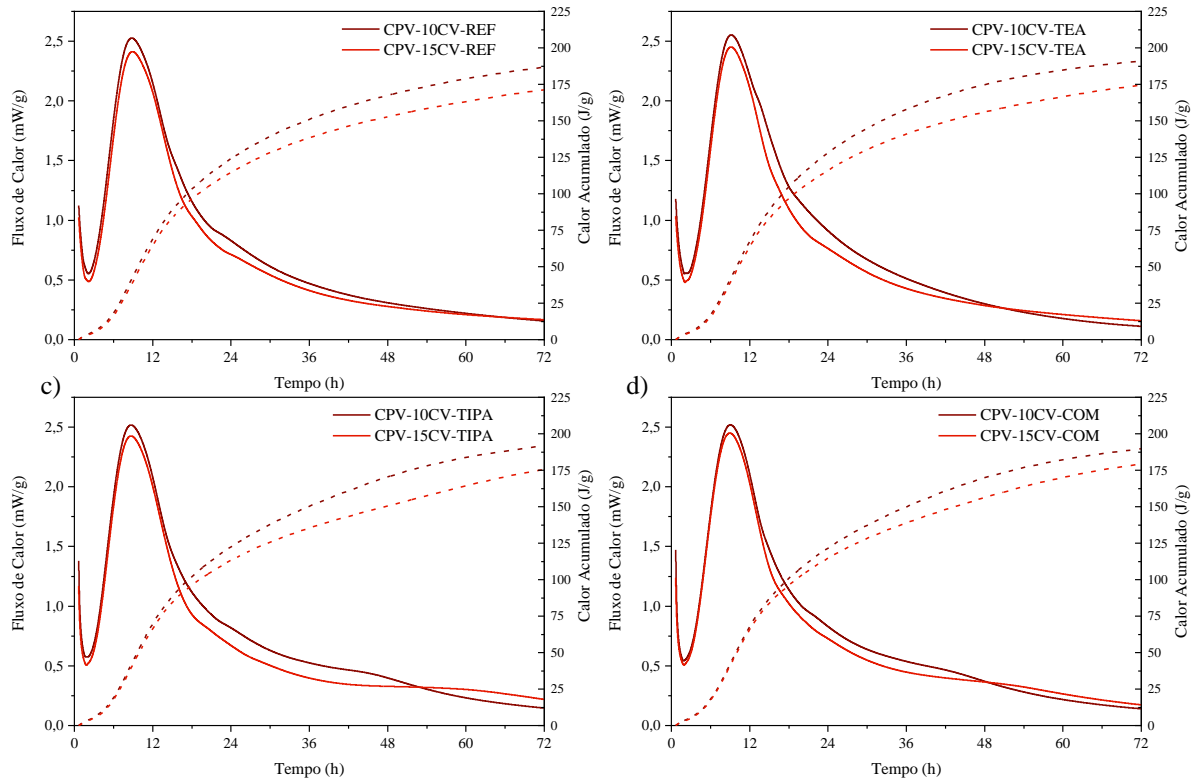
Como já relatado na revisão de literatura o processo de hidratação do cimento é dividido em 4 etapas: reação inicial; um período de reação lenta, um período de aceleração e um período de desaceleração. O TEA impacta neste processo por meio do aumento da dissolução das fases aluminato e da fonte de sulfato, que como consequência tem-se um consumo precoce do sulfato e uma antecipação da retomada da reação dos aluminatos (LU *et al.*, 2020). Para o TIPA a influência nestas etapas de hidratação ocorre em três fases diferentes: primeiramente, adsorve-se na superfície das partículas de cimento e retarda levemente a hidratação, o que afetaria a reação inicial e o período de indução; posteriormente, este aditivo acelera a dissolução de íons, especialmente o Fe^{3+} , para acelerar a formação de AFt, o que afetaria a segunda etapa e no período de aceleração; Por fim, facilita a conversão de AFt para AFm, o que afetaria a terceira etapa e no período de desaceleração (MA *et al.*, 2018a; SHI *et al.*, 2016).

A fim de comparar o impacto dos aditivos em cimentos da mesma classe, CPV e CPIV, com diferentes teores de CV foram elaboradas as figuras Figura 24 e Figura 25, de fluxo de calor e calor acumulado das amostras, e as tabelas Tabela 14 e Tabela 15 com os parâmetros observado nas curvas de calorimetria. Para uma melhor compreensão da otimização dos teores de CV nos cimentos propostos a partir dos aditivos aceleradores, os parâmetros foram calculados a partir

da diferença do valor encontrado para o cimento com menor teor de cinza volante, 10% de CV, com o de maior teor, 15% de CV, para a classe CPV, variando o aditivo. O mesmo processo foi realizado para a classe CPIV.

Figura 24 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g e calor acumulado em J/g dos cimentos CPV. a) Referência; b) Aditivo TEA; c) Aditivo

a) TIPA; d) Aditivo COM.



Fonte: elaborado pelo autor.

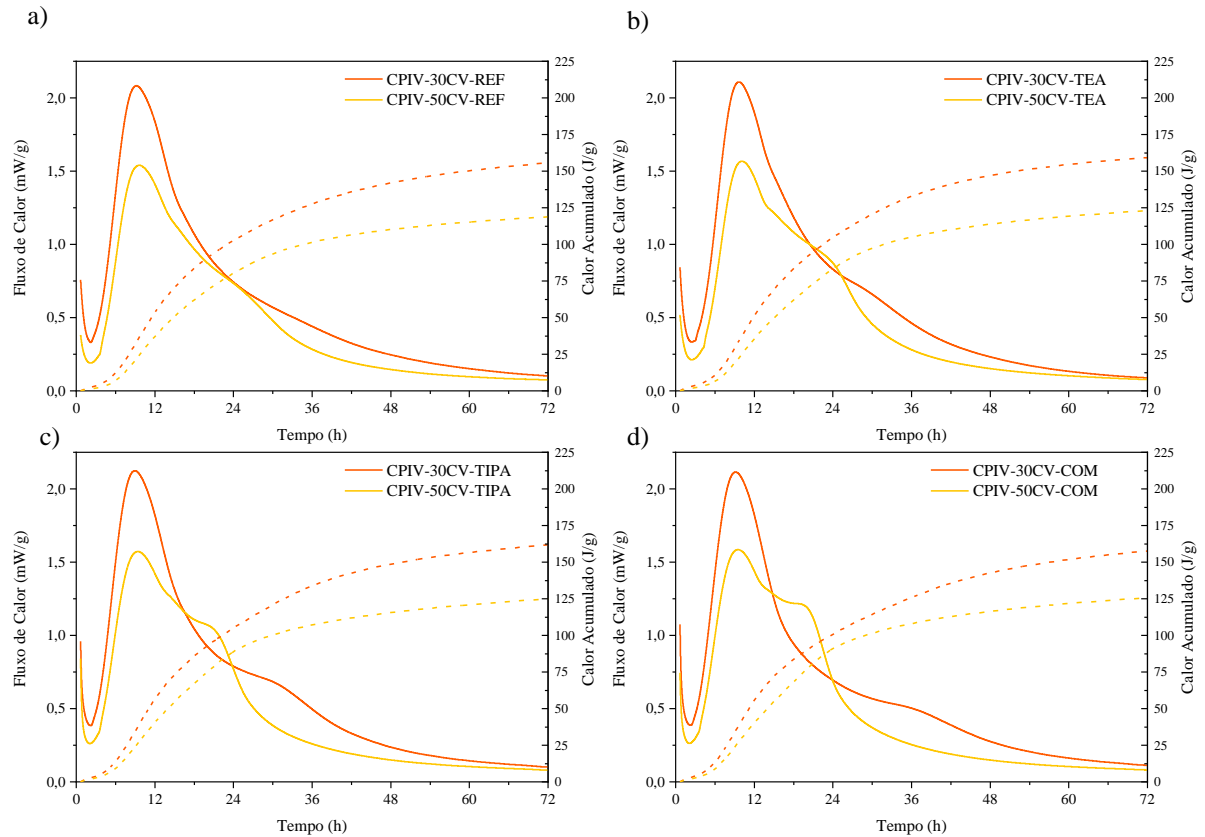
Tabela 14 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação entre cimentos da classe CPV com diferentes aditivos aceleradores.

Cimentos	Calor acumulado (J/g) - 24h	Calor acumulado (J/g) - 72h	Tempo de pega (min)	Fluxo de calor máximo do primeiro pico (mW/g)	Intervalo de tempo máximo do primeiro pico (h)	Período de indução (h)
CPV-10CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-15CV-REF	-9,32	-15,46	11,03	-0,11	0,10	0,41
CPV-10CV-TEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-15CV-TEA	-11,99	-16,41	3,52	-0,10	-0,05	0,22
CPV-10CV-TIPA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-15CV-TIPA	-9,17	-16,01	3,50	-0,09	0,00	0,01
CPV-10CV-COM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPV-15CV-COM	-7,01	-10,31	-0,67	-0,07	-0,10	-0,11

Fonte: elaborado pelo autor.

Notou-se que nos cimentos sem uso de aditivo (REF), o aumento do teor de CV gerou uma perda de liberação de calor as idades de 24h e 72h, incrementou o tempo de pega do cimento, reduziu o fluxo de calor no pico principal dos silicatos, atrasou o tempo para atingir este pico máximo, bem como aumentou o período de indução. A partir do uso dos aditivos, estes comportamentos foram alterados. Nas pastas com TEA, a liberação de calor foi inferior ao REF em ambas as idades. No entanto, o tempo de pega ocorreu de forma mais acelerada, 5,6%, mas o aditivo não impactou nos parâmetros relacionados ao fluxo de calor. Para estas amostras houve uma redução de 50% no período de indução, quando comparadas à referência, mostrando que o período de aceleração foi mais proeminente nos cimentos com o TEA. Para os cimentos com TIPA, o comportamento foi similar aos relatados para os com TEA, ressaltando apenas que o período de indução para os cimentos CPV10CV e CPV15CV foi idêntico. Por fim, o uso do aditivo COM proporcionou uma redução no tempo de pega do cimento com 15% de CV, tendo também uma redução no tempo para atingir o pico máximo dos silicatos e no período de indução.

Figura 25 - Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cada cimento com uso de diferentes aditivos – Fluxo de calor em mW/g e calor acumulado em J/g dos cimentos CPIV. a) Referência; b) Aditivo TEA; c) Aditivo TIPA; d) Aditivo COM.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 15 - Parâmetros característicos das curvas de calorimetria isotérmica. Comparação entre cimentos da classe CPIV com diferentes aditivos aceleradores.

Cimentos	Calor acumulado (J/g) - 24h	Calor acumulado (J/g) - 72h	Tempo de pega (min)	Fluxo de calor máximo do 1º pico (mW/g)	Intervalo de tempo máximo do primeiro pico (h)	Período de indução (h)
CPIV-30CV-REF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPIV-50CV-REF	-22,42	-36,79	24,17	-0,54	0,47	0,31
CPIV-30CV-TEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPIV-50CV-TEA	-21,40	-36,19	28,16	-0,54	0,44	0,19
CPIV-30CV-TIPA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CPIV-50CV-TIPA	-16,19	-36,87	19,33	-0,55	0,46	0,43
CPIV-30CV-COM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

CPIV-50CV-COM	-10,05	-31,89	17,66	-0,53	0,37	0,27
---------------	--------	--------	-------	-------	------	------

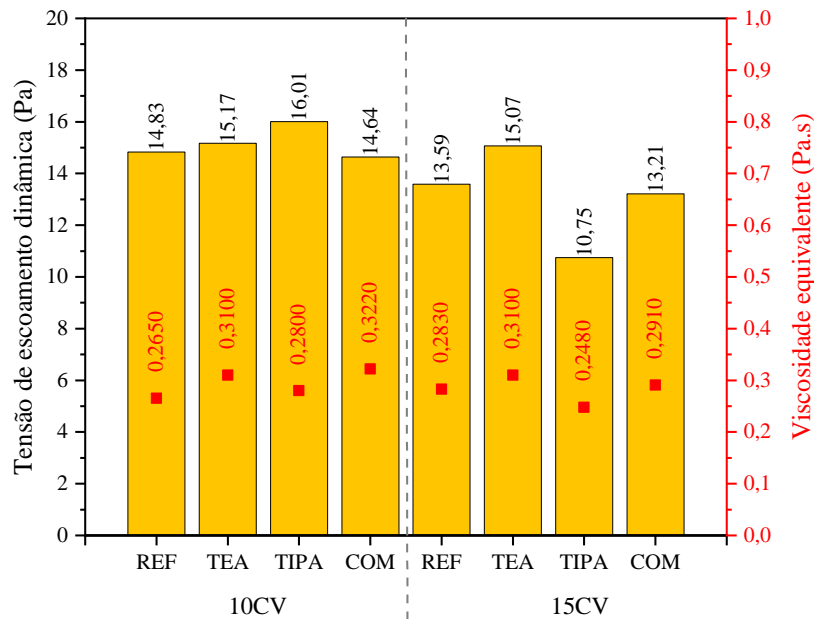
Com relação aos cimentos do tipo CPIV, nas pastas sem aditivo o comportamento foi o mesmo verificado nos cimentos CPV, onde houve perda de calor acumulado nas duas idades, aumento de tempo de pega, redução do fluxo de calor no pico dos silicatos, bem como seu aumento para atingi-lo e aumento no tempo de indução. Ao adicionar o aditivo TEA, não foi percebida mudanças significativas, ressaltando apenas uma redução do período de indução, quando comparado ao REF. O TIPA também não influenciou significativamente nesses cimentos, vale destacar apenas um aumento no período de indução dessas pastas em comparação à referência. Por fim, o aditivo que se apresentou mais relevante foi o COM, pois reduziu a diferença entre o calor acumulado as 24h dos cimentos em 56% quando comparado ao REF, porém as 72h não promoveu diferença significativa. Além disso, reduziu a diferença entre os tempos de pega e os períodos de indução, tornando os parâmetros dos cimentos com maiores teores de CV, CPIV50CV, mais próximos dos CPIV30CV.

1.13.3 Reometria rotacional

As

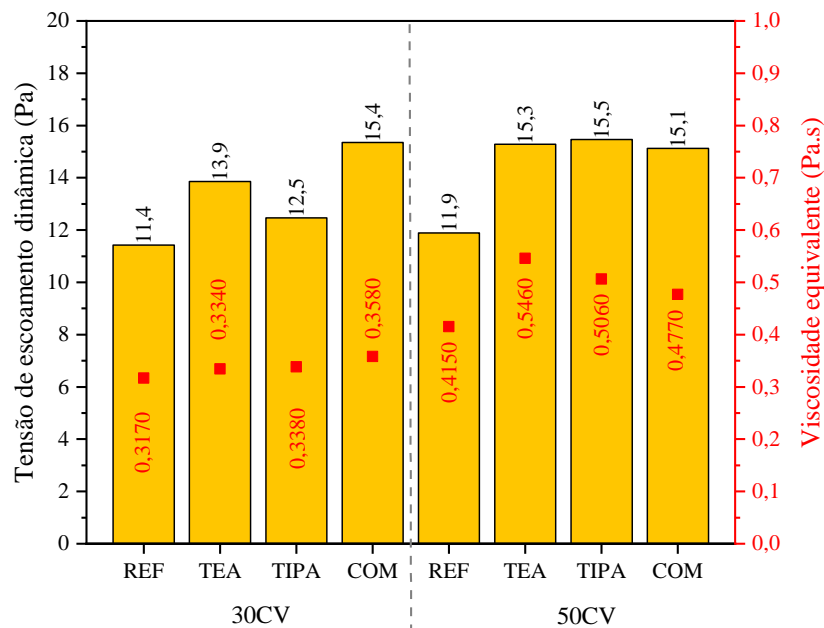
Figura 26 e Figura 27 apresentam a tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente das pastas de cimento CPV (10, 15) e CPIV (30 e 50CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA e COM). Observa-se que as tensões de escoamento dos cimentos REF com 15CV, 30CV e 50CV são aproximadamente 8%, 23% e 20% inferiores aos cimentos REF 10CV. Isso sugere que teores de cinza volante mais elevados melhoram a trabalhabilidade devido à geometria esférica e superfície lisa da cinza que reduz o atrito entre as partículas e facilita o movimento (EL *et al.*, 2022; JIANG *et al.*, 2020; MEZHOV *et al.*, 2019).

Figura 26 - Tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente das pastas de cimento CPV (10 e 15 CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 27 - Tensão de escoamento dinâmica e viscosidade equivalente das pastas de cimento CPIV (30 e 50CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).



Fonte: elaborado pelo autor.

Nos cimentos 10CV, as pastas com TIPA e TEA indicaram tensões de escoamento 2% e 8% mais elevadas que o cimento REF, enquanto para o cimento COM esse valor foi, aproximadamente, 1% inferior. Com a aceleração das reações de hidratação e formação dos

produtos hidratados (etringita principalmente), a fluidez das pastas de cimentos é afetada. Assim, a redução da trabalhabilidade das pastas de cimento com o emprego de aditivos aceleradores, que atuam principalmente nas fases aluminato, seria o comportamento inicialmente esperado. Entretanto, esse desempenho não é observado para as misturas com o aditivo COM que apresenta tensões de escoamento inferiores ao REF.

Em contrapartida, os cimentos com 15CV com TIPA e COM exibiram valores de tensões inferiores que o REF, 21% e 3% respectivamente, ao passo que os com TEA indicaram tensões 11% mais elevadas. Em termos de comportamento reológico, tensões de cisalhamento mínimas mais baixas facilitam o manuseio e lançamento do material. Todavia, para o caso aqui avaliado, a falta da perda de trabalhabilidade sugere uma ineficiência do aditivo na aceleração das reações.

Para os cimentos com 30CV e 50CV, as tensões das pastas com aditivos foram todas superiores aos valores encontrados para as amostras de referência (sem aditivo). No caso dos 30 CV, obteve-se tensões 22%, 10% e 35% mais elevadas que o REF para TEA, TIPA e COM, respectivamente. Já os 50CV, indicaram para TEA, TIPA e COM valores mais elevados 29%, 30% e 27%, respectivamente. O aumento das tensões de cisalhamento mínimas necessárias para fluir o material, sugerem que os aditivos promoveram maiores influência nos cimentos com teores de cinza volante mais elevados. Sugere-se que este comportamento se relaciona com a maior dissolução da cinza volante na presença dos aditivos com a formação de complexos de íons Fe^{3+} , Ca^{2+} e Al^{3+} o que contribui para a formação de produtos de hidratação.

No geral, as menores tensões de escoamento foram obtidas com CPV15CV_TIPA (10,75 Pa), CPIV30CV_REF (11,4 Pa) e CPIV50CV_REF (11,9 Pa). Por outro lado, observou-se as tensões mais elevadas com CPV10CV_TIPA (16,01 Pa), CPIV50CV_COM (15,4), CPIV30CV_TIPA (15,5 Pa). Ao avaliar os aditivos analisados, percebe-se que o TEA apresentou as menores tensões nas pastas CPIV30CV (13,9 Pa), enquanto o TIPA nas pastas CPV15CV (10,75 Pa). Por fim, o aditivo COM mostrou tensões de escoamento com valores próximos para todos os teores de cinza, embora a menor tensão tenha sido obtida com CPV15CV (13,21 Pa).

Em relação à viscosidade equivalente, nota-se uma tendência de crescimento dos valores com incrementos das taxas de CV nos cimentos sem aditivo com 15CV (7%), 30CV (20%) e 50CV (57%) comparativamente ao REF 10CV. O mesmo comportamento foi observado pelos autores Park, Noh e Park (2005), que notaram o aumento da viscosidade a partir do incremento de cinza volante nas misturas. Os autores sugerem que embora a CV melhore a fluidez das pastas pelo

formato esférico, reduzindo assim a força de atrito entre as partículas, carbonos não queimados na CV podem influenciar na perda de trabalhabilidade devido à adsorção dos aditivos. Por outro lado, Mezhov *et al.* (2019) também sugerem que após a moagem, as maiores partículas de CV em formato cenosféricos são destruídas o que induz a um incremento da viscosidade.

Nos cimentos 10CV, as pastas com TIPA, TEA e COM indicaram aumento de viscosidade em relação ao REF de 17%, 6% e 21%, respectivamente. Em contraste, nos cimentos com 15CV, a pasta com TIPA apresentou valor de viscosidade 12% inferior ao REF, enquanto as amostras com TEA e COM exibiram valores superiores de 9% e 3%.

Quanto aos CPIV propostos, todos indicaram viscosidade superiores às pastas sem aditivos. Nos cimentos 30CV, este incremento foi de 5% (TEA), 7% (TIPA) e 13% (COM) quando comparado à referência. Já para os cimentos 50CV, esse acréscimo foi de 32% (TEA), 22% (TIPA) e 15% (COM).

Em termos gerais, as amostras com viscosidades inferiores foram: CPV15CV_TIPA (0,248 Pa.s); CPV10CV_REF (0,265 Pa.s); CPV10CV_TIPA (0,28 Pa.s). Por outro lado, as amostras com valores de viscosidade superiores foram: CPIV50CV_TEA (0,545 Pa.s); CPIV50CV_TIPA (0,506 Pa.s); CPIV50CV_COM (0,477 Pa.s). Assim, as pastas de cimento com maiores viscosidades são aquelas com 50 CV independentemente do tipo de aditivo. Logo após, tem-se as pastas de cimento 30 CV. Já as pastas com 10CV e 15 CV mostram viscosidades relativamente próximas.

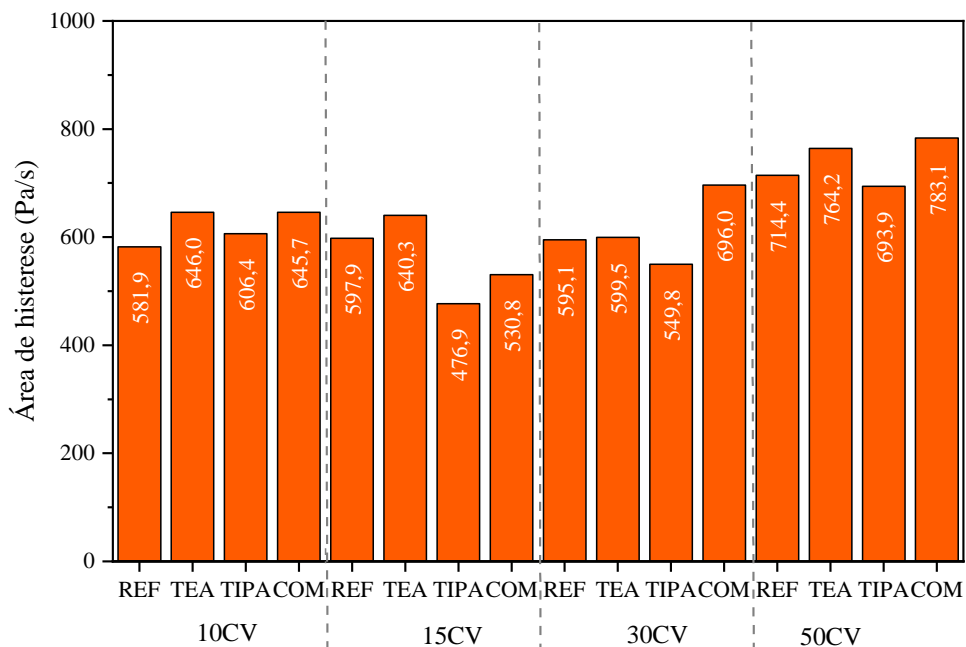
A Figura 28 apresenta os resultados de área de histerese das pastas de cimento CPV e CPIV (10, 15, 30 e 50 CV) com uso dos diferentes aditivos analisados. Observa-se que as áreas de histerese para os cimentos 15CV, 30CV e 50CV foram superiores ao REF em 3%, 2% e 23% respectivamente. Estes resultados corroboram o estudo de Ahari, Erdem, Ramyar (2015) e Yuan *et al.* (2018), onde o acréscimo do teor de CV nas pastas levou ao aumento da área de histerese. Assaad *et al.* (2003) e Struble (1991) sugerem que o empacotamento das partículas e as ligações entre partículas influenciam a floculação e, portanto, a tixotropia (área de histerese) em matrizes cimentícias. Além disso, os autores relataram que a incorporação de MCS, como CV, que possuem maior área de superfície induz ao aumento do número de ligações entre partículas e das forças atrativas dentro das partículas sólidas.

Nas misturas com cimentos 10CV, os aditivos promoveram áreas de histerese superiores ao REF em 11%, 4% e 11% para o TEA, TIPA e COM. Isso sugere uma menor capacidade de desaglomeração e reaglomeração das partículas em suspensão. Para 15CV, TIPA e COM as

misturas exibiram áreas inferiores ao REF (20% e 11% respectivamente) enquanto o TEA mostrou valores superiores de aproximadamente 7%. Já para as misturas com 30CV e 50CV, os resultados de TEA (1% e 7%) e COM (17% e 10%) foram mais elevados que o respectivo REF. Em contraste, as pastas com TIPA desses cimentos indicaram áreas de histerese inferiores, da ordem de 8 e 3% para as pastas com cimentos 30CV e 50CV.

Por fim, ao comparar os aditivos, as áreas de histerese mais elevadas são obtidas para os cimentos CPIV50CV_TEA (714,4 Pa/s) e CPIV50CV_COM (783,1 Pa/s). Já as menores áreas de histerese são encontradas para CPV15CV_TIPA (476,9 Pa/s), CPV15CV_COM (530,8 Pa/s), CPIV30CV_TEA (599,5 Pa/s) e CPIV30CV_TIPA (549,8 Pa/s).

Figura 28 - Área de histerese das pastas de cimento CPV e CPIV (10, 15, 30 e 50 CV) com uso de diferentes aditivos (Referência, TEA, TIPA, COM).



Fonte: elaborado pelo autor.

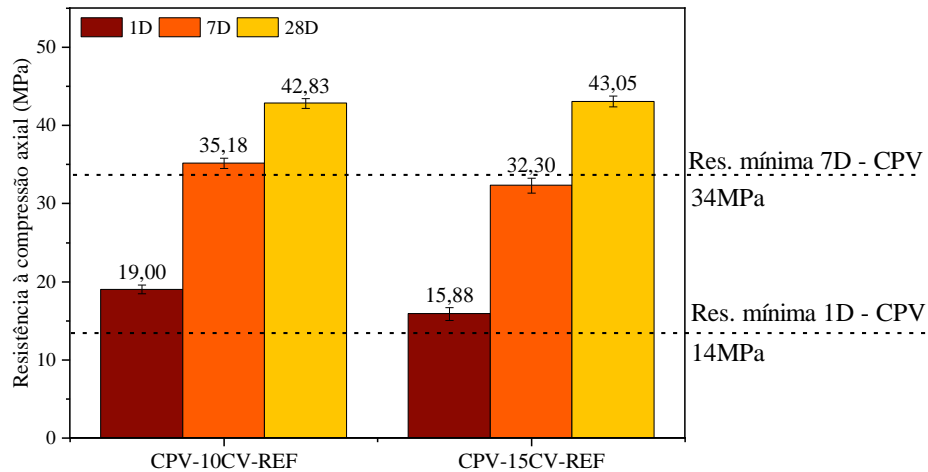
1.13.4 Resistência à compressão axial

As figuras Figura 29 e GL os graus de liberdade (n-1), SQ é a soma quadrática, SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se $p < 5\%$ = efeito significativo.

Figura 30 mostram os resultados de resistência à compressão dos cimentos sem uso de aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias para a classe CPV e 3, 7 e 28 dias para o CPIV. Os dados também foram avaliados estatisticamente frente a análise de significância das variáveis controláveis – teor de CV e tempo de cura e idade de ruptura, realizado por meio da Análise de Variância (ANOVA) de duas vias, cujos resultados são mostrados na Tabela 16 (CPV) e Tabela

17 (CPIV), adotando nível de significância $\alpha = 5\%$. Todos os efeitos e interações foram consideradas significativas.

Figura 29 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPV sem aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.



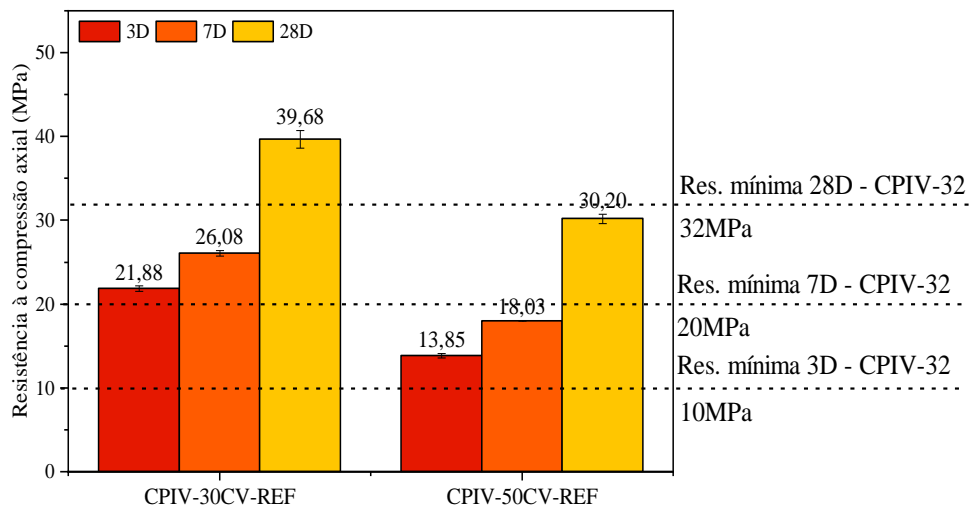
Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV sem uso de aditivo.

Efeitos	GL	SQ	SQF	Teste F	P	SIG
Teor de CV	1	22,23375	22,23375	42,16039	0%	S
Tempo de cura	2	2668,213	1334,107	2529,778	0%	S
Teor de CV*Tempo de cura	2	13,93	6,965	13,20727	0%	S
Erro	18	9,4925	0,52736	1025,626	0%	

GL os graus de liberdade (n-1), SQ é a soma quadrática, SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se $p < 5\%$ = efeito significativo.

Figura 30 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPIV sem aditivo acelerador nas idades de 3, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV sem uso de aditivo.

Efeitos	GL	SQ	SQF	Teste F	P	SIG
Teor de CV	1	435,2017	435,2017	1518,145	0,0000	S
Tempo de cura	2	1267,143	633,5713	2210,132	0,0000	S
Teor de CV*Tempo de cura	2	2,75583	1,37792	4,80669	0,0213	S
Erro	18	5,16	0,28667		0,0000	

GL os graus de liberdade (n-1), SQ é a soma quadrática, SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se $p < 5\%$ = efeito significativo.

Fonte: elaborado pelo autor

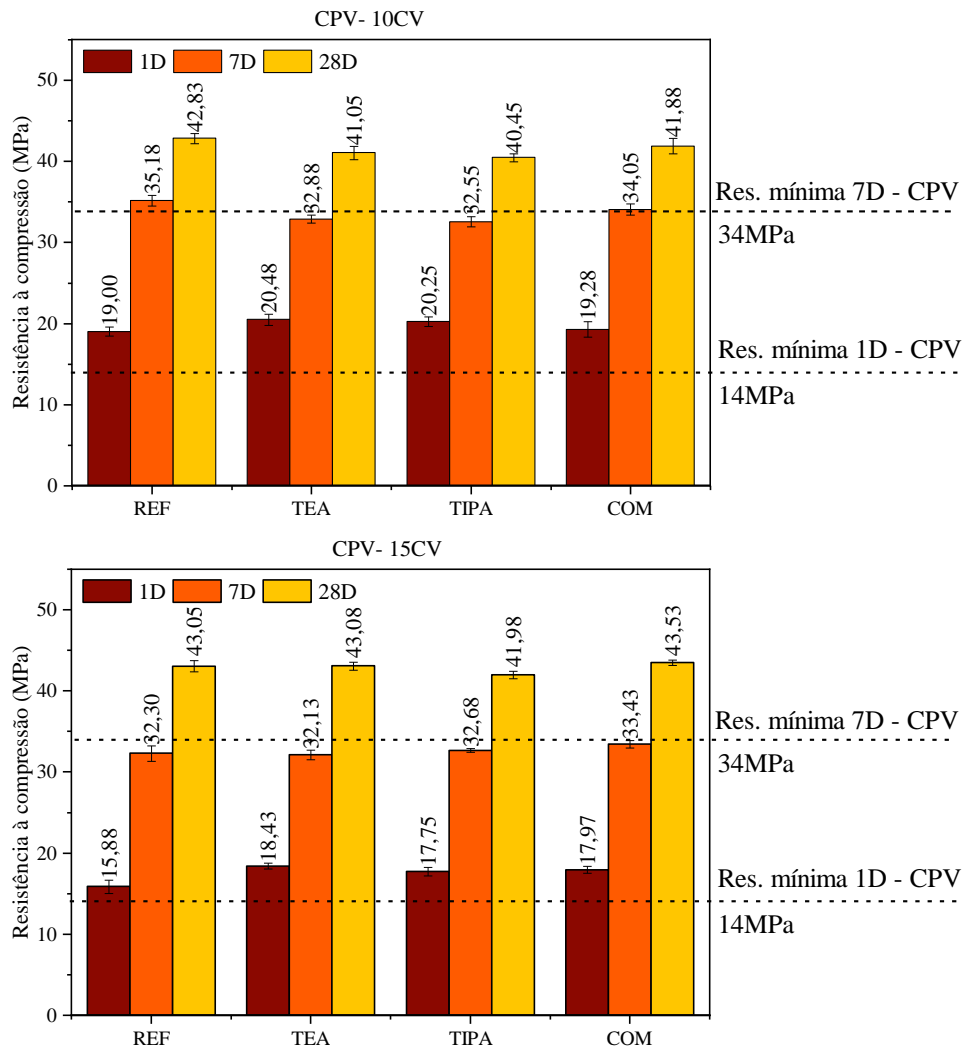
A partir dos resultados notou-se que as resistências dos cimentos compostos reduzem com o aumento do teor de cinza volante nos compósitos. Entre os cimentos CPV, o CPV10CV foi o que apresentou maior resistência aos 1 e 7 dias, sendo superado pelo CPV15CV apenas aos 28 dias. Com relação aos cimentos do tipo CPIV, o cimento CPIV30CV foi o que apresentou maiores resistências em todas as idades de cura.

Avaliando as resistências quanto aos requisitos especificados pela NBR 16697 (ABNT, 2018), dentre os cimentos CPV propostos, apenas o cimento CPV10CV atendeu os requisitos mínimo de resistência a 1 dia ($\geq 14,0$ MPa) e aos 7 dias ($\geq 34,0$ MPa), podendo ser classificado como um cimento CPV-ARI RS. O cimento CPV15CV atendeu apenas a resistência mínima a 1 dia para a classe CPV. No entanto, atende aos requisitos mínimo para um cimento CII-Z e para um CPIV-40.

Ao avaliar os cimentos CPIV produzidos quanto as especificações da NBR 16697 (ABNT, 2018), apenas o cimento CPIV30CV atendeu todas as resistências mínimas necessárias para um CPIV-32RS aos 3 dias ($\geq 10,0$ MPa), 7 dias ($\geq 20,0$ MPa) e 28 dias ($\geq 32,0$ MPa). O cimento CPIV50CV atendeu apenas a resistência a 1 dia para a classe 32, porém as resistências obtidas aos 7 e 28 dias foram bem próximas ao valor mínimo exigido pela norma. No entanto, o cimento com 50% de cinza volante atende todas as resistências de um cimento CPIV-25 aos 3 dias ($\geq 8,0$ MPa), 7 dias ($\geq 15,0$ MPa) e 28 dias ($\geq 25,0$ MPa).

Com o intuito de atender as resistências mínimas requeridas pela norma em todos os cimentos produzidos, foram utilizados os aditivos aceleradores de hidratação e resistência. A Figura 31 apresenta os resultados de resistência dos cimentos com uso de aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias, e a Tabela 18 mostra a Análise de Variância (ANOVA) de três vias aplicada nos resultados.

Figura 31 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPV com uso aditivo acelerador nas idades de 1, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV com uso de aditivo acelerador.

Efeitos	GL	SQ	SQF	Teste F	P	SIG
Teor de CV	1	11,4126	11,4126	25,09605	0,0000	S
Tempo de cura	2	9130,158	4565,079	10038,5	0,0000	S
Tipo de aditivo	3	5,21115	1,73705	3,81973	0,0134	S
Teor de CV*Tempo de cura	2	57,65083	28,82542	63,38642	0,0000	S
Teor de CV*Tipo de aditivo	3	12,21365	4,07122	8,95251	0,0000	S
Tempo de cura*Tipo de aditivo	6	38,68667	6,44778	14,17851	0,0000	S
Teor de CV*Tempo de cura*Tipo de aditivo	6	3,24667	0,54111	1,18989	0,3215	N
Erro	72	32,7425	0,45476			

GL os graus de liberdade (n-1), SQ é a soma quadrática, SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se $p < 5\%$ = efeito significativo.

Observa-se que nos cimentos CPV com 10% e 15% de cinza volante, todos os aditivos aceleradores promoveram ganho de resistência a 1 dia quando comparado à referência. Apesar do acréscimo de resistências nas argamassas com aditivo quando comparado ao REF, estatisticamente todos os resultados com CPV10CV não apresentam diferença significativa, $P > 5\%$.

Com relação aos resultados de 7 dias, os CPs com aditivo COM foram os que apresentaram maior ganho de resistência quando comparado ao REF. Porém, a diferença de resistência entre as amostras não foi tida como significativa ($P > 5\%$).

Por fim, analisou-se os dados aos 28 dias e novamente todos os corpos de prova produzidos com cimento CPV10CV e os aditivos aceleradores apresentaram redução na resistência das amostras, chegando a uma perda de 2,38 MPa nos espécimes com aditivo TIPA. Sendo o aditivo COM o único que não apresentou diferença significativa do REF, $P > 5\%$. Com relação aos cimentos CPV15CV, a variação da resistência entre as amostras não se apresentou como significativa estatisticamente, $P > 5\%$.

Vale ressaltar, que o uso dos aditivos aceleradores de hidratação e resistência não promoveram uma melhora considerável no desempenho mecânico das argamassas com CPV15CV, desta forma, este cimento seguiu não atendendo os requisitos mínimos da NBR 16697 para cimentos CPV-ARIRS (ABNT, 2018). Acredita-se que uma forma de majorar a resistência deste cimento e cumprir os requisitos mínimos da norma, seria por meio da otimização de sulfatos como relatado por Antoni et al. (2012). Além disso, o comportamento de perda de resistência aos 7 e 28 dias com aditivo TIPA em teor de adição de 0,03% foi relatado por Ma *et al.* (2018), sendo esta redução atribuída ao ar incorporado pelo aditivo (XU *et al.*, 2017b).

Com relação ao TEA o ganho de resistência nas diferentes idades também foi reportado por Teng *et al.* (2022). O aumento gradual da resistência é atribuído à maior formação das fases AFt e C-S-H na pasta de cimento endurecido, o que gerou maior refinamento da estrutura dos poros e densificação da pasta. Além disso, há a contribuição da reação pozolânica, que promove a geração de produtos de hidratação, aumentando a resistência compressiva da pasta em maiores idades.

Para melhor compreensão do impacto dos aditivos aceleradores na otimização do teor de CV no cimento CPV, avaliou-se a interação entre as amostras, Tabela 19, de CPV10CV-REF com as CPV15CV-TEA, CPV15CV-TIPA e CPV15CV-COM.

Tabela 19 - Análise de comparação de médias dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPV com uso de aditivo acelerador. Teste de Tukey.

Teor de cinza	Idade	Tipo de aditivo	Teor de cinza	Idade	Tipo de aditivo	P	SIG
10CV	1D	REF	15CV	1D	TEA	0,9992	N
10CV	1D	REF	15CV	1D	TIPA	0,3065	N
10CV	1D	REF	15CV	1D	COM	0,0320	S
10CV	7D	REF	15CV	7D	TEA	0,0000	S
10CV	7D	REF	15CV	7D	TIPA	0,0000	S
10CV	7D	REF	15CV	7D	COM	0,0125	S
10CV	28D	REF	15CV	28D	TEA	1,0000	N
10CV	28D	REF	15CV	28D	TIPA	0,9167	N
10CV	28D	REF	15CV	28D	COM	0,9888	N

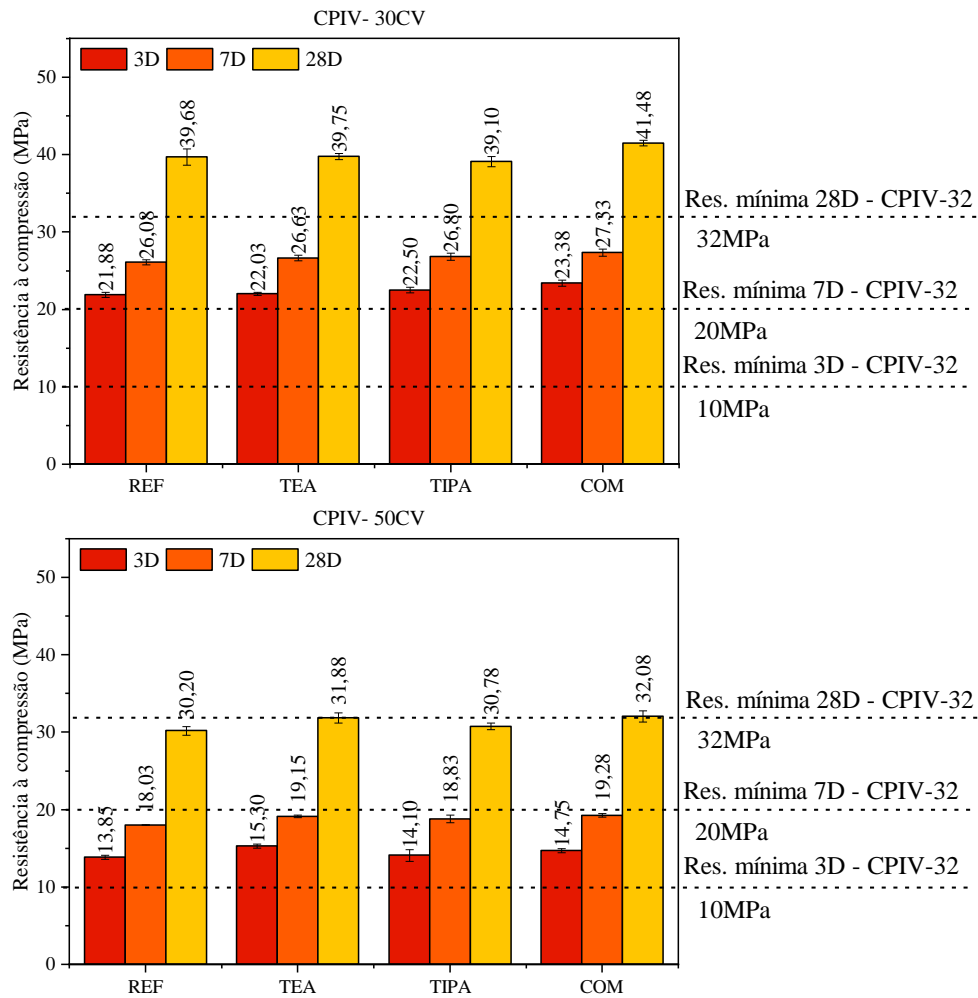
P é o nível de significância. Se $P < 5\%$ = efeito significativo.

Fonte: elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que os cimentos CPV15CV com os aditivos aceleradores atingiram resistências inferiores ao CPV10CV-REF a 1 dia, sendo essa diferença de 2,05 MPa nas amostras com TEA, 2,73 MPa (TIPA) e 2,51 MPa (COM). Porém, apenas o aditivo COM apresentou resultados com diferença significativa estatisticamente. Aos 7 dias, todas as amostras com o cimento com 15% de CV apresentaram resistência inferior e com diferença significativa ao cimento com 10% de CV sem aditivo, sendo essas de 3,05, 2,5 e 1,75 para as argamassas com TEA, TIPA e COM. Por fim, as argamassas de CPV15CV com os aditivos ensaiadas aos 28 dias apresentaram ganho de resistência nas amostras com os aditivos TEA e COM, porém os resultados com TIPA exibiram perda de resistência. No entanto, ao analisar estatisticamente, a diferença não foi significativa.

A Figura 32 mostra os resultados de resistência dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador nas idades de 3, 7 e 28 dias, e a Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador. mostra a Análise de Variância (ANOVA) em até 3 níveis de interação.

Figura 32 - Resistência à compressão das argamassas com cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador nas idades de 3, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador.

Efeitos	GL	SQ	SQF	Teste F	P	SIG
Teor de CV	1	1675,846	1675,846	2039,483	0,0000	S
Tempo de cura	2	5152,626	2576,313	3135,34	0,0000	S
Tipo de aditivo	3	42,99948	14,33316	17,44327	0,0000	S
Teor de CV*Tempo de cura	2	2,2675	1,13375	1,37976	0,2582	N
Teor de CV*Tipo de aditivo	3	10,40115	3,46705	4,21935	0,0083	S
Tempo de cura*Tipo de aditivo	6	4,31333	0,71889	0,87488	0,5178	N
Teor de CV*Tempo de cura*Tipo de aditivo	6	3,47667	0,57944	0,70518	0,6464	N
Erro	72	59,1625	0,8217			

Fonte: elaborado pelo autor.

Os cimentos CPIV30CV e CPIV50CV em conjunto com os aditivos aceleradores potencializaram o aumento da resistência das argamassas com 1 dia, porém, estatisticamente as amostras com aditivos não apresentaram diferença significativa quando comparada ao REF, $P > 5\%$. Na idade de 7 dias, os aditivos também promoveram ganho de resistência para ambos os cimentos, sendo o aditivo COM o com melhor desempenho. Nesta idade, os resultados não apresentaram diferença significativa para o cimento CPIV30CV e para o CPIV50CV apenas as amostras com o aditivo COM geraram diferença significativa ($P < 5\%$). Para a idade de 28 dias os aditivos promoveram ganho de resistência nas argamassas confeccionadas com ambos os cimentos, no entanto a partir da análise estatística das médias nesta idade mostrou que nenhum resultado apresentou diferença significativa.

Também foi avaliada a interação entre as amostras, Tabela 21, de CPV30CV_REF com as CPV50CV_TEA, CPV50CV_TIPA e CPV50CV_COM.

Tabela 21 - Análise de comparação de médias dos resultados de resistência à compressão dos cimentos CPIV com uso de aditivo acelerador. Teste de Tukey.

Teor de cinza	Idade	Tipo de aditivo	Teor de cinza	Idade	Tipo de aditivo	P	SIG
30CV	3D	REF	50CV	3D	TEA	0,0000	S
30CV	3D	REF	50CV	3D	TIPA	0,0000	S
30CV	3D	REF	50CV	3D	COM	0,0000	S
30CV	7D	REF	50CV	7D	TEA	0,0000	S
30CV	7D	REF	50CV	7D	TIPA	0,0000	S
30CV	7D	REF	50CV	7D	COM	0,0000	S
30CV	28D	REF	50CV	28D	TEA	0,0000	S
30CV	28D	REF	50CV	28D	TIPA	0,0000	S
30CV	28D	REF	50CV	28D	COM	0,0000	S

Fonte: elaborado pelo autor.

Diante dos resultados coletados verificou-se que o uso de aditivo melhorou o desempenho dos cimentos CPIV50CV, principalmente, com uso do aditivo COM. Aos 7 dias mesmo com o uso de aditivo, nenhuma amostra com CPIV50CV atingiu o mínimo da norma ($\geq 20,0$ MPa), no entanto, apresentaram resultados próximo, entre 18,83-19,28 MPa. Com relação a resistência mínima aos 28 dias ($\geq 32,0$ MPa), apenas as amostras com COM obtiveram o estipulado pela referida norma, porém os resultados obtidos com os demais aditivos quando analisados estatisticamente não apresentam diferença significativa, mostrando uma tendência dos demais atenderem os requisitos da norma também.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As conclusões listadas a seguir, dizem respeito aos materiais, processos de beneficiamento e composição dos cimentos utilizados neste trabalho, tendo caráter indicativo. Ressalta-se que novos estudos devem ser realizados no caso da alteração de alguma das matérias primas, seja por sua composição química ou propriedades físicas.

No geral, a substituição de clínquer por material cimentício suplementar no cimento favorece a redução do consumo energético e de emissões de gases do efeito estufa decorrentes da produção industrial. A norma brasileira estabelece, para o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV) o teor de clínquer + sulfato de cálcio mínimo de 90% e de material carbonático 10%, porém não restringe o uso de MCS, desde que atenda aos requisitos mínimos de resistência; e o cimento Portland pozolânico (CP IV) o teor mínimo de 45% de clínquer + sulfato de cálcio, atendendo os teores máximos de 50% de material pozolânico e/ou 10% de material carbonático.

Esta pesquisa serve como ponto de partida para o entendimento da influência dos aditivos aceleradores em diferentes matrizes cimentícias (pasta e argamassa), a interação da cinza volante com os aditivos, bem como no processo de hidratação dos cimentos. Tem-se como principais conclusões:

- I. A partir da otimização dos aditivos aceleradores de hidratação e resistência por meio dos ensaios de calorimetria isotérmica e resistência a compressão, o teor que promoveu melhor desempenho em um cimento CPIV-32 RS foi de 0,03%;
- II. Nos cimentos com maiores teores de CV, 30% e 50%, houve maior formação de fases AFm nas misturas cimentícias de acordo com ensaios de termogravimetria. O cimento que apresentou maior grau de hidratação entre 1 e 28 dias, conforme a água combinada, foi o cimento CPIV50CV. Em relação a portlandita, de modo geral, observou-se a influência dos aditivos tanto no consumo em primeiras idades quanto em avançadas. O aditivo TEA demonstrou um efeito de aceleração da hidratação do C₄AF que, conseqüentemente, atua no consumo de CH, além de promover a formação de microcristais de CH.
- III. O aumento da taxa de CV nos cimentos levou a um incremento nos principais parâmetros da calorimetria, como: período de indução, tempo de pega e período para

atingir o pico máximo de hidratação dos silicatos. Além disso, promoveu uma redução do calor acumulado e do fluxo de calor dos cimentos. Porém, os aditivos aceleradores não influenciaram significativamente nas curvas de hidratação.

- IV. Teores de cinza volante mais elevados melhoram a trabalhabilidade devido à geometria esférica e superfície lisa da cinza, constatado por meio da redução da tensão de escoamento. No entanto, a viscosidade equivalente foi maior com o aumento do teor de cinza. Com relação a área de histerese há incremento deste parâmetro com o aumento da taxa de CV.
- V. Cimentos com teores de CV acima de 30% apresentaram tensão de escoamento e viscosidade equivalente mais elevados, independentemente do tipo de aditivo.
- VI. A redução do teor de clínquer nos cimentos com maior adição de CV, levou a uma redução das resistências em todas as idades. E a adição dos aditivos aceleradores não levou a um aumento significativo das resistências à compressão das argamassas como foi visto nas pastas.
- VII. Entre os traços produzidos, dois estão em conformidade com a norma (CPV10CV e o CPIV30CV) e dois não atenderam os requisitos mínimos (CPIV15CV e CPIV50CV).

1.14 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as sugestões de estudos complementares para posteriores avanços em relação a esta temática:

- I. Avaliar o impacto dos aditivos aceleradores em clínqueres com diferentes teores de C_3A e C_3S .
- II. Estudar a otimização de sulfatos de cimentos com adição de CV e dos aditivos aceleradores;
- III. Avaliar o impacto dos aditivos TEA e TIPA no processo de moagem dos cimentos, bem como seu desempenho pós moagem.
- IV. Estudar por meio da análise de custo de ciclo de vida (LCCA) e da análise de ciclo de vida (ACV) a viabilidade do uso destes aditivos diante da proposta de otimização de CV no cimento.

REFERÊNCIAS

- _____. **BS EN 934 – 2:** Admixtures for concrete, mortar and grout part 2: concrete admixtures- definitions, requirements, conformity, marking and labelling, London, 2009.
- _____. **C563-18a:** Standard guide for approximation of optimum SO₃ in Hydraulic Cement. West Conshohocken, PA., 2018.
- _____. **C1679-08:** Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohocken, PA, 2014.
- _____. **ISO 29581-2: Cement — Test methods —Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence,** 2010.
- _____. **NBR 12653:** Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 16372:** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **NBR 16697:** Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **NBR 7214:** Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. **NBR 7215:** Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. **NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.
- AGGOUN, S. *et al.* Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 106–110, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.043>
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA- ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** ed. – Brasília: Aneel, 2008. 236 p.: il.
- AHARI, R. S *et al.* Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 59, p. 26–37, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.009>
- AÏTCIN, P. C. ; FLATT, R. J. **Science and technology of concrete admixtures.** [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00150-2>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C618-19**: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. West Conshohocken, PA, 2019.

ANDRADE NETO, J. S. *et al.* Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 279, p. 122428, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428>

ARVANITI, E. C. *et al.* Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures**, [s. l.], v. 48, n. 11, p. 3687–3701, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0431-3>

ASSAAD, J. J.; ISSA, C. A. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 63, p. 1–11, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.006>

AVET, F. *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>

BEAUDOIN, J.; ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.: s. n.], 2019. p. 157–250. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>

BENTZ, D. P.; FERRARIS, C. F. Rheology and setting of high volume fly ash mixtures. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 265–270, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.01.008>

BERODIER, E. Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration. **PhD Thesis**, [s. l.], v. 6417, p. 154, 2015. Disponível em: https://infoscience.epfl.ch/record/204690/files/EPFL_TH6417.pdf%5Cnhttp://files/148/EPFL_TH6417.pdf

BHAGATH SINGH, G. V.P.; SUBRAMANIAM, K. V.L. Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 239, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118024>

BICER, A. The effect of fly ash and pine tree resin on thermo-mechanical properties of concretes with expanded clay aggregates. **Case Studies in Construction Materials**, [s. l.], v. 15, n. July, p. 0–9, 2021.

BOST, P. *et al.* Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 113, p. 290–296, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.052>

BROUWER, P. **Theory of XRF**. Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2006.

BROWN, M. T. **Caracterização Petrológica e Química dos Carvões utilizados em Usinas Termelétricas Brasileiras e as Cinzas geradas no processo de Combustão**. 101 f. 2011. [s. l.], 2011.

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

BURUBERRI, L. H. *et al.* Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 286, p. 252–260, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.053>

COSTA, F. L. *et al.* Influência do uso de aditivo acelerador de resistência baseado em nitrato de cálcio no desempenho de argamassas de cimento Portland com adição de cinza volante. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, n. 3, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0538>

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais**. Editor: ISAIA, G. C. 1ª Edição, v. 01. Edit. IBRACON. São Paulo/SP, 2011. p. 261 - 310.

DE AZEVEDO, A. R.G. *et al.* Recycling paper industry effluent sludge for use in mortars: A sustainability perspective. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 192, p. 335–346, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.011>

DITTRICH, S.; *et al.* The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44h—A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 56, p. 129–138, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.013>

DODSON, V. H. *et al.* **US Patent No. 3,210,207**, October 5, 1965.

DODSON, V. H. **Concrete admixtures**. Springer Science & Business Media, 2013.

EL, N. *et al.* Rheology , calorimetry and electrical conductivity related-properties for monitoring the dissolution and precipitation process of cement-fly ash mixtures. **Powder Technology**, [s. l.], v. 411, n. September, p. 117937, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117937>

ENG, C.R.I. Utilization of lime sludge for value added products and productivity enhancement of lime kilns. **National Council for Cement and Building Material New Delhi**, [s. l.], n. March, 2000.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas Cimento, Cinza Volante E Cal Hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2008.

FOELKEL, C. **Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto**. Tese de Doutorado Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, 2008.

GARTNER, E.; MYERS, D.. Influence of tertiary alkanolamines on Portland cement hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 6, p. 1521-1530, 1993.

GESOĞLU, M. *et al.* Strength and transport properties of steam cured and water cured lightweight aggregate concretes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 49, p. 417–424, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.042>

GOBBO, L.d A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**. 273 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2009.

HARALD, J. ; ERIK, N. Technical calcium nitrate as set accelerator for cement at low temperatures. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1766–1774, 1995.

HEINZ, D. *et al.* Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 392–397, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.030>

HUANG, H. *et al.* Sulfate adjustment for cement with triisopropanolamine: Mechanism of early strength enhancement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 182, p. 516–522, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.123>

IBÁ. **Relatório 2019**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>.

IEA; WBCSD. **Technology Roadmap International Energy Agency (IEA) and the World Business Council on Sustainable Development (WBCSD) Cement Sustainability Initiative (CSI)**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.4324/9781315264783-86>.

JIANG, D. *et al.* Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 232, p. 117228, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117228>

JUSTNES, H. Kalcijev nitrat kot mnogo-funkcionalni dodatek betonu (“Calcium Nitrate as Multifunctional Concrete Admixture” in Slovenian). In: **14th Slovenian colloquium on Concrete**, Ljubljana, Slovenia. 2007. p. 21-28.

JUSTNES, H.; NYGUARD, E. C. Accelerator blends for Portland cement. In: **Second international symposium on cement and concrete technology in the 2000s**. Turkey: Istanbul. 2000. p. 433-42.

LAWRENCE, P. *et al.* Mineral admixtures in mortars. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 33, n. 12, p. 1939–1947, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2)

LI, J. *et al.* Influence of industrial solid waste as filling material on mechanical and microstructural characteristics of cementitious backfills. [s. l.], v. 299, n. June, 2021.

LOTTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. **Themogravimetric analysis**. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. [S. l.: s. n.], 2018. p. 178–206.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>

LU, Zichen *et al.* Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 132, n. December 2019, p. 106041, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106041>

LUZ, F. A. B. Da; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005.

MA, B. *et al.* Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of cement-fly ash paste. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 179, p. 89–99, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.117>

MADRID, M. *et al.* Thermal performance of sawdust and lime-mud concrete masonry units. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 169, p. 113–123, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.193>

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 67, p. 286–291, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.009>

MCCARTHY, M. J.; DYER, T. D. **Pozzolanas and pozzolanic materials**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00009-5>

MEAGHER, T. *et al.* Effects of chloride and chloride-free accelerators combined with typical admixtures on the early-age cracking risk of concrete repair slabs. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 94, p. 270–279, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.003>

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedade e Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MEZHOV, A. *et al.* Influence of mechanical activation of fly ash in presence of polynaphthalene sulfonate superplasticizer on rheology and hydration kinetics of cement – fly ash pastes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 210, p. 380–390, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.190>

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**; Tradução: CREMONINI, R.A, Porto Alegre: Bookman, 5ed, p. 888, 2016.

NG, S.; JUSTNES, H. Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 65, p. 41–54, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.005>

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 842–849, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.002>

POURCHET, S. *et al.* Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 989–996, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.019>

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C3A–gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>

RAMACHANDRAN, V. S. **Accelerators**. In: Concrete admixtures handbook (second edition). [S. l.: s. n.], 1996. p. 185–285.

RAMACHANDRAN, V.S. Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 41–54, 1973. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90060-4)

RAMACHANDRAN, V. S. Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 1125–1138, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.5020221102>

REIS, H. M. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. 159 f. 2013. - Universidade Federal de Itajubá, [s. l.], 2013.

RIXOM, R.; MAILVAGANAM, N. **Chemical admixtures**. 3rd edition. London: [s. n.], 1999. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.4324/9780203017241>

SAEDI, A.; JAMSHIDI-ZANJANI, A.; DARBAN, A. K. A review of additives used in the cemented paste tailings: Environmental aspects and application. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 289, n. April, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112501>

SAHU, V. *et al.* Stabilization of fly ash and lime sludge composites: Assessment of its performance as base course material. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 475–485, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.12.010>

SAKAI, E. *et al.* Hydration of fly ash cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1135–1140, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.008>

SANTOS, A. F *et al.* Beneficial use of lime mud from kraft pulp industry for drying and microbiological decontamination of sewage sludge. [s. l.], v. 296, n. July, 2021.

SCHÖLER, A. *et al.* Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 55, p. 374–382, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001>

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 2–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B.. **A Practical Guide to**

Microstructural Analysis of Cementitious Materials. [S. l.]: CRC Press, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/b19074>

SHAH, I. H. *et al.* Cement substitution with secondary materials can reduce annual global CO₂ emissions by up to 1.3 gigatons. **Nature Communications**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 5758, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33289-7>

SHI, Z. *et al.* Effects of triisopropanolamine, sodium chloride and limestone on the compressive strength and hydration of Portland cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 125, p. 210–218, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.030>

SIMÃO, L. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose.** 112 f. 2016. - Dissertação de Mestrado. Universidade do Extremo Sul Catarinense, [s. l.], 2016.

SNELLINGS, R. *et al.* Classification and Milling Increase Fly Ash Pozzolanic Reactivity. **Frontiers in Built Environment**, [s. l.], v. 7, n. April, p. 1–13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fbuil.2021.670996>

SNELSON, D. G.; WILD, S.; O'FARRELL, M Heat of hydration of Portland Cement–Metakaolin–Fly ash (PC–MK–PFA) blends. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 832–840, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.004>

SNIC. **Roadmap tecnológico do cimento.** [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: [https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap Tecnológico do Cimento_Brasil.pdf?dl=0](https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap%20Tecnol%C3%B3gico%20do%20Cimento_Brasil.pdf?dl=0).

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** 2nd ed., London: Thomas Telford, 1997.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2019.** Washington, 2019.

TENG, Y. *et al.* Effect of triethanolamine on the chloride binding capacity of cement paste with a high volume of fly ash. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 315, p. 125612, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125612>

VASHISTHA, P. *et al.* Valorization of paper mill lime sludge via application in building construction materials: A review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 211, p. 371–382, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.085>

WANG, J. *et al.* Hydration and mechanical properties of cement-marble powder system incorporating triisopropanolamine. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 266, p. 121068, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121068>

XU, Z. *et al.* Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 141, p. 296–306, 2017a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.010>

YAN-RONG, Z. *et al.* Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 87, p. 64–76,

2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.009>

YUAN, Q. *et al.* Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 160, p. 117–126, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.050>

ZHANG, F.; BAI, Y.; CAI, Y.. Early strength and microstructure of Portland cement mixed with calcium bromide at 5 °C. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 271, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121508>

ZHANG, Y. *et al.* A further understanding on the strength development of cement pastes in the presence of triisopropanolamine used in CRTS III slab track. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 315, n. November 2021, p. 125743, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125743>

ZHANG, Y. R. *et al.* Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 87, p. 64–76, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.009>

ZOU, F. *et al.* Enhancement of early-age strength of the high content fly ash blended cement paste by sodium sulfate and C–S–H seeds towards a greener binder. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 244, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118566>

ZUNINO, F.; BENTZ, D. P.; CASTRO, J. Reducing setting time of blended cement paste containing high-SO₃ fly ash (HSFA) using chemical/physical accelerators and by fly ash pre-washing. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 90, p. 14–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.03.018>

ZUNINO, F; SCRIVENER, K. Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 266, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121293>

APÊNDICE A - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM ARGAMASSAS

Resistência à compressão - 1 dia				
Amostras	Cimento	Resistência (Mpa)	Média (Mpa)	Desvio Padrão
1	CPV-10CV-REF	19,80	19,00	0,57
2		19,00		
3		18,60		
4		18,60		
1	CPV-15CV-REF	15,00	15,88	0,81
2		15,40		
3		16,70		
4		16,40		
1	CPV-10CV-TEA	20,10	20,48	0,67
2		20,50		
3		21,40		
4		19,90		
1	CPV-15CV-TEA	18,50	18,43	0,38
2		18,80		
3		18,50		
4		17,90		
1	CPV-10CV-TIPA	20,80	20,25	0,58
2		19,70		
3		20,70		
4		19,80		
1	CPV-15CV-TIPA	17,80	17,75	0,54
2		17,00		
3		17,90		
4		18,30		
1	CPV-10CV-COM	18,00	19,28	0,94
2		19,70		
3		19,20		
4		20,20		
1	CPV-15CV-COM	18,10	17,97	0,42
2		17,50		
3		18,30		
4		15,60		

Resistência à compressão - 3 dias				
Amostras	Cimento	Resistência (Mpa)	Média (Mpa)	Desvio Padrão
1	CPIV-30CV-REF	21,50	21,88	0,35
2		22,00		
3		21,70		
4		22,30		
1	CPIV-50CV-REF	14,10	13,85	0,26
2		13,50		
3		13,80		
4		14,00		
1	CPIV-30CV-TEA	21,90	22,03	0,19
2		21,90		
3		22,00		
4		22,30		
1	CPIV-50CV-TEA	15,10	15,30	0,28
2		15,30		
3		15,70		
4		15,10		
1	CPIV-30CV-TIPA	22,90	22,50	0,36
2		22,40		
3		20,00		
4		22,20		
1	CPIV-50CV-TIPA	13,40	14,10	0,75
2		10,20		
3		14,00		
4		14,90		
1	CPIV-30CV-COM	23,10	23,38	0,39
2		23,60		
3		23,00		
4		23,80		
1	CPIV-50CV-COM	14,90	14,75	0,26
2		14,40		
3		14,70		
4		15,00		

Resistência à compressão - 7 dias				
Amostras	Cimento	Resistência (Mpa)	Média (Mpa)	Desvio Padrão
1	CPV-10CV-REF	34,60	35,18	0,67
2		35,80		
3		34,60		
4		35,70		
1	CPV-15CV-REF	33,10	32,30	0,94
2		31,70		
3		33,10		
4		31,30		
1	CPIV-30CV-REF	25,70	26,08	0,33
2		26,10		
3		26,00		
4		26,50		
1	CPIV-50CV-REF	18,00	18,03	0,05
2		18,10		
3		18,00		
4		18,00		
1	CPV-10CV-TEA	33,20	32,88	0,50
2		32,80		
3		33,30		
4		32,20		
1	CPV-15CV-TEA	32,30	32,13	0,61
2		31,50		
3		31,80		
4		32,90		
1	CPIV-30CV-TEA	26,80	26,63	0,35
2		26,20		
3		26,50		
4		27,00		
1	CPIV-50CV-TEA	19,00	19,15	0,17
2		19,40		
3		19,10		
4		19,10		

Resistência à compressão - 7 dias				
1	CPV-10CV-TIPA	33,40	32,55	0,60
2		32,30		
3		32,50		
4		32,00		
1	CPV-15CV-TIPA	32,50	32,68	0,24
2		33,00		
3		32,70		
4		32,50		
1	CPIV-30CV-TIPA	26,90	26,80	0,45
2		26,50		
3		27,40		
4		26,40		
1	CPIV-50CV-TIPA	19,40	18,83	0,51
2		18,70		
3		19,00		
4		18,20		
1	CPV-10CV-COM	34,60	34,05	0,70
2		34,70		
3		33,50		
4		33,40		
1	CPV-15CV-COM	33,60	33,43	0,46
2		32,80		
3		33,90		
4		33,40		
1	CPIV-30CV-COM	26,90	27,33	0,45
2		27,30		
3		27,80		
4		33,40		
1	CPIV-50CV-COM	19,10	19,28	0,24
2		19,30		
3		19,10		
4		19,60		

Resistência à compressão - 28 dias				
Amostras	Cimento	Resistência (Mpa)	Média (Mpa)	Desvio Padrão
1	CPV-10CV-REF	43,20	42,83	0,64
2		42,90		
3		41,90		
4		43,30		
1	CPV-15CV-REF	42,50	43,05	0,68
2		42,50		
3		43,90		
4		43,30		
1	CPIV-30CV-REF	40,80	39,68	1,04
2		38,60		
3		39,00		
4		40,30		
1	CPIV-50CV-REF	29,90	30,20	0,57
2		31,00		
3		29,70		
4		30,20		
1	CPV-10CV-TEA	40,80	41,05	0,82
2		40,00		
3		41,80		
4		41,60		
1	CPV-15CV-TEA	43,00	43,08	0,51
2		42,60		
3		42,90		
4		43,80		
1	CPIV-30CV-TEA	39,90	39,75	0,37
2		39,40		
3		39,50		
4		40,20		
1	CPIV-50CV-TEA	32,80	31,88	0,67
2		31,80		
3		31,70		
4		31,20		

Resistência à compressão - 28 dias				
1	CPV-10CV-TIPA	40,90	40,45	0,47
2		40,80		
3		40,00		
4		40,10		
1	CPV-15CV-TIPA	41,40	41,98	0,45
2		42,00		
3		42,50		
4		42,00		
1	CPIV-30CV-TIPA	39,60	39,10	0,63
2		38,90		
3		39,60		
4		38,30		
1	CPIV-50CV-TIPA	30,80	30,78	0,42
2		31,20		
3		30,20		
4		30,90		
1	CPV-10CV-COM	41,10	41,88	0,96
2		42,60		
3		42,80		
4		41,00		
1	CPV-15CV-COM	43,70	43,53	0,33
2		43,90		
3		43,30		
4		43,20		
1	CPIV-30CV-COM	41,80	41,48	0,36
2		41,00		
3		41,70		
4		41,40		
1	CPIV-50CV-COM	31,80	32,08	0,74
2		32,90		
3		32,40		
4		31,20		